特 集

C1化学技術

石炭からの合成ガスの製造

Synthesis Gas Production by Coal Gasification

平 戸 瑞 穂 Mituho Hirato

1. 緒 言

石油と石炭は共に地球上に最も豊富に存在する炭素 資源であり、特に石炭は価格が安いので、人類は好む と好まざるにかかわらず将来は石炭を使用せざるを得 なくなるであろう、と予想される。

石炭を炭素源として合成ガスを製造しようとする場合,目的とする化学製品によって考え方が大幅に変ってくる。石炭処理プラントにおけるコストダウンの最善の方法は、スケールメリットを追究することである。例えば石炭から経済的にメタノールを製造する場合には、最低処理能力10,000 t/d·coal(メタノール換算約7,000t/d)が必要であり、これは現在のわが国の化学工業の範ちゅうをこえた規模になってしまう。

従って石炭からの合成ガスを原料とした C_1 化学工業等は,燃料用のメタノール,Fischer-Tropsch反応による石炭の間接液化等,大量生産を前提とするエネルギー合成工業と併設し,原料コストの低減を計るよう考慮することが必要である.

2. 石炭から合成ガスを製造する条件

石炭は大古の植物群が地中に埋もれて炭化し生成したもので、C、H、O、N、S、等を主成分とする不規則な分子構造の天然高分子である。石炭の特長はC量に対してHが少ない反面Oが多いこと。灰分として5~25%の無機物が含まれていること、等である。石炭は多環芳香族のクラスターユニットと、それらを結ぶブリッジユニットよりなっているが、合成ガスを対象としたガス化では、熱分解により側鎖や架橋構造の分子結合を切断するのみでなく、クラスターユニット内の芳香環中の個々のCにもO2、水蒸気、CO2等を反応させて、石炭自体を完全にガス化している。

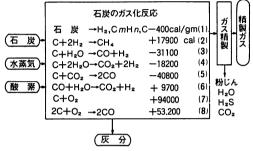


図-1 石炭ガス化反応式

石炭のガス化反応式を列記すると図1のようになる. ガス化炉内ではこれらの反応が逐次的,あるいは併発 的に進み,石炭の大部分はガス化されるが,一部はチャーとなり,灰分と共に炉外に抜出される.

(1)式は石炭ガス化の基本となる乾留反応である。石炭は350℃以上に加熱されると乾留されて H_2 , CO, C H_4 その他タール等の炭化水素,及びチャーとなるが,高温ガス化ではすべての炭化水素,チャーは(2)式以下に示す反応式に従って再度反応し,最終的にはCO, H_2 の合成ガスになる。(7)~(8)式はこれらの反応熱を供給するための燃焼反応である。

1,000℃以上の高温になると、石炭のガス化は(3)式の 生成チャーの水性ガス化反応が律速になるが、(3)式の 反応速度は1,000℃をこえると非常に速くなり、瞬時に 平衡状態に到達して一定組成のガスを生成する。

図2は1, 20, 100barの圧力下における $C-H_2O$ 系の反応速度と、その状態における平衡ガス組成との関係を示したものである 11 . 1 barの場合900 $^{\circ}$ C以上、20 barの場合1,100 $^{\circ}$ C以上、100 barの場合1,300 $^{\circ}$ C以上になると、ガス中に存在した水蒸気は瞬時に反応しつくされて消滅し、ガス組成はCOと H_2 のみとなって、それ以上温度を上げてもガス組成は変化せず、飽和してしまう。

図-3はこの飽和状態に達したガス化温度を圧力の関数として示したもので、両者の関係を示すこの直線上

^{*}東京農工大学工学部資源応用化学科教授

^{*〒184} 東京都小金井市中町2の24の16

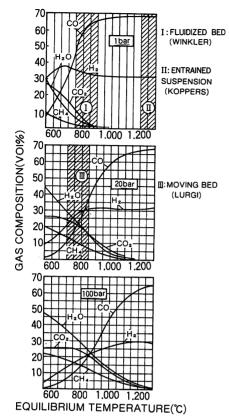


図-2 反応温度と平衡ガス組成

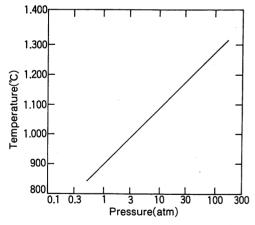


図-3 ガス化炉圧力と最適ガス化反応温度

の温度が、各圧力に対する最適ガス化反応温度になる。

3. 高温化に伴う石炭ガス化の問題点2)

