



褐炭液化反応速度に関する研究

矢内, 俊一

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2002-03-31

(Date of Publication)

2010-01-29

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2537

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002537>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

褐炭液化反応速度に関する研究

平成14年1月

神戸大学大学院自然科学研究科

矢内 俊一

褐炭液化反応速度に関する研究

緒 言	1
第1章 褐炭液化反応器内における流体の物理的挙動	
1. 1 気液平衡推算	23
1. 2 ガスホールドアップ推算	31
1. 3 液密度推算	35
1. 4 まとめ	37
第2章 褐炭液化反応に及ぼす反応因子	
2. 1 液化反応に及ぼす因子の評価方法	41
2. 2 石炭性状の影響	51
2. 3 溶剤性状の影響	52
2. 4 操作因子の影響	54
2. 5 まとめ	60
第3章 褐炭液化反応モデルの構築と反応速度算出方法	
3. 1 褐炭液化反応工程（予熱器・反応器）の運転条件	65
3. 2 液化反応における褐炭の特質	67
3. 3 褐炭液化反応モデルの構築	68
3. 4 反応速度の算出方法	76
3. 5 反応速度に対する反応因子の影響補正	78
3. 6 まとめ	79
第4章 褐炭液化反応速度の算出と液化収率推算精度の検証	
4. 1 反応速度算出結果とその精度	83
4. 2 反応速度定数のパイロットプラントへの適用結果	90
4. 3 まとめ	94

第5章 褐炭液化反応器スケールアップへの適用事例

5. 1	背景と目的	95
5. 2	事業化可能性調査の手順	96
5. 3	石炭液化候補炭の選定	97
5. 4	石炭液化プロセスの設計	99
5. 5	石炭液化プラントの立地と規模、および反応器の設計	101
5. 6	石炭液化プラントの全系物質収支の検討	104
5. 7	石炭液化プラント建設費の算出	105
5. 8	石炭液化プラントの財務分析	106
5. 9	石炭液化プロセスの熱効率	108
5. 10	まとめ	109
総 括		111
後 記		115
謝 辞		121

緒 言

緒 言

我が国の一次エネルギー供給量は 1960 年代から急速に増大し、とりわけ石油はエネルギーの流体革命をもたらして日本の高度経済成長を支え、今日の経済的繁栄をもたらした。ところが石油に大きく依存する我が国の経済は、エネルギー安定供給構造に大きな歪みをきたすこととなり、二度にわたる石油危機において、その脆弱性を露呈し、エネルギー安全保障問題に対する警鐘を与えることとなった。

しかしながら、以後 20 有余年を経過した今日では、それらの記憶も徐々に薄れつつあり、エネルギーの安定供給に関する議論も、ともすれば市場原理にもとづく、所謂“マーケット理論”にかき消されかねない状況にある。

一方、化石燃料消費による炭酸ガス排出に起因する地球温暖化問題など、エネルギー消費に伴う環境への影響については、ますますその注目度が高まってきている。エネルギーを利用する際には、これらを避けて通ることのできない問題として十分に認識する必要があるとともに、環境への負荷を低減するために、たゆまぬ努力を続けていかなければならない。

このような状況から、我々がエネルギーを利用する際には、環境問題、経済成長、エネルギー安定確保の三つの課題、所謂トリレンマの問題を念頭に入れ、エネルギー技術開発においては、これらを人類に課せられた共通の課題として、解決に向け積極的に取り組む責務を負っている。

我が国のエネルギーを取り巻く情勢について、さらに詳述すると、一次エネルギー供給に占めるエネルギー源別の割合は石油 (52%)・石炭 (17%)・原子力 (13%)・天然ガス (13%)・その他 (5%) であり (1999 年現在)¹⁾、化石燃料がその大半を占める。とりわけ石油への依存度は高く、その中でも中東地域への依存率は 85%にも達する。また、我が国を取り巻く近隣諸国、とくに中国・インドネシアなどの人口大国においては、その急速な経済成長にともないエネルギー需要が大きく拡大しており、既に中国が石油の純輸入国に転じたのははじめ、現在は石油輸出国機構 (OPEC) の一員であるインドネシアも、今後 10 年以内に石油の純輸入国に転ずる見込みとなっている。アジア域内における新規油田開発が頭打ちとなっている現状から、この地域におけるエネルギーの中東依存率は、今後さらに高まり、エネルギー供給構造が脆弱な我が国にとって、ますますエネルギーの安定供給に対する潜在的リスクが高まると懸念される。

一方、炭酸ガス問題の観点から最も望ましいエネルギーと考えられている新エネルギーについては、供給量の確保の問題や供給コストの問題から、近い将来において大幅な増加を望むのは難しく、今後、種々のインセンティブを与えても、一次エネルギー供給に占め

る割合は、2010 年時点で約 3%を達成するのがやっとという状況にある（総合資源エネルギー調査会答申（2001 年 7 月））。

さらに、今後も 1 次エネルギーの太宗を占めると考えられる石油資源埋蔵量には限りがあり、可採年数（確認可採埋蔵量を年生産量で除した値）は 41.0 年と考えられている²⁾。新たな大規模油田の発見が難しくなっていることや、前述のように、アジア地域のエネルギー需要の増加を考慮に入れると、近い将来には、石油の需給に対する逼迫感が顕在化するものと考えられる。

以上、我が国のエネルギーを取り巻く情勢を総括すると、我が国のエネルギーとして、当面は化石燃料に頼らざるを得ない状況が続くと考えられることや、石油の資源量としての制約を考慮に入れると、長期的には資源量の豊富な石炭の重要性が高まるものと認識せざるを得ない。したがって、地球環境問題に即した石炭の利用を推進していくために、環境への負荷を低減したクリーンな石炭利用技術の開発を進めていくことが重要であり、主要なエネルギーとして位置づけられている石油を埋蔵量の豊富な石炭によって直接代替できる石炭液化技術開発についても、このような観点から実用化に向けた開発が続けられている。

石炭の直接液化技術の歴史は古く、1913 年にベルギウスが開発し³⁾、第 2 次世界大戦中にドイツで工業化され、液化油の生産量は年産 400 万トンに達していた。当時、日本でも撫順・阿吾地での生産が計画されたが、まもなく終戦となり工業化には至らなかった。しかしながら、当時の液化技術は、戦時下という特殊な条件下であるがゆえに成立したものと言える。

第二次世界大戦後、米国ではドイツの技術をベースに基礎的な研究を続けてきたが、1970 年代の二度の石油危機を契機として、再び米国・ドイツ・日本を中心に石炭液化技術の商業化に向けた研究が強化され、パイロット・プラント規模の試験装置の建設・運転が積極的に進められ、スケールアップデータの取得、ならびにプロセスの信頼性や経済性の向上を目的とした技術開発が行われた。しかし、我が国において、パイロット・プラントの運転研究が終了した当時は（1990 年代）、原油価格が比較的低位に安定した状況となったため、経済的には成立せず、直ちに商業プラントの建設には至らなかった。そこで、原油価格に対抗できるレベルにまで経済性を向上させること、および環境への負荷をより低減させることを目標に、基礎研究に立ち戻って開発が続けられた。

最近、中国やインドネシアは、高い経済成長にともなう石油需要の増加、ならびにそれにとともなう自国での石油輸入依存度の増加を懸念している。そのため、石炭液化技術の導入気運が高まってきており、日本国などの協力を得て、石炭液化商業化の可能性を評価するための事業化可能性調査（フィジビリティ・スタディー）を実施している。近い将来、

