論　文

アルカリ土類金属炭酸塩を触媒とする石炭チャーのCO_2加圧ガス化

（キーワード　加圧触媒ガス化、アルカリ土類金属塩、触媒の化学形態）

—1990. 12. 17受理—

北見工業大学　山田　哲夫、鈴木　　勉、本間　恒行

1. 緒　言

石炭のガス化によるクリーンエネルギーや化学工業原料への転換技術の開発は、エネルギー資源の多様化・分散化をはかる一環として重要な課題である。石炭のガス化反応は低温ではその速度が極めて小さいので、加圧下でのガス化や種々の金属化合物を用いてこの反応を効果的に進行させるための研究が行なわれている[1)2)]。触媒を用いる加圧ガス化は反応速度の増大や高転化率の達成のほか、反応温度の低下にともなう高発熱量ガスの製造、熱効率の向上、反応装置材料選択の容易さなど多くの利点を有することから、次世代のガス化プロセスの一つとして期待されている。しかし、これまでの加圧触媒ガス化の研究では、触媒活性の比較や生成ガス組成の変化を調べたものが若干報告されているにすぎない[3)7)]。

筆者らは、高圧下で使用可能な熱天秤、流通系反応装置、昇温X線回折を用いていくつかの金属化合物を触媒とするCO_2加圧下のガス化反応を行ない、それらの化合物の触媒効果の比較やガス化活性を支配する因子について検討している[8)9)]。この中でアルカリ土類金属塩は炭素質のガス化反応を促進すること、$CaCO_3$を触媒とする昇温ガス化において反応速度の低下する温度がCO_2圧により異なるという特異な挙動を示すこと、高圧CO_2下でのみ$MgCO_3$の触媒効果が認められること、などを見い出し先に報告した[9)12)]。この結果は触媒の化学形態がCO_2圧に依存して変化し、それにともなって触媒活性も変化することを示唆している。他方、常圧ガス化におけるアルカリ土類金属塩の触媒効果は灰分の多い石炭に対して極めて低い。この原因の一つは石炭中の鉱物質による触媒の不活性化である[10)]。しかし、CO_2加圧ガス化では高温域まで存在するアルカリ土類金属炭酸塩は石炭中の鉱物質と反応し難いと考えられる。このことはアルカリ土類金属の炭酸塩とSiO_2やAl_2O_3との反応によるケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の生成がその酸化物に比べて起こり難いという熱力学的考察からも推定されている[13)]。したがって、CO_2加圧ガス化ではシリカ、アルミナ成分の多い石炭に対してもアルカリ土類金属塩の高い触媒効果が期待できる。そこで本研究では、加圧触媒ガス化反応の基礎資料を得る一環として、アルカリ土類金属塩を触媒とする石炭チャーのCO_2ガス化を行ない、この反応に対する炭種依存性や圧力効果を明かにするとともに、ガス化温度域での触媒の化学形態や触媒と石炭中の鉱物質との反応性を調べ、ガス化活性との関連を検討した。

2. 実　験

2.1 試　料

実験に用いた石炭は、炭素および灰分含有率の異なるYallourn、太平洋－釧路、Grose Valley、Datung Yungangの4種類である。Table 1にはこれらの石炭の元素分析値および灰の分析値を示す。灰の化学分析はJIS M 8855により行なった。表中には灰主成分を酸化物として表し、その合計は90％以上である。石炭はN_2中、1000℃まで加熱し、得られた炭化物（チャーと略す）を200mesh以下に粉砕してガス化実験に供した。以下、石炭はTable 1の略号で表示する。

触媒にはMg、Ca、SrおよびBaの炭酸塩を用いた。石炭チャーへの触媒添加は、モルターグラインダー（三田村RMO）を用いて機械的に混合する方法で行なった。このときの触媒濃度は石炭チャー中の炭素分

工学部　北見市公園町165

Table 1 Analysis of coals and ashes

Coal	Code	Ultimate analysis(wt%,[1])					Ash analysis
		C	H	N	O_{diff}	wt%[2]	Major constituent
Yallourn	(YL)	66.4	4.7	0.6	28.3	1.0	$\gamma-Fe_2O_3$, MgO, CaO, Na_2O
Taiheiyo-kushiro	(TK)	77.0	6.3	1.5	15.2	11.5	SiO_2, Al_2O_3, CaO
Grose Valley	(GV)	81.7	5.1	1.4	11.8	17.2	SiO_2, Al_2O_3
Datung Yungang	(DY)	82.7	5.0	0.9	11.4	2.3	SiO_2, CaO, $\alpha-Fe_2O_3$