合成ガスの製造を対象とした石炭の高温ガス化を行う場合,反応上からは図-3に示した最適反応温度でガス化させることが望ましい。しかしガス化炉を連続運転する操作温度は石炭中の灰分の融点によって決めら

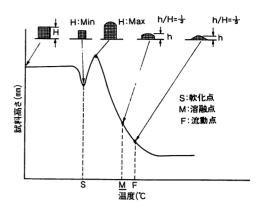


図-4 高温顕微鏡による石炭灰の高温挙動観察

れる。例えば流動層炉のように灰分を固体で抜出す Dry ash 方式のガス化炉では、炉内のクリンカー生成 を防ぐため灰分の軟化点以下で運転する必要があり、 噴流層炉のように灰分を溶融状態で抜出すWet ash方 式のガス化炉では、スラッグの流れを円滑にするため に流動点以上での高温操業が必要になる。

このようにガス化炉の操作温度は灰分の融点に左右されるので、任意に設定することはできないが、しかし高温ガス化では二つの温度、即ち最適ガス化反応温度とガス化炉操作温度とが一致したときに最高の効率が得られる。従ってガス化炉の運転に当っては、この二つの温度をできるだけ接近させて稼動させることが必要であり、このためにはガス化炉操作温度を調整し、最適ガス化反応温度に近づけなければならない。合成ガス製造の高温ガス化炉最大の問題点はここにあるものと考える。

4. 石炭中の灰分と融点制御2)

石炭中の灰分は SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO 等を主とする各種無機成分の混合物であるので一定の融点をもたず、図-4に示すように標準灰分試料の加熱過程における変形から、軟化点、溶融点、流動点等を定義している。従って溶融状態にあるスラッグといえども、低温(液相温度以下)では固液入り混った一種のスラリー状態で存在しているのが普通で、その粘度も複雑な挙動を示している。

一方,軟化点では灰分は局部的に溶融しているため 粘着し易く,粒子同志がアグロメレーションして粗粒 を生成する。

灰分の溶融点は酸性率により傾向づけられ³¹, 酸性率が 1 前後であれば溶融点は1,200℃前後と低く,5 以上であれば1,350℃以上の高温になると報告されている.

このように灰分の融点は組成によりほぼ決められるので、ガス化炉の操作温度は炭種によりおのずと決り、そのままでは最適ガス化反応温度と一致させることはできないため、大幅なガス化炉の効率向上は望めない。しかし灰分の融点が含有成分により変ることに注目すれば、灰分に少量のフラックスを添加することにより融点を調整することも可能なはずで、これができれば石炭の融点が最適ガス化反応温度と離れていてもある程度近づけることが可能となり、ガス化炉の効率向上が期待できる。

添加するフラックスとしてどのような物質を選定すべきかについては、この分野の研究が未だ緒についたばかりなので適当な成分を指摘できないが、入手し易さ及び経済性の点より CaO, Fe_2O_3 に注目し、その効果について検討してみる。

灰分の融点を上げる成分は酸性率の式より SiO_2 , Al_2O_3 等であるが、融点付近の高温度に維持されている灰分中の成分は条件により多種類の共晶体を形成し、融点も変化するという複雑な挙動を示す。そこで SiO_2 - Al_2O_3 - CaO_3 成分系の状態図にホスキン炭の灰分組成(SiO_2 67.8, Al_2O_3 26.4, CaO_5 .8 wt%)を挿入し、その中のCaO成分のみを増量した場合の生成物の融点の変化を調べた 2).