これらの国において直接液化法による石炭液化プラントの商業化が実現する機運が高まってきたと言える。

(1) 褐炭液化 (Brown Coal Liquefaction (BCL)) プロセス開発の背景と経緯

石炭の可採埋蔵量は全世界で約 1 兆トンとされているが、その約半量は褐炭・亜瀝青炭等の低品位炭が占める。その中でも褐炭は豪州、中国、インドネシア、ロシア、米国など、我が国の周辺諸国にも広く賦存する。しかし、褐炭は水分を多く含み、乾燥すると自然発火するため、輸送に適さず、現在でも地元での発電利用などを除き、ほとんど利用されていないのが現状である。したがって、これらの未利用資源を石炭液化技術によってガソリン・軽油など、輸送が容易で付加価値の高い燃料に転換することができれば、資源の有効利用の面から産炭国にも大きな利益をもたらすと同時に、我が国のエネルギーの安定供給にも貢献できると考えられる。

オーストラリアのビクトリア州ラトロープバレー（メルボルンから東へ約 150km）には推定埋蔵量 2,020 億トン、オープンカットによる経済的可採埋蔵量 330 億トンという世界でも有数の褐炭田が広がっている。この炭田は東西 50km、南北は 8～16km に広がり、10～30m という浅い剥土の下に 60～140m の厚い炭層を有する⁴⁾。この石炭の代表的性状を Table 1 に示す。

Table 1 Typical Quality of Victorian Brown Coal

Deposits		Yallourn	Morwell	Loy Yang	Yallourn North Ext.
Moisture	%	66.6	60.9	62.7	52.9
Ash	%db*	1.8	3.2	1.4	4.6
Volatile Matter	%db	51.7	49.8	51.4	48.9
Carbon	%db	65.9	67.1	68.4	65.8
Hydrogen	%db	4.6	4.8	4.9	4.7
Oxygen(by diff)	%db	27.0	24.0	24.4	23.8
Sulfur	%db	0.24	0.36	0.38	0.64
Nitrogen	%db	0.50	0.52	0.50	0.58
Specific Energy	MJ/kg (net)	6.5	8.5	8.0	10.2
	MJ/kg (Gross)	25.8	27.3	26.6	26.7

*db = dry basis

(by HRL Technology Pty Ltd)

この褐炭は水分量が 52～67%と非常に高いが、灰分が数%と極めて低く（日本に輸入されている瀝青炭の場合は通常 10%以上）、硫黄・窒素の含有量も低い。現在の生産量は約

6,000 万トン／年程度で、大部分が地元での火力発電に使用されているのみであり、可採年数（R／P 値、確認可採埋蔵量と生産量の比）は 500 年にも達する。

これらの資源を有効に活用したいと考えるビクトリア州政府の強い要請に基づき、1979 年に日豪政府によるエネルギー共同研究開発会議において褐炭液化技術開発が討議され、1981 年から日・豪政府間共同プロジェクトとして採択されることが決定された。日本側は、新エネルギー総合開発機構（NEDO、現在は新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託を受けて日本褐炭液化㈱（㈱神戸製鋼所、三菱化成㈱（現在は三菱化学㈱）、日商岩井㈱、出光興産㈱、アジア石油㈱（現在はコスモ石油㈱）の 5 社で構成）が実施することになり、豪州のビクトリア州モーウェルに石炭供給量 50 トン／日（無水無灰ベース）のパイロット・プラントを建設して、1990 年まで約 6 年間の運転を行った。この運転研究を通して、褐炭液化プロセス（Brown Coal Liquefaction Process, BCL プロセス）の実証を行うとともに、将来の商業化に必要なスケールアップデータ等を取得した⁵⁾。

前述のように、このパイロット・プラントの運転が終了した当時は、石油価格が比較的低位に安定した状況となったため、パイロット・プラントの運転終了後、直ちに商業プラントの建設に着手できるような状況とはならなかった。そこで、石油価格に対抗できるコストレベルにまでプロセスの経済性を向上させること、および近年益々注目されている地球環境問題について、更なる対応を図ることを目的として、基礎研究レベルに立ち返って技術のブラッシュアップを図ってきた⁶⁾⁷⁾。

一方、インドネシアは、現在、OPEC（石油輸出国機構）の一員であり、130 万バレル／日の原油を生産し、22 万バレル／日を日本へ輸出しているが（2000 年実績⁸⁾）、石油の可採年数（R／P）は 10.8 年と少なく、新たな大規模油田の発見も難しいことから、今後 10 年以内に石油の純輸入国に転ずる見込みとなっている。インドネシア政府はこのような状況を憂慮しており、日本政府に対して石炭液化技術の協力を要請してきた。インドネシアの石炭資源はその 60%以上が褐炭に属すること、また、インドネシア政府は良質の瀝青炭等は輸出商品とし、低品位である褐炭等を石炭液化技術などによって転換し、自国のエネルギーとして活用する政策を有している。そのため豪州の褐炭液化プロジェクトで技術を蓄積してきた神戸製鋼グループが、日本ーインドネシアの研究協力に参加することになり、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成を得て、現在、南部スマトラ島に賦存する褐炭を対象とした液化プラントの商業化可能性調査（フィジビリティ・スタディー）を行っている⁹⁾。

（2）褐炭液化（BCL）プロセスについて

石炭は、堆積した太古の植物が地圧と地熱の影響を受けて脱水、脱炭酸、脱メタン等の

反応を受けて生成したものと考えられており、一方、石油はプランクトン等の生物の遺骸が海底等に堆積し、地圧と地熱の影響を受けて生成したものと考えられている（有機成因説）。

両者は炭化水素を主成分とするところに共通点を有するが、Table 2 に示すように炭素と水素の構成比は石炭と石油で大きく異なる。

Table 2 Chemical Composition of Coals and Petroleums

	Anthracite (Pennsylvania)	Bituminous Coal (Illinois #6)	Lignite (North Dakota)	Crude Oil	Gasoline
C	93.7%	76.7%	72.6%	83-87%	86%
H	2.4%	5.2%	4.9%	11-14%	14%
O	2.4%	12.8%	20.2%		
N	0.9%	1.4%	1.1%	0.2%	
S	0.6%	3.9%	1.2%	1%	
H/C	0.31	0.81	0.81	1.76	1.94

(Shah¹⁰⁾)

したがって、石炭を水素化して軽質化し、石炭中に含まれる硫黄、窒素などを除去するとともに、石炭中の灰分を分離することによって、ガソリン、灯油、軽油などの輸送用燃料に転換することができる。

褐炭液化プロセス（BCLプロセス）は脱水工程・液化工程・脱灰工程・水素化工程の4つの工程で構成される。Fig. 1 に本プロセスのフローシートを示す。

ビクトリア褐炭のような水分含有量の多い褐炭を液化する際には、液化反応器内における水素分圧を適正に保つため、また液化プロセスのエネルギー効率を高めるために、あらかじめ褐炭中の水分を除去する必要がある。BCLプロセスではスラリー脱水法を開発したが、これは石炭とプロセス循環溶剤を混合したスラリーの状態で脱水操作を行い、回収されたスチームを再加圧してスラリーの加熱源として再利用（ヒートポンプの原理の利用）するものであり、高い熱効率で効率的に脱水できる特徴を有している¹¹⁾。

脱水されたスラリーに、触媒と水素が添加され、予熱器で昇温されて、反応器へと送られる。一般的に、石炭液化反応の触媒には、経済性の観点から安価な使い捨て触媒が用いられる。BCLプロセスでは種々の触媒を検討した結果¹²⁾、触媒活性や粉碎性、反応器壁等へのスケール付着性¹³⁾等を総合的に考慮して、水酸化鉄系鉄鉱石触媒を使用することにした。とくにオーストラリアのヤンディ地区やインドネシアのソロアコ地区の水酸化鉄系鉄鉱石は高い活性を有することを見いだしている。また、生成液中の重質有機物（沸点 420℃以上の留分；CLB（Coal Liquid Bottom）と呼ぶ）を反応器に戻すボトムリサイクル技