1) Dry ash free basis 2) Dry basis

に対して0.5atomic%とした。

2.2 ガス化反応

ガス化反応は高圧熱天秤（島津RT-1HP）を用いて行なった。実験は無担持チャーまたはアルカリ土類金属炭酸塩を担持した石炭チャー200mgを用い、所定量のCO_2を流しながら5℃/minの昇温速度で室温から1000℃まで加熱する方法で行なった。このときのガス化圧力およびCO_2流量は、それぞれ1 atm（250mℓ/min、標準状態の流量、以下同じ）、5 atm（500mℓ/min）、25atm（1000mℓ/min）である。

2.3 触媒の化学形態

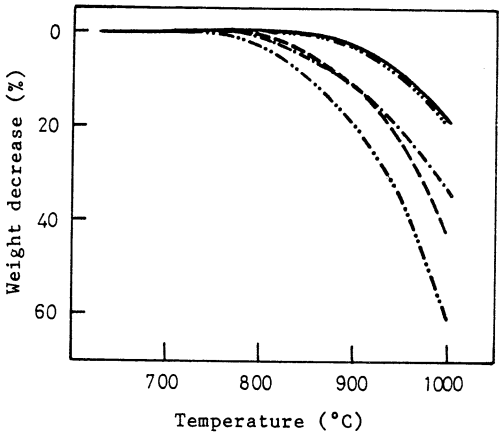
石炭中の鉱物質とアルカリ土類金属塩との相互作用を検討するため、ガス化温度域における触媒の化学形態および鉱物質と触媒との反応生成物はX線回折（XRD、理学電機2035）により調べた。XRD測定試料は、無触媒およびアルカリ土類金属塩担持炭を高圧熱天秤により1,5,25atmのCO_2圧力下で900℃までガス化し、所定の転化率を得るためその温度で一定時間保持した後、室温まで冷却したものを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 アルカリ土類金属炭酸塩の触媒活性

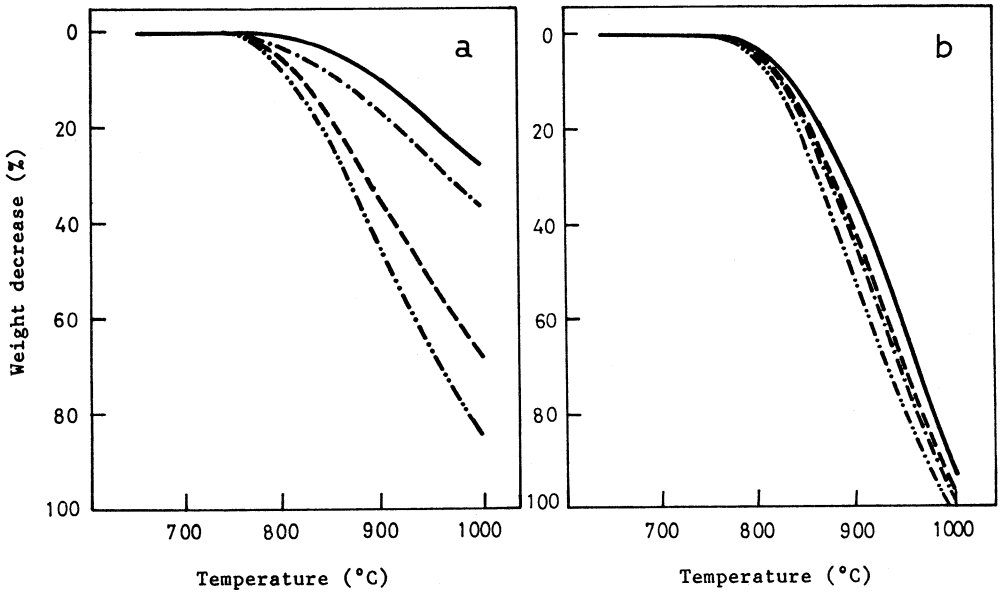
アルカリ土類金属塩の触媒効果を論ずる前に、無触媒ガス化反応の特徴を概略的に述べる。本研究に用いた4種類の石炭チャーのガス化反応性は石炭化度に依存し、炭素含有率の小さい石炭ほど低い温度からガス化が起こり、大きな転化率が得られている。他方、CO_2加圧ガス化では、同一石炭チャーの1 atmの結果と比較して若干低い温度からガス化による重量減少が認められ、転化率も大きく、CO_2加圧下で高いガス化反応性を示している。