図-5はCaO添加量と3成分系共晶体の融点との関係を示したものである。CaO添加38%までは生成物の融点は下るが、38%をこえてCaOの添加量を増すと融点は急速に上がり始め、80%添加で初期の融点をこえ、

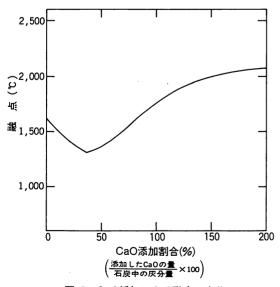


図-5 CaO添加による融点の変化

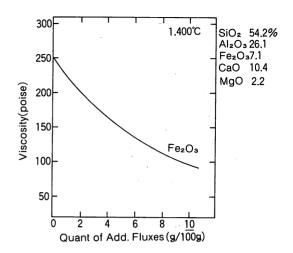


図-6 Fe₂O₃添加によるスラッグ粘度変化の推定

150%の添加では2.000℃をこえる融点上昇がみられる. 従ってガス化に際し炉内に灰分量と同量以上のCaOを 添加すれば、灰分の融点を上げ、ガス化炉操作温度を 引上げることが可能になるはずである.

次に融点を下げる場合について検討する。石炭の融点を下げる必要性のあるのはWet ash方式のガス化炉であり、その場合には触点そのものよりも流動性が問題になるので、ここではフラックスを添加するのみで、溶融スラッグの粘度が下げられるか否かについて考えた。

図-6はSiO₂ 54.2, Al₂O₃ 26.1, Fe₂O₃ 7.1, CaO 10.4, MgO 2.2wt%の組成の灰分に、フラックスとして Fe₂O₃を添加した場合の溶融スラッグの粘度変化を示したものである。スラッグの温度は1,400°C一定としたが、最初250poiseだった粘度はFe₂O₃ 9%の添加で100 poiseと半分以下にまで下がり、流動性は著しく改善される可能性のあることを示している。このことはとりもなおさず溶融スラッグの温度を下げられるので、最適ガス反応温度とガス化炉操作温度を一致させうるか、あるいは近づけ得ることを示唆しており、この方法でガス化炉の効率を向上させることができるものと考えられる。

5. 石炭ガス化炉と炭種の組合せ

世界中には低融点炭から高融点炭まで、ほば均等に 幅広く分布しているが、これらの石炭をガス化する場 合のガス化炉との最適組合せについて考察する²⁾

図-7は使用する石炭灰分の融点とガス化炉との理想的組合せ、及び最適化のための諸対策を示したものである。Dry ash方式のガス化炉では灰分を固体で抜出

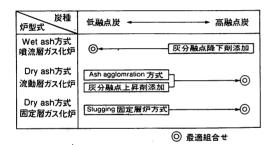


図-7 石炭炭種とガス化炉の理想的組合せ

すので、石炭は軟化点1,300℃ (溶融点1,400℃)以上の高融点炭が望ましい。一方 Wet ash 方式のガス化炉では灰分を液状で抜出すので、石炭は流動点1,400℃(溶融点1,300℃)以下の低融点炭が適している。溶融点1,300~1,400℃の範囲の中融点炭は、工夫次第でいずれの方式のガス化炉でも処理可能であるし、Ash agglomeration方式のガス化炉を使用してもよい。

ガス化炉の効率を最大にするためには、最適ガス化 反応温度とガス化炉操作温度とを一致させる必要があるが、噴流層炉で高融点炭を使用しなければならない 場合には、 Fe_2O_3 等適等なフラックスを添加して灰分 の融点を下げ、炉の操作温度を下げて最適ガス化反応 温度に近づけられれば理想的である。

同様に流動層炉で低融点炭をガス化する場合には、CaO等適当なフラックスの添加により灰分の融点を上げ、炉操作温度を最適ガス化反応温度に近づけるか、あるいは灰分の軟化点までガス化炉操作温度を上げ、灰分を粗粒化して炉外に抜出す Ash agglomeration 方式にすることが望ましい.

固定層炉で低融点炭を処理する場合,最近炉低部にバーナーを付けて酸素を供給し,灰分を溶融化してガス化温度を上げ,炉の効率向上を計ったSlugging・固定層組合せ方式ガス化炉の開発が進められているが¹¹,これは前述の発想と同じであり,有効な方法であると考えられる.