術を採用している。この操作により、CLBがさらに反応して液化油収率が高まるとともに、CLB中に同伴してリサイクルされる触媒の残存活性を活用できる。予熱器および反応器における硫化水素濃度を1%以上に保つことにより、リサイクルされる触媒の活性劣化を抑制できることがわかっている⁷⁾。

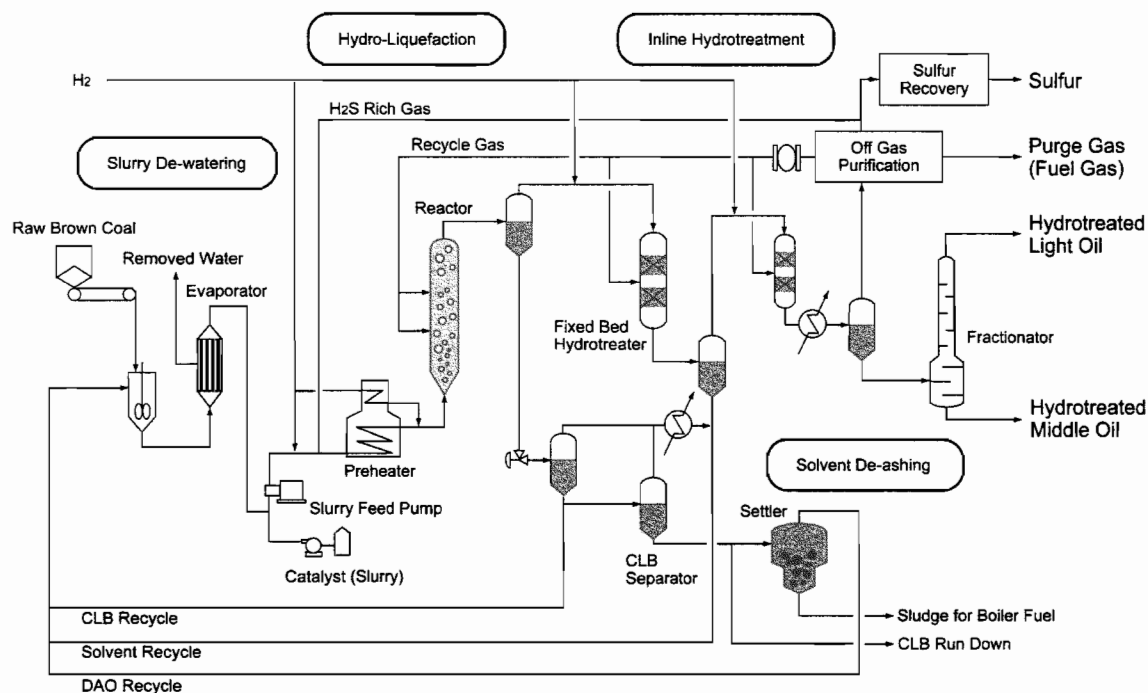


Fig. 1 Simplified Flow Sheet of Brown Coal Liquefaction (BCL) Process

添加した触媒や石炭中の灰分をプロセスから除去するために、固液分離（脱灰）工程が必要となる。石炭液化では一般的に、減圧蒸留法や溶剤脱灰法が使用される。BCLプロセスでは重質有機物のロスをも最小限に止め、液化油収率を高めるために溶剤脱灰法を採用した。この工程ではCLBを、液化工程で生成したナフサ留分（沸点 180℃以下の軽質油）の一部と混合し、セトラで静置して重力沈降法によってCLB中に含まれる灰分と触媒を沈降・分離する。ナフサ留分に溶解した重質有機物は反応器系へリサイクルし、さらに軽質化させて液化油収率を向上させる。

液化反応で得られた液化油は水素化工程でアップグレーディングされて、高品位の燃料油となる。この工程では窒素、硫黄などのヘテロ原子を除去するとともに、水素化をさらに押し進めてセタン価等の燃料特性を向上させる。BCLプロセスでは、液化工程の気液分離器の後流に、固定床型反応器を有する系内水素工程を設置している。この方式では液化工程の温度、圧力をそのまま利用して製品油のアップグレーディングができるため、高い熱効率で高品位な液化油を生産することができる。

(3) 石炭液化プロセスと石炭液化反応器のスケールアップについて

石炭液化プラントは典型的な装置産業であり、プロセスの経済性を向上させるためには、適切なスケールアップが必要となる。石炭液化プロセスの開発過程では、オートクレーブ (Autoclave) などの回分式反応器を使った試験から始まり、小型連続試験装置 (Bench Plant, Bench Scale Unit あるいは Process Development Unit と呼ばれる)、パイロット・プラント (Pilot Plant) を経て、商業規模プラント (Commercial Plant) へとスケールアップを行っていく。とくに、高温・高圧条件下の気液固三相流動状態で運転される反応器のスケールアップは、種々の困難な要素を含んでおり、適切なスケールアップ技術の確立が必要となる。

商業規模の石炭液化プラントの反応器には、スケールアップや運転の容易さを考慮して、気泡塔型反応器が採用される。したがって、手法的には、一般の気泡塔型反応器の場合と同様の手順を踏んでスケールアップを進めていくことになる。

その際には、下記のようなデータが必要となり、小型の反応器でこれらのデータを取得し、相似則に基づいてスケールアップを行う。

- ① 反応器まわりの全体の物質収支、熱収支の把握
- ② 反応場における流体の物理的挙動の把握
(反応器内における流体物性・気液平衡・流動状態・ガスホールドアップ等の把握)
- ③ 反応のメカニズムの把握
- ④ 反応速度の把握

ところが、石炭液化反応は高温・高圧条件下の気液固三相流動状態で行われるため、実際の反応場における物理的・化学的挙動を把握して、反応器のスケールアップに必要な推算手法を確立するためには、種々の困難な問題を解明していかなければならない。例えば、反応器内における気液平衡は反応器内の実質滞留時間に影響を与えるだけでなく、触媒や反応物の濃度にも影響を及ぼすため、その推算は極めて重要となる。しかし、反応器内の流体には、石炭から溶剤、水素に至る無数の分子量を持つものが含まれ、これらの混合物の物性が臨界点近傍となる領域まで推算する必要があり、気液平衡推算法の確立は難しいものとなる。反応器内の流動状態の推算や物性推算、ガスホールドアップ推算、および反応速度推算についても、同様の問題を抱える。

したがって、石炭液化反応器をスケールアップする際には、これらの“困難な問題”に起因するリスクを最小限にとどめるために、いくつかのステップを踏みながら進めていく。すなわち、商業規模反応器 (Commercial Plant) の設計に至るまでに、小規模の回分式反応装置 (Autoclave) を使った実験からスタートし、小型連続装置 (Bench Scale Unit) やパイロット・プラント (Pilot Plant) の運転や検証を経て、徐々にステップアップを行っていく。その過程において、それぞれのステップでは、その前段階で開発してきた推算手法の検証を行い、スケールアップ手法の妥当性を確認しながら進めていくことが重要とな

る。

著者は、商業規模の石炭液化プラントの設計を目的として反応器スケールアップ技術の確立を目指して研究を進めてきた。本論文では、石炭液化反応速度を求める際に必要な気液平衡、ガスホールドアップ・液密度の推算手法の開発とその検証結果について述べ、次に、褐炭液化における反応速度の算出ならびに検証結果について考察する。これらに先立ち、この緒言では、関係する既往の研究とその問題点について総括する。