Fig. 1は熱天秤によるガス化の一例を示したもので、Mg、Ca、Sr、Baの炭酸塩を担持したGVの熱重量（TG）曲線である。$MgCO_3$を除く他の炭酸塩は、無触媒の場合に比べて、ガス化反応の開始温度を低下するとともに高温域の転化率を増大する。そのときの触媒効果はカチオン種により異なり、ガス化開始温度の低いものほど高温での転化率も大きい傾向を示す。しかし、$CaCO_3$担持炭では$SrCO_3$を用いたときより若干低い温度よりガス化が起きているが、約900℃以上の転化率はむしろ$SrCO_3$に比べて小さくなっている。Fig. 2は$CaCO_3$を担持した4種類の石炭の1および25atmのTG曲線である。$CaCO_3$の触媒効果は炭種やガス化圧力に左右され、1 atmでは石炭種によって転化率が大きく異なるが、25atmのガス化では炭種依存性が明らかに小さくなっている。こうしたアルカリ土類金属塩の触媒効果を比較するためTG曲線から転化率（X）およびガス化反応の開始温度（Ts）を求めてTable 2に示した。なお、無触媒ガス化の転化率は炭種やCO_2圧により異なるので、アルカリ土類金属塩の触媒活性はΔX（X_{900}Cat.-X_{900}None）を用いて評価した。ここで、X_{900}Cat.、X_{900}Noneは触媒担持炭および石炭



—— None ;—··— $MgCO_3$;
—·— $CaCO_3$;--- $SrCO_3$;
—··— $BaCO_3$

Fig. 1 TG curves of Grose Valley coal char mixed with various alkaline earth carbonate at 1 atm of CO_2



—— GV ;—·—·— TK ;--- DY ;—··— YL

Fig. 2　TG curves of various coal chars mixed with $CaCO_3$ in CO_2 at 1 atm (a) and at 25 atm (b)

Table 2　Gasification reactivities of various chars with alkaline earth carbonate

		X_{900}[1] ($Ts^{2)}$)				
		None	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
YL	1 atm	15(810)	17(800)	45(750)	46(760)	56(720)
	5 〃	17(800)	18(790)	48(750)	52(750)	59(720)
	25 〃	25(770)	26(770)	58(750)	61(750)	70(730)
TK	1 atm	11(830)	12(820)	17(760)	18(770)	30(720)
	5 〃	13(790)	14(790)	27(750)	29(760)	37(730)
	25 〃	18(780)	22(770)	44(750)	45(750)	53(730)
GV	1 atm	4(850)	4(850)	10(760)	10(770)	19(730)
	5 〃	6(840)	7(840)	19(750)	20(760)	28(730)
	25 〃	10(830)	11(840)	35(750)	37(750)	45(720)
DY	1 atm	7(850)	8(840)	36(750)	35(760)	50(720)
	5 〃	8(840)	8(840)	38(750)	37(750)	52(730)
	25 〃	11(840)	11(840)	43(740)	42(750)	56(720)

1) Percent of weight decrease up to 900°C

2) Temperature(°C) where the weight decrease reached 1 %

チャー単独の昇温ガス化による900℃までの転化率である。

アルカリ土類金属炭酸塩担持炭のガス化反応は、それぞれ $CaCO_3$ 担持炭：740～760℃、$SrCO_3$ 担持炭：750～770℃、$BaCO_3$ 担持炭：720～730℃から起こり、炭種や CO_2 圧と無関係に同一触媒ではほぼ同じ温度からガス化による重量減少が認められている。こうした挙動は SnO_2 や PbO を触媒とするガス化でも見られ、SnO_2 や PbO から低位酸化物（SnO）あるいは金属（Sn、Pb）へ還元するという触媒の化学形態変化がガ

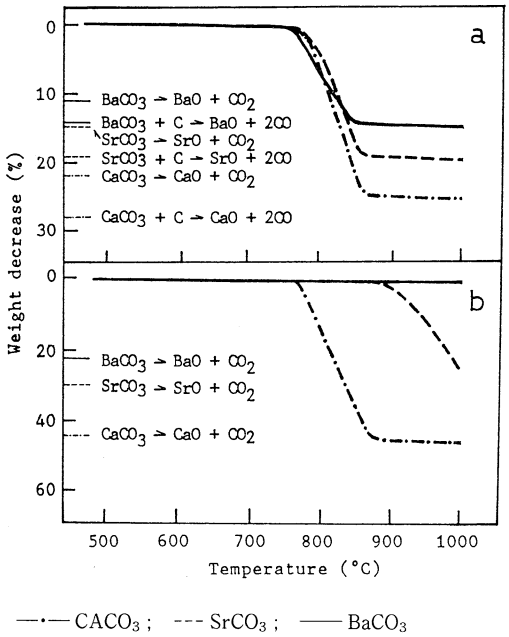


Fig. 3 TG curves in N_2 of DY-MCO_3 (1：1) mixture (a) and alkaline earth carbonate (b). The left horizontal lines indicate the theoretical values of $MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$ and $MCO_3 + C \rightarrow MO + 2CO$