6. 石炭ガス化炉開発の現況4)

石炭は図-1に示した諸反応により、分子量数千の固体高分子から50以下の気体に転換されるが、これらの反応を推進させるガス化炉としては、固定層炉、流動層炉、噴流層炉、及び溶融層炉の4つの基本型式がある。

固定層炉は数十年の実績で信頼性の証明されている Lurgiのガス化炉で代表される¹⁾. 供給された石炭と生 成ガスとは炉内で向流接触するので、エネルギー効率 上からは理想的であるが、生成ガス中にはCO, H_2 以外に CH_4 が存在するため、合成ガスとする場合にはC H_4 除去系が必要である。また固定層であるため 3m以下の粉炭を使用することはできない。

Lurgi 炉はDry ash方式であるため950~1,000℃が ガス化温度の上限になる。そこでLurgi 炉の炉底部に 酸素を吹込み,灰分を溶して炉外に抜出すWet ash方 式の高温ガス化炉の開発が新しく進められている。

流動層炉は1920年代のWinklerのガス化炉を基に発展したもので、1 mm以下の炉内粒子の混合拡散のため層内の温度は均一化され、石炭は灰分の軟化点以下の温度で流動化状態を保たれつつ酸素、水蒸気でガス化される

流動層ガス化炉を高性能化するため、分散板及び酸素供給方法、炉内へのCaO添加等、いくつかの技術改良を行った高温Winklerガス化炉の開発が進められている?

噴流層炉は対向バーナー構造のKoppers・Totzek 炉を基に発展したガス化炉である。200mesh以下の微粉炭を水蒸気,酸素と共にバーナーより噴出させ,ガス化と部分酸化とを同時に行わせる方式で,石炭とガスは炉内で並流接触する。灰分は溶融スラッグで抜出すWet ash方式であるため,最適ガス化反応温度以上の高温で炉の操作をしており,効率は必ずしもよくない。このため,ガス化炉出口の粗ガスの顕熱回収が大きな問題になっている。

溶融層炉は灰分の溶融スラッグに、石炭、水蒸気、酸素を吹きつけてガス化したOtto・RummelのSlag bath 炉から始められたガス化炉であるが、最近溶融鉄を用いた石炭のガス化も行われており、CO, H_2 への高い転化率が得られている 51 .

6.1 Slagging Lurgiガス化炉 6)

Lurgi炉の炉底の回転火格子を除去して代りにノズルを取付け、水蒸気で希釈した酸素を吹込んで、炉底部でチャーの高温ガス化を図ったものである。ガス化炉の構造を図-8に示す。固定層部分はLurgi炉と同じであるが、下部のチャー層には水蒸気との比率1:1 (vol)の酸素が吹きつけられ、灰分の流動点以上の高温でチャーのガス化が行われる。従ってチャーの反応速度はきわめて大きくなり、ガス化炉の石炭処理量を著しく増大させると共に、生成ガス中の CO_2 、 CH_4 を減少させることができる。流動スラッグはスラッグタップより冷却水槽中に落下して、10m以下の粒子に水砕され、系外に抜出される。

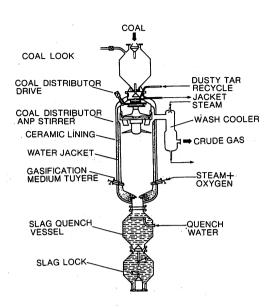


図-8 Slagging Lurgiのガス化炉

表1 Lurgi炉とSlagging Lurgi炉の生成ガス

-				
TYPE OF GASIFIER	DRY BOTTOM GASIFIER			SLAGGING GASIFIER
GASIFICATION AGENT	O ₂ +STEAM	AIR+STEAM	O ₂ +STEAM	O2+STEAM
PRESSURE	25 bar	20 bar	100 bar	25 bar
GAS COMPOSITION(vol%)				
CO ₂	29.7	11.0	28.4	2.5
CO	18.9	20.0	21.7	60.6
H ₂	39.1	20.6	32.3	27.5
CH₄ + C _n H _m	11.3	3.5	16.2	7.6
N₂ +REST	1.0	44.9	1.4	1.5