（４）石炭液化反応器内における流体の物理的挙動の把握

（気液平衡・ガスホールドアップ・液密度の推算）

石炭液化反応器において、実質の反応時間を求めるためには、反応器内における流体の気液平衡やガスホールドアップ、液密度に関する知見が必要となり、これらを推算するための手法の確立は不可欠の課題となる。また、反応速度定数を導出する際には、反応器内における実質の反応物濃度や触媒濃度も知る必要があり、それらを算出する上でも気液平衡推算は重要となる。

ここでは、これらに関する既往の推算手法に関する状況とそれらを褐炭液化油系へ適用する際の問題点について述べる。

①気液平衡推算法

石炭液化油系の気液平衡については、石油系を対象とした気液平衡推算法に基づいて、種々の改良が加えられてきた¹⁴⁾。しかしながら、石炭液化油系の気液平衡推算法は、下記のような難しさを有しており、既往の研究では褐炭液化油系にも適用できる汎用的な推算手法を確立するには至っていないのが現状である。

- ・ 石炭液化油系は水素という最も小さい分子から、ベンゼン環がいくつか縮合した重質成分まで、分子の大きさや形状が大きく異なる成分で構成されている。
- ・ 軽質のガス中には、分子間相互作用に影響を与える極性ガス（一酸化炭素・硫化水素・アンモニア・水）が含まれている。とくに、褐炭を液化した場合は、含酸素基が多く含まれるため、水や一酸化炭素の生成量も多くなり、これらの影響も大きい。
- ・ 液化油成分は、沸点が 100℃から 500℃におよぶ多種多様な性状の成分（パラフィン類・芳香族類・部分水素化芳香族類・ヘテロ環芳香族類・ナフテン類など）で構成されている。また、これらの構成比は原料とする石炭の種類によって違いが生じる。
- ・ 石炭液化反応器の反応条件は、通常、石油系の水素化精製等で使われる反応条件より過酷であり、混合物の臨界点に近い条件まで推算する必要がある。また、気液分離器などの温度・圧力条件でも使用されることを考慮に入れると、広範囲の温度・圧力条件下で適用できる精度の高い推算手法の確立が必要となる。

気液平衡推算法では、(1)式に示すK値を温度、圧力、液相組成、気相組成の関数としてどのように記述するかが重要となる（K値推算法）。

$$K_i = y_i / x_i \quad (1)$$

ここで、 K_i : 成分 i の K 値
 x_i : 成分 i の液相組成
 y_i : 成分 i の気相組成

K値推算法には大別すると下記の3種類の方法があるが、石炭液化油系では、状態方程式に基づく方法が最も検討されており、精度も良いとされている。

- ・ 活量係数に基づく方法
- ・ 状態方程式に基づく方法（Van der Waals 型／Virial 展開型）
- ・ 対応状態原理に基づく方法

その中でも Redlich と Kwong が Van der Waals 型の状態方程式を(2)式のように修正した Redlich-Kwong の状態式¹⁵⁾をもとにして、多くの研究者が種々の改良方法に関する提案を行っている。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (2)$$

Soave は(2)式の $a/T^{0.5}$ を、温度の関数として一般化した次式の方法を提案し¹⁶⁾、

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3)$$

また、Zudkevitch と Joffe は、(2)式の a と b を温度の関数として一般化した方法を提案して¹⁷⁾、推算精度を向上させた。

Tsonopoulos らは¹⁴⁾、E D S プロセス（Exxon Donor Solvent Process）¹⁸⁾で生成した液化油について、種々の気液平衡推算法を検討した結果、Zudkevitch と Joffe の改良した Redlich-Kwong 式が最も高い精度を示したとしている。その推算結果の一例を Fig. 2 に示す。圧力 13.5MPa、温度 371～454℃の条件下で水素分圧を変えて、イリノイ炭やワイオミング炭の液化油について気液平衡を検討したところ、本手法による推算値と実験値は良好な一致を示したとしている。しかしながら、これらの結果は瀝青炭や亜瀝青炭を E D S プロセスという特定の条件下で液化したときの液化油について検討したものであり、炭種や温度・圧力条件が異なる他の系への適用には検討を要する。

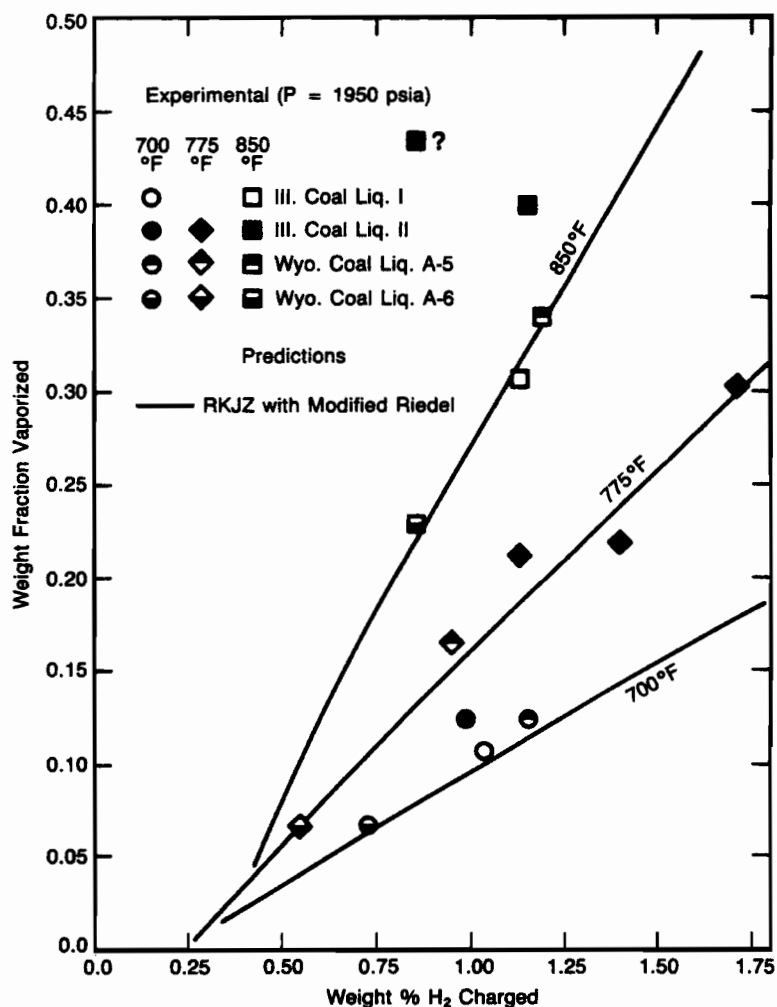


Fig. 2 Effect of H₂ on Vaporization of Coal Liquids

(Tsonopoulos¹⁴⁾)

②ガスホールドアップ推算法

石炭液化反応器は、気液固三相状態で運転される気泡塔型反応器が使われるため、反応器内の実質滞留時間を知る上で、ガスホールドアップ推算も重要な課題となる。

従来から、常温・常圧の水-空気系における気泡塔については種々のガスホールドアップ実験式が提案されているが、高温・高圧条件下のガスホールドアップについては、あまり検討は行われていないのが現状である。

Shah ら¹⁰⁾ は、石炭液化油系におけるガスホールドアップを検討した結果、反応塔内径が 0.15m 以下の場合は足田らの式 ((4)式)¹⁹⁾、秋田らの式 ((5)式)²⁰⁾または Kito らの式 ((6)式)²¹⁾を、反応塔内径が 0.15m 以上の場合は秋田らの式 ((5)式) または Kito らの式