ス化反応開始温度を支配していると推定した[8]。アルカリ土類金属塩の場合、ガス化反応の開始温度が触媒の形態変化とどのように対応しているかを明かにするため、石炭チャーと炭酸塩との混合物の熱重量変化を調べた。その結果をFig. 3に示す。N_2下での重量減少はそれぞれ$CaCO_3$：約740℃、$SrCO_3$：約750℃、$BaCO_3$：約730℃から始まっている（Fig. 3a）。炭酸塩単独の熱分解も同図に示したが、これらの重量減少は$CaCO_3$：740℃、$SrCO_3$：880℃から起こり、$BaCO_3$は1000℃まで加熱しても何ら変化しない（Fig. 3b）。$CaCO_3$を用いたときには重量減少の始まる温度は炭素質の有無にかかわらずほぼ同じであるが、炭素質存在下の$SrCO_3$や$BaCO_3$では単独の熱分解に比べて明かに低い温度から減少が起きている。一方、炭酸塩－炭素質混合物の重量減少率は、この系の単なる炭酸塩の熱分解による酸化物への変化に比べて大きい。この混合物系において、重量減少の認められる温度域で生成するガスは主としてCOであり[11]、また、加熱残渣中には酸化物が存在している[11)12)]。したがって、酸化物の生成は炭酸塩と同時に存在している炭素が関与していると考えられる。この反応は次式で表される[9)~12)]。

$$MCO_3 + C = MO + 2CO \qquad (1)$$

ここでMはCa、Sr、Baである。炭素質存在下の$SrCO_3$または$BaCO_3$の重量減少率はそれぞれ19%、14%となり、(1)式の理論値19.0%（$SrCO_3$）、14.2%（$BaCO_3$）と一致している。なお、炭酸塩と炭素質との等重量混合物中の$SrCO_3$または$BaCO_3$単独の熱分解による酸化物生成の理論値はそれぞれ14.9%、11.2%である。$CaCO_3$の場合にはTG曲線からの減少率は24%であり、$CaCO_3$単独の熱分解（理論値22.0%）より多いが、(1)式の理論値28.0%より少ない。$CaCO_3$の熱分解、熱分解で生成するCO_2による炭素質のガス化、$CaCO_3$と炭素との反応（1式）、などが同時に進行している結果と考えられる。アルカリ土類金属塩の熱分解が炭素質共存下で促進されることは、Ohtsukaら[14]、Ersolmazら[15]、Kyotaniら[16]も認めており、この熱分解は炭素質とアルカリ土類金属塩との良好な接触状態のとき低温で起こる[14)16)]。注目すべきことは、炭素質の共存下で炭酸塩から酸化物へ変化する温度がガス化反応開始温度とほぼ一致していることである。炭酸塩と炭素との反応により酸化物を生成するという触媒の化学形態変化がガス化反応開始温度を規定していると考えられる。他方、触媒と炭素との相互作用は、炭素消耗による炭素質の表面積や細孔構造変化を生じる[1)2)]とともに、炭素のエッジ部や欠陥部分に活性サイトを形成[16)17)]する。こうした炭素基質の物理的・化学的変化もガス化開始温度やガス化反応性に影響しているものと推定される。

アルカリ土類金属塩はガス化反応の開始温度を低下するのみでなく、高温域の転化率を増加するという効果も有する。Fig. 4は$CaCO_3$担持炭を各圧力下でガス化したときのΔXを示したものである。1 atmにおけるTKやGVのΔXはともに6%であり、YLやDYの