^{*} EXPECTED VALUES FOR RUHR 100 TESTGASIFIER

Slagging・Lurgiガス化炉は英国Westfieldに直径 1.8m,石炭処理量12~15 t/h,炉内圧力25barのパイロットプラントを建設し、1981年90日間の連続運転を達成して商業化の見通しをたてた、典型的なガス組成の一例を表1に示す、従来のLurgi炉は燃料ガスに適し、Slagging・Lurgi炉は合成ガスの製造に適している。この炉で使う石炭は低灰分の低融点炭が適している。また高温ガス化が行なわれているにもかかわらずガスの顕熱は固定層部で回収されているため、熱効率は高く、酸素原単位、水蒸気原単位は共に小さく抑えられている。

6.2 Ash agglomerationガス化炉8)

米国のWestinghous社と南アのSasol社とは、Westinghouse社が開発してきた加圧流動層ガス化炉を用い、SASOL-II 石炭液化プラントの合成ガス用に1,200 t/d の石炭ガス化実証プラントを建設することになり、現在計画を進めている。このプラントの設計完了は1983年、建設完了1984年度で、その後2年間の試運転を行い、1987年度から商用運転に入る予定である。

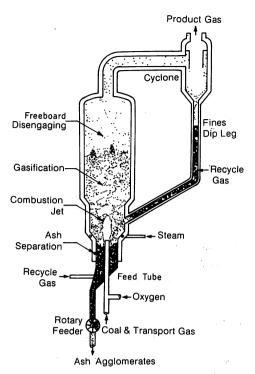


図-9 WestinghouseのAsh agglomeration ガス化炉

Westinghousの流動層ガス化炉は、図-9に示すでときAsh agglomeration方式を採用している。石炭は供給管を通り酸素と共にチャー流動層中に燃焼ジェットとして吹込まれ、ここで1,010 で程度まで加熱され、高温の部分酸化により石炭の乾留とガス化が行われる。更にこの熱は水蒸気で流動化しているチャー流動層全体に拡散され、水蒸気、炭酸ガスとチャーの反応の熱源になる。ガス化炉出口のガス組成はCO, H_2 が主で、他に CO_2 と少量の CH_4 が含まれているが、タールは含まれていない。一方、高温にさらされた灰分は局部的に溶けて湿り状態となり、粒子同志が焼結されて粗粒化し、流動層下部に沈降してチャーと分離され抜出される。

Ash agglomeration方式のガス化炉は、ガス化温度を灰分の軟化点近くまで上げて操作しており、流動層層方式でとり得る最高温度でガス化反応を行わせている。従ってこれ以上の高温ガス化は、高融点炭を使用するか、フラックスを添加して灰分の融点を上げない限り不可能である。

WestinghouseのAsh agglomeration炉を用いた SASOL-II のガス化プラント計画を図-10に示す.表 2 はガス化プラントの運転条件である.

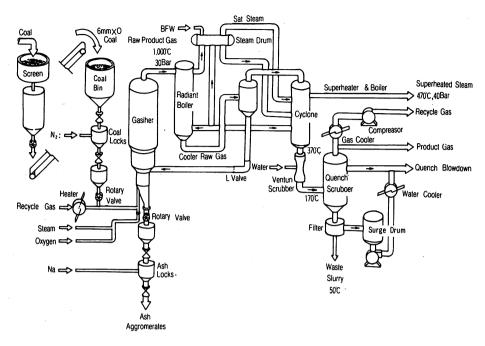


図-10 SASOL-II 用Ash agglomerationガス化プロセス

表 2 SASOL-II Ash agglomerationガス化炉仕様

Stream	'Flow Rate tonne/hr	Temperature °C	Gauge Pressure Bar	Composition %
Coal Feed	47.6	27	0	(WT%)
Carbon				50.2
—Ash				18.2
-Volatiles				22.6
-Moisture				9.0
Oxygen Feed	25.4	150	33	
Steam Feed	22.4	390	37	
Recycle Gas	17.6	96	30	-
Fines Recycle	33.0	704	30	
Ash Removal	9.2	100	0	(WT%)
Ash				85.0
Carbon				15.0
Net Dry ProductGas	65.5	171	27	(VOL%)
-CO				42.8
—H ₂				31.5
CH₄				5.8
-CO ₂				17.4
—Other				2.5
Net Steam Product	19.6	427	40	