((6)式)が適用できるとしている。しかし、Shah らは、パイロット・プラント規模における石炭液化系での実測は行っておらず、これらの式の石炭液化プラントへの適用性には課題を残している。

$$\varepsilon g = 0.505 u_G^{0.47} \left(\frac{72 \times 10^{-3}}{\sigma} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{\mu_L} \right)^{0.05} \quad (4)$$

ここで、 εg : ガスホールドアップ [-]

u_G : ガス線速度 [m/sec]

σ : 表面張力 [kg/sec²]

μ_L : 液粘度 [kg/m sec]

$$\frac{\varepsilon g}{(1 - \varepsilon g)^4} = 0.2 (N_{Bo})^{1/8} (N_{Ga})^{1/12} (Fr_g)^{1.0} \quad (5)$$

ここで、 N_{Bo} : ボンド数 [-]

N_{Ga} : ガリレオ数 [-]

Fr_g : フルード数 [-]

$$\frac{\varepsilon g}{[\varepsilon g (1 - \varepsilon g)^2]^{0.44}} = 0.5 (We_L)^{0.11} (Fr_g)^{0.22} \quad (6)$$

ここで、 We_L : ウェーバー数 [-]

③液密度推算法

石炭液化油系の液密度推算法については、研究例は少ないが、Hwang²²⁾らの方法やGray²³⁾らの方法の精度が高いとされている。それぞれの推算式を(7)式と(8)式に示す。

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = 1 + 0.85 (1 - T_r) + (1.6916 + 0.9846 \omega) (1 - T_r)^{1/3} \quad (7)$$

ここで、 ρ_r : 対臨界密度 (density/critical density)

T_r : 対臨界温度 (T/T_c)

ω : 偏心因子

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = (0.28412)^{-(1 - T_r)^{2/7}} \quad (8)$$

Tsonopoulos ら¹⁴⁾ は、EDS プロセス¹⁸⁾やSRC-II プロセス (Solvent Refined Coal

Process) 24)の液化油について検討したところ、(7)式と Chueh-Prausnitz による圧力補正方法 ((9)式) 25)を組み合わせた方法によって高い精度を得たとしている。これらについても瀝青炭や亜瀝青炭の液化油に対して開発された推算手法であり、褐炭液化油系への適用性については改めて検討する必要がある。

$$\left(\frac{\rho}{\rho^s}\right) = [1 + 9\beta(P - P^s)]^{1/9} \quad (9)$$

$$\text{ただし、} \quad \beta = \frac{v_c}{RT_c} \left(1 - 0.89 \sqrt{\omega}\right) \exp(6.9547 - 76.2853 T_r \\ + 191.306 T_r^2 - 203.5472 T_r^3 + 82.7631 T_r^4)$$

ここで、 ρ^s : 飽和密度
 P^s : 飽和圧力
 v_c : 臨界体積

以上のように、既往の石炭液化油系の気液平衡推算法、ガスホールドアップ推算法、液密度推算法は、主として瀝青炭や亜瀝青炭を液化したときの液化油性状に基づいて開発されており、炭種や運転条件が異なる褐炭液化（BCL）プロセスで液化した褐炭液化油系に対して、それらを直接適用することはできないため、独自の推算手法の確立が必要となる。

（５）石炭液化反応モデルと反応速度

石炭液化反応器のスケールアップを行う際には高い信頼性を有する反応速度データが必須であり、それを得るためには上述のように反応器内の物理的状態を把握し、反応器内の実質滞留時間や反応物濃度を求め、それらに基づいて定量化していく必要がある。最終的には、反応器内の物理的状態の推算手法や反応速度の推算手法を統合し、さらに反応器における熱バランスも考慮に入れた反応器シミュレーション手法を開発してスケールアップ検討に適用する。

ここでは、既往の石炭液化反応モデルと反応速度推算手法に関する研究、ならびにそれらを褐炭液化反応に適用する際の問題点等について述べる。

石炭液化反応は、石炭の熱分解によって生成したフラグメントに、水素を付加させて安定化させることにより、軽質な炭化水素生成物を得る反応と言える。一般的な石炭液化反応のイメージを Fig. 3 に示す。石炭を加熱すると、まず構造単位間を結ぶ架橋結合や側鎖

の切断がおこり、生成したラジカルが水素によって安定化されて、低分子の液化油が生成する。ここで水素が不足すると、再重合が起こり、コークが生成するため、液化反応では触媒と溶剤の働きを活用して、これらのラジカルに対して円滑に水素を与えるような反応場をつくる必要がある。生成した液化油中に含まれるヘテロ化合物等は、さらに水素化されて硫化水素やアンモニア、水として脱離し、精製された液化油が得られる。

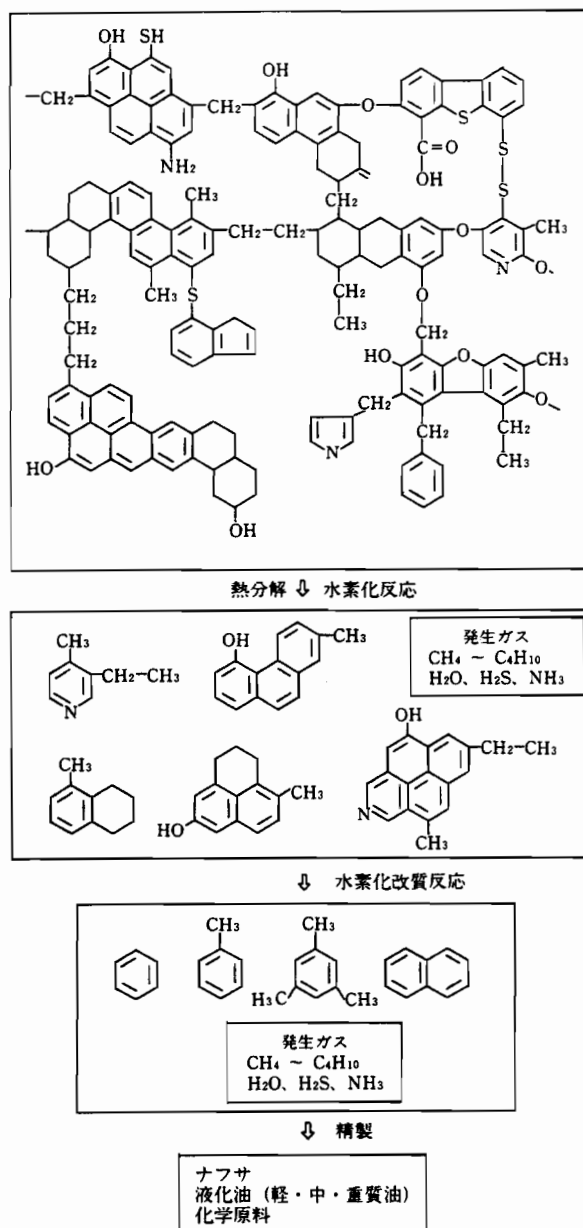


Fig. 3 Basic Scheme of Coal Liquefaction Reaction Mechanism
(石炭技術総覧 26)

しかしながら、石炭は複雑な高分子化合物であり、その構造や性状が石炭の種類、すなわち無煙炭、瀝青炭、褐炭等で区分される石炭化度や成因によって異なるため、反応速度の算出に際して幅広い炭種に適用できる汎用的な反応モデルを作り上げることは困難となる。通常は、限られた石炭を対象にして、その特性や反応性に応じた反応モデルを作って反応速度を定量化していく手法を採用するのが現実的と言える。Fig. 4 に石炭化度による石炭構造単位の違いをイメージ図で表しているが、炭化度による構造の違いが存在することを明確に示している。