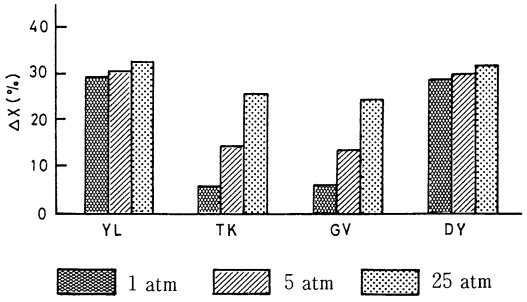


Fig. 4 Pressure dependence of catalytic activity of $CaCO_3$

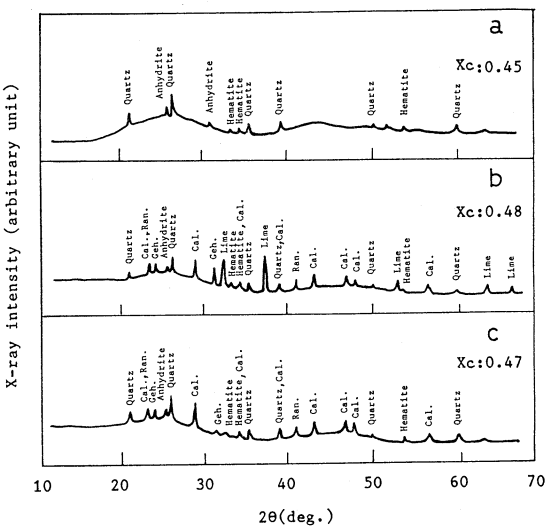
約30％に比べて明らかに小さい。このような ΔX の差を生ずる原因として、石炭チャー中の鉱物質との反応による活性低下[10]が考えられる。Table 1 から明らかなように、TK 炭や GV 炭には灰分が多く含まれていることから、これらの石炭チャーが小さな ΔX を示す原因の一つは、少なくともこのような理由によるものであろう。一方、CO_2、25atm における TK、GV の ΔX は26％、25％となり、これは 1 atm の値より明らかに大きく、また、DY、YL を用いたときの32～33％に比べて若干小さいだけである。このように、CO_2 加圧ガス化ではいずれの石炭チャーに対してもアルカリ土類金属塩の高い触媒効果が認められるとともに、炭種間の ΔX の差も 1 atm の場合より明らかに小さくなっている。この結果は、他の石炭や石炭液化残渣または重質油など低品位の炭素質物質に加圧ガス化の対称を拡大したときにも高効率でガスに転換し得る可能性を示す。$CaCO_3$ と同様のガス化挙動が $SrCO_3$ や $BaCO_3$ を用いた場合にも認められ、それらの触媒効果は $CaCO_3$ より高く、なかでも $BaCO_3$ が最も高い活性を示している。しかし、$MgCO_3$ は CO_2 加圧ガス化でも ΔX が若干増大する程度であり、その触媒効果は他の炭酸塩に比べて明かに小さなものである。

このように、$MgCO_3$ を除く他のアルカリ土類金属炭酸塩は、いずれの石炭チャーに対しても CO_2 加圧ガス化で高い触媒活性を示すとともに、その効果に対する炭種依存性も極めて小さくなる。触媒の化学形態および石炭中の鉱物質と触媒との反応が CO_2 圧に依存して変化し、CO_2 加圧下では鉱物質による触媒の妨害作用が小さくなっていることを示唆する。

3.2　ガス化過程における触媒の化学形態

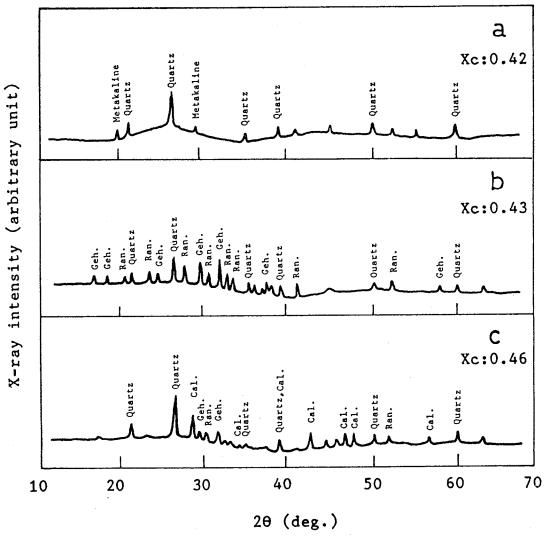
アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属やその塩などは石炭中の鉱物質との反応[10)18)～27)]、熱分解生成物に被毒され[28)～31)]触媒活性を失うことがある。ここではガス化温度域でのアルカリ土類金属塩の化学形態や石炭中の鉱物質と触媒との反応生成物を XRD により調べ、触媒活性との関連を明らかにしようとした。

Fig. 5、Fig. 6 は $CaCO_3$ を担持した DY または GV を 1 および25atm 下で900℃までガス化した残渣の XRD



Cal., Calcite ($CaCO_3$);
Lime, (CaO);
Ran., Rankinite ($Ca_3Si_2O_7$);
Geh., Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$);
Quartz, (SiO_2);
Anhydrite, ($CaSO_4$); Hematite (α-Fe_2O_3)
Xc, Char conversion
a, without catalyst (1 atm);
b, $CaCO_3$ loaded (1 atm);
c, $CaCO_3$ loaded (25 atm)

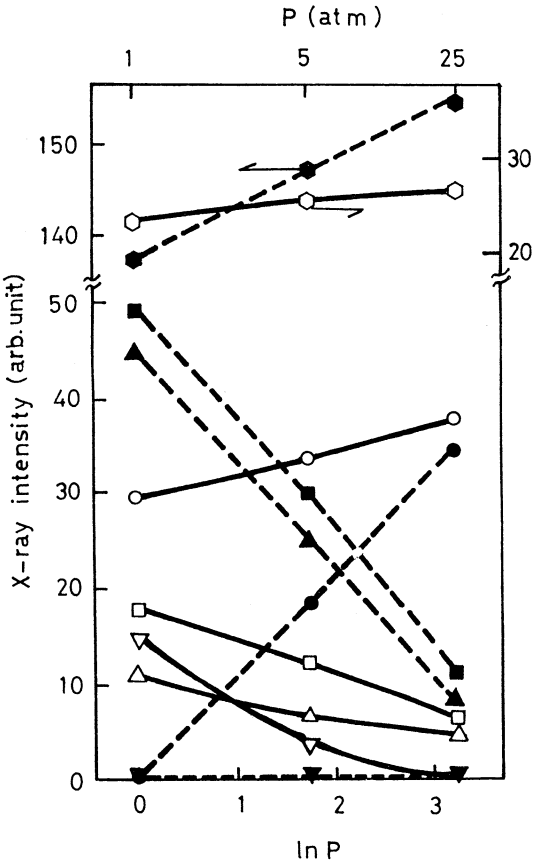
Fig. 5　XRD patterns of gasification residue of DY