6.3 Texacoの噴流層ガス化炉9)

重質油の部分酸化炉を石炭まで適用したガス化炉で石炭は60~70%の水スラリーとし、高圧スラリーポンプを使用して連続供給している。Texacoのガス化プロセスを図-11に示す。縦型円筒型のガス化炉上部に石炭スラリーと酸素を供給するバーナーがあり、これより下部に向って燃焼ジェットが形成されガス化が行われる。ガス化炉を出た溶融灰を含む粗ガスは、真下に取付けられた冷却器で冷され、次の急冷器で直接水冷される。この過程で合成ガスの使用目的により水蒸

気量を調整し、後続のシフトコンバーターでCOとH₂の比率を一定にしている。

粗ガス中の溶融灰分は冷却器下部の水中に吹込まれ 水砕されて炉外に抜出される。

Texacoのガス化炉による各種石炭のガス化性状を表3に示す.炭種が変ってもCO, H₂比率はあまり変化していない。

Texacoのガス化炉は1978年, 西独Ruhrchemie とRuhrkohleによる220 t/dのOxo用ガス化プラントの運転に成功してから注目され,米国のCool Water発電用計画 (1,000 t/d, 1984年完成), Eastmanのメタノール計画 (900 t/d, 1983年完成),日本の宇部興産アンモニア計画 (1,650 t/d, 1984年完成) と建設が続いている。

7. 石炭ガス化プラントの建設状況 10)

石炭のガス化は世界各国で夫々特長のあるガス化炉の開発が進められている一方、先行しているいくつかのガス化炉は数10~数100t/d級のパイロットプラント実験を終り、現在実証あるいは商用プラントの段階に入っている。表4に石炭の間接液化用合成ガス製造の実証プラントの建設状況を示した。エネルギーを対象にしたプラントは非常に大型化されているが、ガス化炉一基当りの容量は不明である。

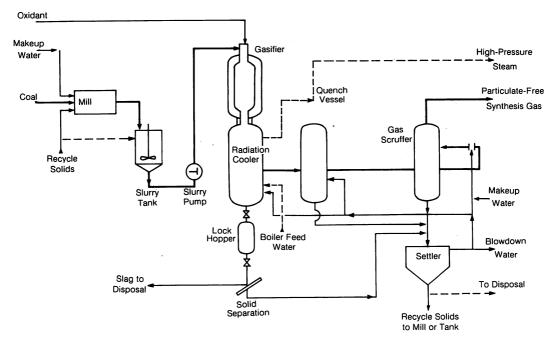


図-11 Texacoの石炭ガス化プロセス (ガス冷却・水冷組合せ型)

表3 Texacoのガス化炉による各種石炭のガス化

Coal Type	Kentucky Na 9	Illinois Na 6	Pittsburgh No. 8	South African	Polish
Feed Rate, Dry Short Tons/Day	1000	1000	1000	1000	1000
Dry Analysis, Wt Pct					
С	67.00	68.70	74.79	65.60	72.15
Н	4.80	4.80	4.96	3.51	4.37
N	1.20	1.10	1.29	1.53	1.27
S	3.90	3.80	3.49	0.87	1.15
O	6.50	9.60	6.10	7.79	5.95
Ash	16.50	12.00	9.37	20.70	15.11
High Heating Value, Btu/Lb	12,400	12,400	13,600	11,200	12,800
Pure Oxygen, Short Tons/Day	920	940	1010	870	980
Water, Lb/Hour	52,500	55,600	68,200	44,900	48,900
Product Composition Mol Pct					
CO	34.33	32.92	31.08	36.534	38.28
H_2	28.34	27.03	27.69	26.01	27.95
CO_2	14.02	15.16	14.97	15.67	13.91
H_2O	21.59	23.23	44.88	20.82	18.94
CH₄	0.16	0.19	0.08	0.02	0.08
N_2+A	0.50	0.46	0.47	0.68	0.53
H_2S+COS	1.06	1.01	0.83	0.27	0.31
H ₂ +CO, MMSCF Per Operating Day	54.6	53.7	58.4	47.7	57.6