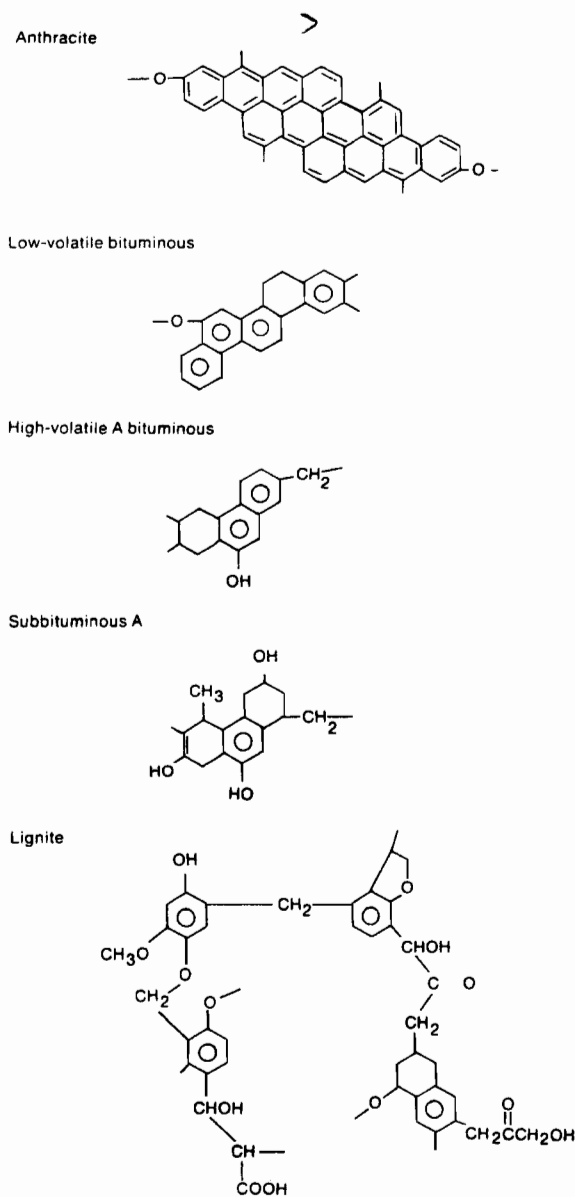


Fig. 4 Basic Structural Units for Coals of Various Ranks
(Wender²⁷⁾)

石炭は、このような構造単位体が互いに共有結合あるいは非共有結合で結合し、3次元の高分子構造を形成するとともに、一部の低分子炭化水素はこの3次元構造の籠の中に取り込まれていると考えられている²⁶⁾。また、石炭化度の違いによって構造単位体中に含まれる縮合多環芳香環の環数も異なり、それらの側鎖として存在するアルキル基や水酸基、カルボキシル基などの官能基の種類や量も異なる。多環芳香環同士を結合するメチレン基やエーテル結合などの架橋部の種類や量にも違いがある。したがって、石炭化度の違いによって、反応性や最適な反応条件等にも違いが生じることになる。

このように、石炭液化反応は複雑な構造を持つ石炭を原料とすることや、水素・溶剤など多くの物質が関与するため、反応速度を求める際に、反応のひとつひとつを素反応として定量化することは不可能である。一般的には、ある一定の基準でグループ化したひとかたまりを設定し、そのグループに関する反応速度を求めて定量化する、所謂“ランピングモデル”が使われることが多い²⁸⁾。例えば、Fig. 5に示したモデルでは、石炭がプレアスファルテンとアスファルテンを経て徐々に軽質化し、最終製品として液化油が生成する様子を表している。

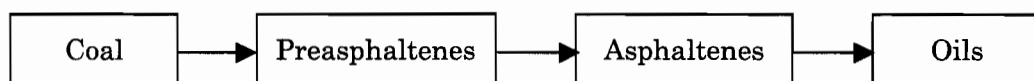


Fig. 5 Simplified Reaction Model on Coal Liquefaction Reaction

ここで、プレアスファルテンやアスファルテンは石炭の反応によって生成した重質有機物であり、ある溶剤に対する溶解度で区分したグループである。ここで使われる溶剤の種類に明確な基準はないが、一般的に、プレアスファルテンはテトラヒドロフランに可溶でトルエン（あるいはベンゼン）に不溶な成分を表し、アスファルテンはトルエン（あるいはベンゼン）に可溶でヘキサンに不溶な成分を表す。これらは、大略として分子量の大きさや軽質化の程度を表す一つの基準と考えることができる。

しかしながら、実際には上記のような最も簡素化されたようなモデルでは、液化反応成績を十分には説明できず、石炭構造による石炭の性状や反応性の違いに応じて反応モデルを修正していく必要があり、これまでも、多くの研究者によって様々なモデルが提示されてきた。

Cronauer ら²⁹⁾は亜瀝青炭であるワイオミング炭について、Fig. 6の反応モデルを提案している。各パスについて1次不可逆反応を仮定し、空塔時間を使って反応速度を求めると、実験値を良好に再現することができるとしている。実験データと本モデルに基づく反応速

度から求めた計算値との比較を Fig. 7 に示す。

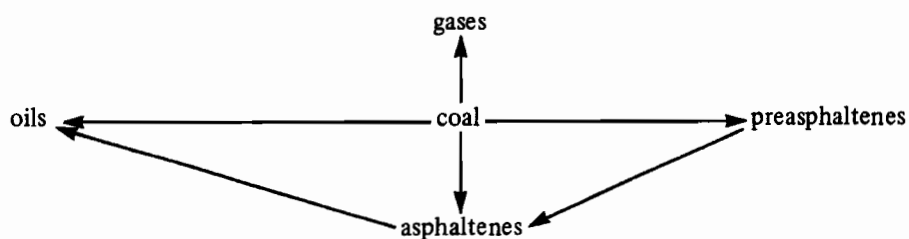


Fig. 6 Kinetic Model for Liquefaction of Belle Ayr Coal, Wyoming

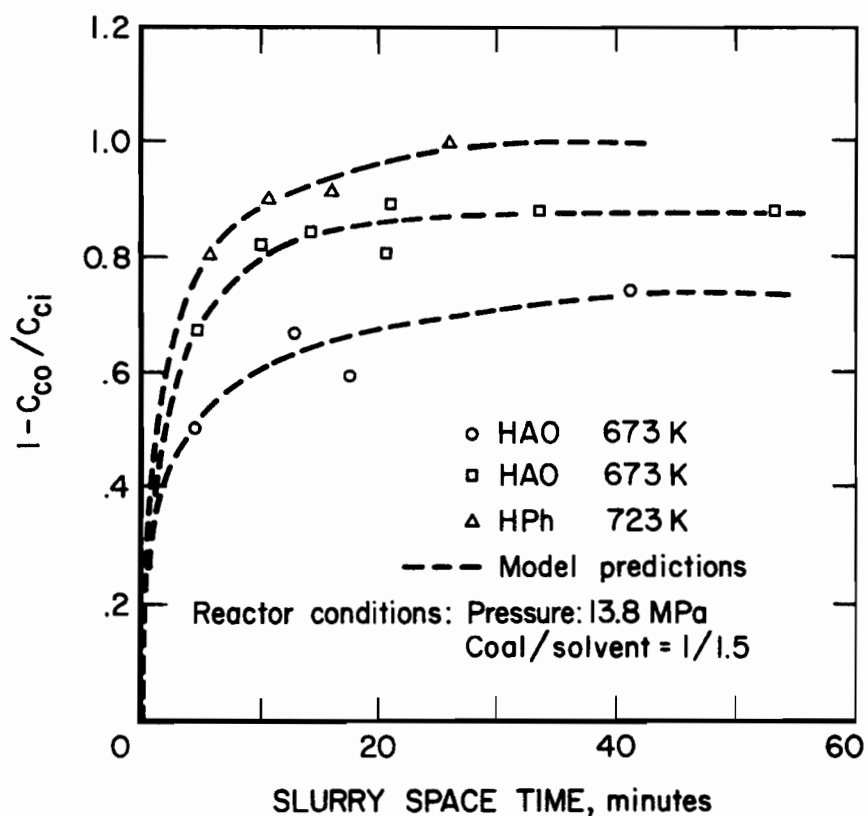


Fig. 7 Agreement between Experimental data and Model Predictions for Belle Ayr Coal