Cal., Calcite ($CaCO_3$);
Ran., Rankinite ($Ca_3Si_2O_7$);
Geh., Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$);
Quartz, (SiO_2);
Metakaoline ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
Xc, Char conversion
a, without catalyst (1 atm);
b, $CaCO_3$ loaded (1 atm);
c, $CaCO_3$ loaded (25 atm)

Fig. 6　XRD patterns of gasification residue of GV

パターンであり、無触媒の結果（1 atm、900℃）も併せて示す。$CaCO_3$ および石炭中の鉱物質と $CaCO_3$ との反応生成物の回折線強度は炭種やガス化圧力により異なる。DYの場合、無触媒ガス化残渣中には Quartz（SiO_2）と弱い強度の Anhydrite（$CaSO_4$）、Hematite（α-Fe_2O_3）が認められる。$CaCO_3$ を担持した1 atm のガス化残渣では、Calcite($CaCO_3$)や Lime(CaO)のほか Rankinite($Ca_3Si_2O_7$)や Gehlenite($Ca_2Al_2SiO_7$)の小さなピークも存在する。これに対して、25atm では Calcite が増大し、Rankinite や Gehlenite が減少するとともに Lime ピークが消失する。なお、無触媒ガス化残渣中に存在する Quartz、Hematite、Anhydrite のうち、Quartz 強度が $CaCO_3$ 担持炭で若干減少するが、



Open symbol, $CaCO_3$-DY ; Closed symbol, $CaCO_3$-GV
○●, $CaCO_3$; ▽▼, CaO ; □■, $Ca_2Al_2SiO_7$;
△▲, $Ca_3Si_2O_7$; ⬡ ⬢, SiO_2

Fig. 7 Pressure dependence of X-ray diffraction intensity of calcium compounds and quartz in gasification residues

Hematite や Anhydrite は無触媒と $CaCO_3$ 担持炭との明確な強度変化は見られなかった。一方、GV の場合、無触媒ガス化残渣中には Quartz と Metakaoline（Al_2O_3・$2SiO_2$）ピークが存在している。$CaCO_3$ 担持炭の1 atm ガス化残渣中には主として Rankinite、Gehlenite、Quartz が認められ、これらのピーク強度は DY に比べ明らかに大きい。また、Calcite や Lime ピークは見当らなかった。25atm ガス化では Rankinite や Gehlenite が減少し、1 atm で認められない Calcite のピークが出現した。Rankinite や Gehlenite は高温石炭灰中に存在する例も報告されているが[18)~20)22)]、本研究では $CaCO_3$ 担持加熱炭でこれらの化合物が確認されていることから、Rankinite や Gehlenite の生成はアルカリ土類金属塩と石炭中の SiO_2 や Al_2O_3 との反応によるものと考えられる。実際、$CaCO_3$ を担持した GV や DY では Quartz が減少しているとともに GV 中の Metakaoline も消失している。なお、$CaCO_3$を担持した TK のガス化残渣中には Anorthite($CaAl_2Si_2O_8$)ピークが存在することを除いて、GV を用いたときとほぼ同じであった。しかし、$CaCO_3$ を担持した YL では Rankinite や Gehlenite のピークは観測されなかった。YL でも他のチャーと同様の反応が起きているが、YL 炭は灰分量が少なくかつその中の SiO_2 と Al_2O_3 含有率が低いので、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の生成も少なく XRD 測定で確認されないのであろう。

Fig. 7 は $CaCO_3$ 担持炭を CO_2 の各圧力下でガス化した残渣中の $CaCO_3$ 触媒および鉱物質と触媒との反応生成物の強度変化を示したものである。この図から次のような2つの特徴的な結果が得られた。第一は、CO_2 加圧ガス化残渣中の Calcite 強度が増大していることである。DY を用いたとき、Calcite の強度変化はそれほど顕著に現れないが、GV では1 atm で Calcite ピークが全く認められないのに対して、25atm では DY とほぼ同じ強度まで増大している。他方、DY 中の Lime は Calcite の強度変化に対応して CO_2 加圧下で減少している。しかし、GV ではいずれのガス化残渣中にも Lime は確認されなかった。こうした Calcite や Lime の強度変化は、それらの化合物の安定領域が CO_2 圧に依存して変化するとともに、鉱物質とアルカリ土類金属塩との反応も係わっていることを示唆する。このことは第二の特徴に現れている。すなわち、アルカリ土類金属塩と石炭中の鉱物質との反応生成物の強度はガス化圧力により異なり、CO_2 加圧残渣中の Rankinite や Gehlenite が減少していることである。Rankinite や Gehlenite 強度変化は灰分の多い GV 炭を用いたとき顕