STATUS
IN DEGICAL
IN DESIGN
IN DESIGN
IN OPERATION
LS NEARING COMPLETION
IN DESIGN
IDE UNDER CONSTRUCTION
UNDER CONSTRUCTION
,

表 4 石炭の間接液化用合成ガス実証・商用プラント

表5 石炭ガス化実証, 商用プラント

NAME/LOCATION	GASIFIER	FEED	PRODUCT	STATUS	PROJECTED START-UP
COOLWATER / CALIFORNIA	TEXACO	1,000 T/D	KWe	UNDER CONSTRUCTION	'83 —'84
EXXON/HOLLAND	EXXON	100 T/D	SNG	IN DESIGN	'85
GAZ DE FRANCE/FRANCE	LURGI	1,100 T/D	MBG	IN DESIGN	'84 —'85
GREAT PLAINS/N.DAKOTA	LURGI	22,000 T/D	SNG	UNDER CONSTRUCTION	'84 —'85
KILNGAS / ILLINOIS	ALLIS-CHALMERS	600 T/D	LBG	UNDER CONSTRUCTION	'83
KLOECKNER / W.GERMANY	KHD	2,000 T/D	MBG	IN DESIGN	'84 —'85
KOPEX / POLAND	GKT	N/A	MBG	IN DESIGN	'84
MEMPHIS LG&W/TENNESSEE	U-GAS	3,200 T/D	MBG	IN DESIGN	'84 —'85
PETROBRAS / BRAZIL	GKT	2,400 T/D	NH ₃	IN DESIGN	'83
RHEINBRAUM/W.GERMANY	HTW	6,000 T/D	MBG	GROUND BROKEN	'84
RUHRCHEMIE / W.GERMANY	TEXACO	1,400 T/D	MBG/SNG-	PROJECT SHELVED	
SHELL/W.GERMANY	SHELL	2,000 T/D	MBG	IN DESIGN	'85 —'86

表5は現在建設中あるいは計画中の実証プラント, 商用プラントの一覧である。

以上のごとく石炭のガス化も着実に実用化の軌道に乗ってきている。今後はこれらの実証プラントにより 経済性、信頼性、実用性、及び経済上の最適規模等が 十分に確認され、一挙に実用化時代に入って行くもの と思う。

8. 結 言

合成ガスを対象にした石炭のガス化についてその問題点といくつかのガス化炉の現況,及び実証プラントの建設状況等を報告した。

石炭は地球上における最も安い炭素源であるので,技術さえ確立されれば C_1 化学を含めた化学工業用,燃料工業用の合成ガスとして,石油や天然ガスに対し十分競争力をもたせうる可能性があると思う。このためには石炭の採掘輸送を含めた一層の技術開発と共に,石炭を大量処理する総合コンピナートの形成,共通原料としてのメタノールの利用等,現状を大幅に変更することも必要になってこよう。

石炭ガス化の将来に大きく期待したい。

参考文献

- P. F. Rudolph, et al, EPRI WS-79-238, vol. 2, p22-1, (1981)
- 平戸・鈴木・二宮,高温ガス化炉内における灰分の挙動について, 燃協誌,62.679号(1983.11)
- 3)燃料協会編,燃料便覧, p.65,コロナ社(昭49)
- 4) 加藤・小林・村田, Cl化学工業技術集成, p.61,サイエン スフォーラム(昭56)
- K. Yamamoto, et al, Conversion of coal to synthesis gas based on Sumitomo coal gasification process, Conf. of Int. Coal Conv., CSIR 予稿, (1982, 8)
- P. F. Rudolph, et al, Lurgi coal gasification, Achievements and developments, ibid,
- H. Teggers, et al, Actual status of the Rheinbraun High Temperature Winkler gasification process, ibid,
- L. A. Salvador, et al, the joint Westinghouse/Sasol commertial scale fluidized bed coal gasification project, ibid,
- W. B. Crouch, et al, The Texaco coal gasification process, Synthesis gas for chemical feedstocks, ibid,
- J. F. Mullowney, The conversion of coal to liquids, gases and chemicals, First and second generation, ibid,