(Cronauer et al.²⁹)

しかしながら、これらの結果は反応速度を空塔時間で整理しているために、同一の反応器を使ったデータに対しては良好な相関を得ることができるが、ガスホールドアップ等の

物理的条件が異なる反応器に対して、これらの結果を適用してスケールアップを行った場合は、このような良好な推算精度が得られる保証はないと言える。

永石ら³⁰⁾は Fig. 8 に示す一般化反応モデルを提案している。このモデルでは、石炭を I_0 、 C_1 、 C_2 の 3 つの成分に区分しており、 I_0 は石炭中の不活性成分、 C_2 は石炭の中で外部水素が無くても直接オイルやガスを生成する成分、 C_1 は外部水素（溶剤中の水素や水素ガス）からの水素の供与により徐々に軽質化する成分を示す。また、 P はプレアスファルテン、 A はアスファルテン、 $O\&G$ は液化油と生成ガスを、 I はセミコークを表している。

このモデルでは逆反応を考慮しており、液化反応条件下で生成した熱分解ラジカルに対して十分な水素が供与されないような条件を想定して、プレアスファルテン (P) から石炭 (C_1) への反応 (k'_{C1}) やアスファルテン (A) からプレアスファルテン (P) への反応 (k'_P) のような反応経路を含んでいる。また、極端に水素が不足した場合にはプレアスファルテン (P) からコーク (I) が生成する (k_I) としている。

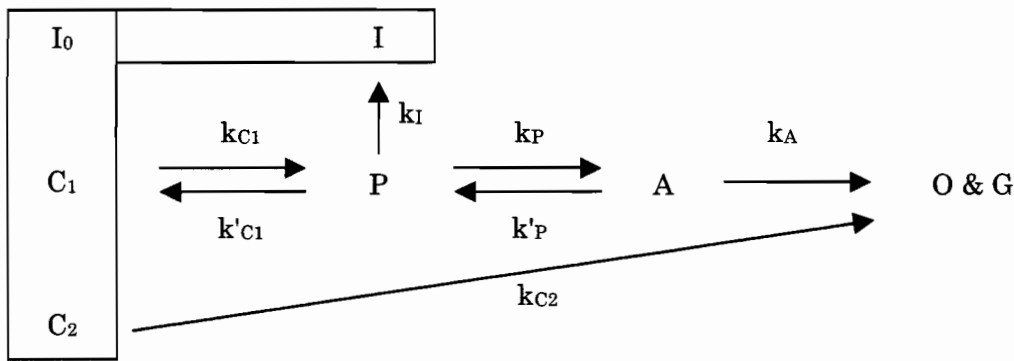


Fig. 8 Generalized Liquefaction Model

幅広い液化条件下に適用できる反応モデルを開発するためには、このように逆反応を考慮する必要があるが、実際の商業規模液化プラントでは、コークなどの生成が起こらない条件を選定するため、スケールアップ検討を目的とした反応モデルでは、このように逆反応を考慮して反応モデルを複雑化する必要はない。

また、Squire ら³¹⁾は液体クロマトグラフィーで細分化した成分について、Fig. 9 に示す反応モデルを提案している。

oils = fractions 1 and 2,
 asphaltenes = fractions 3, 4, and 5,
 preasphaltenes $\equiv$ asphaltols = fractions 6, 7, 8, and 9.

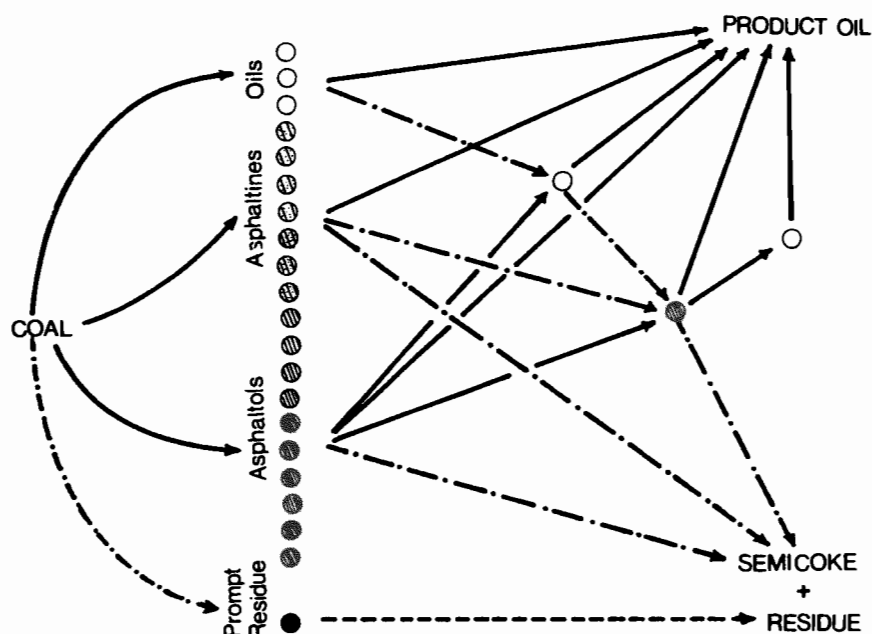


Fig. 9 Proposed Conceptual Mechanism for Bituminous Coal Liquefaction
 (Squires³¹⁾)

このモデルでも、液化反応の初期段階で、石炭が液化油・アスファルテン・プレアスファルテン・残渣を生成し、その後、徐々にアスファルテンとプレアスファルテンが軽質化している。

しかしながら、このモデルのように過度に細分化したランピング手法を採用すると、推算手順が複雑になるばかりでなく、得られた反応速度定数が、狭い範囲でのみ適用できる局所最適解となる可能性があり、外挿に対して有効性を持たなくなる危険性を有している。

以上のように、これまで開発されてきた液化反応モデルには下記の課題が含まれており、小規模な実験装置の反応器から大型の商業規模反応器に至る一貫したスケールアップに適用できる反応速度算出手法は確立されていなかった。

- ・ 既往の研究は瀝青炭や亜瀝青炭を対象としたものが多く、石炭の構造や反応性の異なる褐炭を液化した場合にはこれらの違いを考慮に入れて新たに反応モデルを構築する必要があること。

- ・ 液化反応速度を求める際に、空塔時間などで整理されたものが多く、実際の反応器内における物理的状态に基づく滞留時間（実質滞留時間）や反応物濃度などを考慮した検討がほとんど行われていないこと。
- ・ 液化反応には、温度・圧力や実質滞留時間などの物理的因子のみならず、触媒量・石炭性状などの化学的因子が影響を与える。既往の研究ではこれらの化学的因子の影響を考慮に入れた反応速度の算出が行われていない。