著に現われている。また、Quartz はCO_2圧の高いガス化残渣で増大する。CO_2加圧下ではアルカリ土類金属塩と石炭中の鉱物質、主としてSiO_2やAl_2O_3との反応による Rankinite や Gehlenite の生成が起こり難いことを示している。CO_2加圧ガス化においてアルカリ土類金属塩が高い触媒活性を示す理由の一つであろう。$SrCO_3$や$BaCO_3$担持炭の触媒挙動は$CaCO_3$を用いた場合と同様の結果であった。

このようにアルカリ土類金属塩の化学形態や鉱物質と触媒との反応生成物はCO_2圧に依存して変化し、CO_2加圧下ではケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の生成が抑制され、ガス化反応を促進する炭酸塩が多く存在する。このことがCO_2加圧ガス化においてアルカリ土類金属塩が高い触媒活性を示し、その効果に対する炭種依存性が小さくなることに関係している。

4. 結　論

炭素質の加圧触媒ガス化に関する基礎研究の一環として、アルカリ土類金属塩を触媒とする石炭チャーのCO_2ガス化を行ない、この反応に対するガス化圧力や炭種依存性を明かにするとともに、その活性を支配する因子について検討した。

CO_2加圧ガス化において、アルカリ土類金属塩はいずれの石炭チャーに対しても比較的高い触媒活性を示すとともに、その効果に対する炭種依存性も小さくなる。アルカリ土類金属塩触媒の化学形態および触媒と鉱物質との反応性はCO_2圧に依存して変化し、CO_2加圧下では触媒と鉱物質との反応が抑制され、ガス化反応を促進する活性種が多く存在するため高い触媒活性を示す。これまで触媒活性と化学形態との関連については常圧下で論議されているのみであるが、ここでは両者の関係、さらには触媒と鉱物質との反応性がCO_2圧力に強く依存していることを明かにした。

アルカリ土類金属塩の低活性が石炭中の鉱物質に起因するとすれば、それらの鉱物質を除去することにより触媒活性の増加が期待できる。酸処理による鉱物質の除去は複雑な操作、大量処理の困難、処理炭中に残存する微量の酸による装置の腐食や環境汚染などの問題を含んでいるが、石炭含有鉱物質の触媒作用や触媒の活性変化および触媒と鉱物質との相互作用を論議するうえで興味深い。このことについては機会を改めて報告する予定である。

文　献

1) Walker, P.L.Jr., Shelef, M. and Anderson,R.A., *Chem. Phys. Carbon*, **4**, 287 (1968)
2) McKee, D.W., *Chem. Phys. Carbon*, **16**, 1 (1981)
3) Haynes, W.P., Gasior, S.J. and Forney, A.J., *Adv. Chem. Ser.* **131**, 179 (1974)
4) Nahas, N.C., *Fuel*, **62**, 239 (1983)
5) Huttinger, K.J. and Schleicher, P., *Fuel*, **60**, 1005 (1981)
6) Haga, T. and Nishiyama, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 202 (1987)
7) 宝田恭之、大塚康夫、富田彰、燃協誌、**67**, 683 (1988)
8) 山田哲夫、下晴吉、鈴木勉、本間恒行、燃協誌、**63**, 321 (1984)
9) 山田哲夫、本間恒行、鈴木勉、燃協誌、**63**, 1031 (1984)
10) 山田哲夫、朝倉正、高橋敦、鈴木勉、本間恒行、燃協誌、**67**, 153 (1988)
11) 山田哲夫、本間恒行、鈴木勉、燃協誌、**62**, 974 (1983)
12) 山田哲夫、本間恒行、燃協誌、**58**, 11 (1979)
13) CRC Handbook of Chemistry and Physics, **63**, D-52 (1982)
14) Ohtsuka, Y. and Tomita, A., *Fuel*, **65**, 1653 (1986)
15) Ersalmaz, C. and Falconer, J.L., *Fuel*, **65**, 400 (1986)
16) Kyotani, T., Zhang, Z, -G., Hayashi, S. and Tomita, A., *Energy and Fuels*, **2**, 136 (1988)
17) Casanova, R., Cabrera, A.L., Heinemann, H. and Somorjai, G.A., *Fuel*, **62**, 1138 (1983)
18) Mitchell, R.S. and Gluskoter, H.J., *Fuel* **55**, 90 (1976)
19) O'Gorman, J.V. and Walker P.L.Jr., *Fuel*, **52**, 71 (1973)
20) Nankervis, J.C. and Furlong, R.B., *Fuel*, **59**, 425 (1980)
21) 横山慎一、奥谷猛、長谷川義久、吉田諒一、石井忠雄、燃協誌、**59**, 250 (1980)
22) 平戸瑞穂、二宮善彦、佐藤玲、燃協誌、**65**, 670 (1986)
23) Otto, K., Bartosiewicz, L. and Shelef, M., *Fuel*, **58**, 565 (1979)
24) Kuhn, L. and Plogmann, H., *Fuel*, **62**, 205 (1983)
25) Leonhardt, P., Sulimma, A., Heek, K.H. and Juntgen, H., *Fuel*, **62**, 200 (1983)
26) 宝田恭之、大塚康夫、富田彰、玉井康勝、燃協誌、**62**, 414 (1983)

27）尾崎純一、芳賀哲也、西山誼行、燃協誌、**65**, 187（1986）
28）Willson, W.G., Sealock, L.J., Hoodmaker, F.C., Hoffmann, R.W., Stinson, D.L. and Cox, J.L., *Adv. Chem. Ser.*, **131**, 203（1974）
29）Cox, J.L., Sealock, L.J. and Hoodmaker, F.C., *Energy Source*, **2**, 83（1975）
30）Tomita, A., Ohtsuka, Y. and Tamai, Y., *Fuel*, **62**, 150（1983）
31）Tomita, A., Kimura, A., Ohtsuka, Y. and Tamai, Y., *Carbon*, **21**, 225（1983）

Pressurized CO_2-Gasification of Coal Chars Loaded with Alkaline Earth Carbonates

Tetsuo YAMADA, Tsutomu SUZUKI and Tsuneyuki HOMMA

(Kitami Institute of Technology)

SYNOPSIS：—In order to obtain fundamental information on pressurized catalytic gasification of carbonaceous materials, four coal chars loaded with alkaline earth carbonates were gasified in a thermobalance at 1, 5 and 25 atm of CO_2. The measured catalytic activity of the additives was discussed in terms of their chemical states and reactions of them with mineral matters in the coal chars under the gasification conditions checked by X-ray diffraction.

All the carbonates except magnesium salt raised the gasification reactivity of the coal chars remarkably, and the catalytic activity at high pressures was almost independent of the coal char species. However, under 1 atm of CO_2, the catalytic activities were very small with chars of high ash content. This dependence of the catalytic activity on pressure of CO_2 is explained by the results from X-ray diffraction, i.e., alkaline earth carbonates become stable under higher pressure of CO_2 but under 1 atm they reacted with silica and alumina components to form silicates and aluminosilicates, and lose the catalytic activity.

Key Words

Pressurerized catalytic gasification, Alkaline earth salt, Chemical form of catalyst.

「統計の日」によせて

通商産業省

我が国経済は、昭和61年末以降景気拡大を続けており、多角化・ソフト化、国際化等質的にも大きく変化しております。このような中で、経済政策の策定や企業経営のよりどころとなる正確な統計情報の重要性は、従来にも増して高まっております。

このような統計の重要性にかんがみ、我が国の生産統計調査の始まりとされる府県物産表調査が全国にわたって実施された日にちなんで、政府は10月18日を「統計の日」と定め、昭和48年以来、毎年この日を中心として、統計功労者の表彰、講演会・展示会の開催等、統計知識の普及・啓蒙のための諸行事を実施しております。通商産業省においても、この時期に調査票提出促進運動を行い、我が国の統計の一層の整備に努めてまいりました。

現在、通商産業省では、「商工業の国勢調査」とも呼ばれる商業・工業の両センサス調査をはじめとして、商工鉱業にわたる各種の動態統計調査、特定サービス産業実態統計調査、石油等消費統計調査などの各種統計調査を行い一次統計を作成するとともに、鉱工業生産指数、第3次産業活動指数等の指数や各種産業連関表の作成・公表を行っております。これらの通商産業統計は、最も信頼される経済統計として広く各方面に利用されております。

今後ますます増大する統計需要に応えるため、通商産業省としても、さらに調査内容の整備・充実、調査結果の早期公表、統計解析の充実等に尽力する所存でおります。しかし、何よりも重要なことは、皆様の御報告の一つ一つが正確な統計の基礎となるということであり、そのためには皆様の統計調査に対する御協力が不可欠であるという点です。なお、皆様から御提出いただいた調査票については、統計法上厳重な秘密保護が図られております。

以上の点を御理解いただいた上、通商産業省の実施している各種統計調査に対し、今後とも一層の御協力を賜りますようお願い申し上げます。