筆者はこれらの問題を解決するため、褐炭液化に関する反応モデルの構築と反応速度算出手法の確立に取り組んでおり、本論文ではそれらの成果について述べる。

（6）本論文の構成について

本論文では、第1章において、連続装置による試験結果から反応速度を算出する際に必要な、反応器内の物理的挙動の推算方法（気液平衡、ガスホールドアップ、液密度）について述べる。第2章では、褐炭液化反応に及ぼす反応因子の種類とその程度について考察し、反応速度を算出する際に考慮すべき因子の種類について述べる。第3章では、褐炭液化反応のモデルの構築結果について、第4章では、そのモデルと小型連続試験装置で得た実験データから反応速度定数を求めた結果、ならびにそれらをパイロット・プラントの実験結果に適用してその適用性を検討した結果について述べる。第5章では、本論文で開発した反応速度算出手法を用いて、商業規模の液化プラントの試設計を行い、液化プラントの経済性検討まで行った事例について述べる。

【参考文献】

- 1) 経済産業省 総合資源エネルギー調査会総合部会／需給部会報告書 平成13年7月
- 2) 資源エネルギー庁 コール・ノート2001年版 資源産業新聞社
- 3) Bergius, F., German Patent 303272 (1922)
- 4) Durie, R. A., The Science of Victorian Brown Coal Structure, Properties and Consequences for Utilization, Butterworth-Heinemann Ltd. (1991)
- 5) Yanai, S., Okui, T., Oya, S., and Ozawa, T., Proceedings of the 5th Australian Coal Science Conference, 117 (1992)
- 6) Yanai, S., Komatsu, N., and Shimasaki, K., The 6th Japan China Symposium on Coal and C1 Chemistry Proceedings, 196 (1998)
- 7) 兼子隆雄、田澤和治、小山徹、佐藤光一、奥山憲幸、矢内俊一、嶋崎勝乗、日本エネルギー学会誌、78, 416 (1999)
- 8) 資源エネルギー庁 石油資料 附平成13～17年度石油製品需要見通し（平成13年版）石油通信社
- 9) Yanai, S., Watanabe, T., Tamura, M., and Shimasaki, K., 17th Annual International

Pittsburgh Coal Conference Proceedings (2000)

- 10) Shah, Y. T., Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction, Addison-Wesley publishing Company (1981)
- 11) Terunuma, K., Nakako, Y. and Matsumura, T., 3rd World Congress of Chemical Engineering Proceedings, 73 (1986)
- 12) 兼子隆雄、田澤和治、矢内俊一、田村正明、嶋崎勝乗、第8回日本エネルギー学会大会講演要旨集、39, (1999)
- 13) 大隈修、矢内俊一、安室元晴、牧野英一郎、日本エネルギー学会誌、78, 332 (1999)
- 14) Tsonopoulos, C., Heidman, J. L., and Hwang, S., Thermodynamic and Transport Properties of Coal Liquids, John Wiley & Sons (1986)
- 15) Redlich, O. and Kwong, J. N. S., Chem. Rev., 44, 233 (1949)
- 16) Soave, G., Chemical Engineering Science, 27, 1197 (1972)
- 17) Zudkevitch, D., and Joffe, J., AIChE J., 16, 112 (1970)
- 18) Furlong, L. E., Effron, E., Vernon, L. W., and Wilson, E. L., Chem. Eng. Progress., 72, 69 (1976)
- 19) Hikita, H. and Kikukawa, H., Bull. Univ. Osaka Pref., A22, 151 (1973)
- 20) Akita, K. and Yoshida, F., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 12, 76 (1973)
- 21) Kito, M., Shimada, M., Sakai, T., Sugiyama, S., and Wen, C. Y., in Fluidization Technology, D. L. Keairns, Ed., Hemisphere Publishing Corp., Washington DC, 1, 411 (1976)
- 22) Hwang, S. C., Tsonopoulos, C., Cunningham, J. R. and Wilson, G. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, 127 (1982)
- 23) Gray, J. A., Brady, C. J., Cunningham, J. R., Freeman, J. R., and Wilson, G. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 410 (1983)
- 24) Schmid, B. K. and Jackson, D. M., Proceedings of the Third Annual Conference on Coal Gasification and Liquefaction, University of Pittsburgh, PA (1976)
- 25) Chueh, P. L., and Prausnitz, J. M., AIChE J. 15, 471 (1969)
- 26) (財) エネルギー総合工学研究所石炭研究会編著、石炭技術総覧 21世紀への石炭利用と地球環境、電力新報社 (1993)
- 27) Wender, I., Catal. Rev. Sci. Eng., 14, 9 (1976)
- 28) Cronauer, D. C. and Ruberto, R. G., EPRI Report AF 913, Final Report under Project 713, March 1979
- 29) Cronauer, D. C., Shah, Y. T., and Ruberto, R. G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 281 (1978)
- 30) 北海道工業技術研究所、平成8年度 ニューサンシャイン計画研究成果報告書 石炭液化反応速度論と石炭のキャラクタリゼーションへの応用 (1996)

31) Squires, A. M., Conference on Coal Gasification/Liquefaction, Sponsored by
US-USSR Trade and Economic Council, Inc., Moscow, October (1976)

第1章 褐炭液化反応器内における流体の物理的挙動

第1章 褐炭液化反応器内における流体の物理的挙動

緒言でも述べたように、石炭液化反応器は高温・高圧条件下の気液固三相流動状態で運転されるため、反応器内における気液平衡・ガスホールドアップ・流体密度などの把握は、液化反応速度を求めて反応成績を評価し、最適な液化反応器を設計するための必須の要件となる。とくに、気液の分配は液化反応器内におけるガスホールドアップや液相の実質滞留時間、すなわち液化反応における反応時間に影響を与えるだけでなく、液相における反応物や触媒の濃度にも影響を与える重要な因子となる¹⁾。したがって、適切な反応器のスケールアップ技術を確立するためには、反応器内におけるこれらの挙動の把握とそれを予測するための推算方法の確立が不可欠となる。

一方、これらの推算法については、これまで種々の研究者によって検討が行われてきたが、主として瀝青炭や亜瀝青炭の液化油系を対象としており、褐炭液化油を対象としたものについては、ほとんど報告されていないのが現状である。

本章では、褐炭液化油を対象として新たに開発したこれらの推算手法とその有効性について検証した結果について述べる。

1. 1 気液平衡推算

石炭液化プラントにおいて、石炭はあらかじめ循環溶剤と混合してスラリー化して反応器へ供給される。通常、石炭をスラリー化して流動化させるためには、乾燥炭ベースで石炭量の1.5～3倍の循環溶剤が必要となる^{2),3)}。また、石炭化度の低い石炭ほど石炭の細孔内に含浸される溶剤量が多いため、スラリー化に必要な溶剤量も多く⁴⁾、反応器内における溶剤留分の気液分配挙動の液化反応に及ぼす影響も大きくなる。

筆者らは、反応器内部の状態を把握するための反応器内液抜き出し装置を有する連続石炭液化試験装置（0.1トン/日規模）を使い、広範囲な反応条件下で液化試験を行ってきた³⁾。

本章では、上記反応器内液抜き出し装置を使って抜き出した反応器内液と生成液のデータから、反応器内における気液の分配を算出し、気液の分配に関与する因子との関係を表す実験式を求めた結果について述べる。さらに、本方法で実験的に求めた気液分配結果と別途開発した気液平衡推算法による計算結果とを比較し、褐炭液化油系を対象として開発した気液平衡推算法の精度について述べる。

（1）実験

① 液化実験

実験に用いた連続石炭液化試験装置（0.1トン/日規模）のフローシートを Fig. 1-1 に示す。石炭は溶剤（沸点：180～420℃留分）および触媒と混合してスラリー化し、フィードポンプで反応系に供給される。スラリーは、予熱器の手前で加えられた所定量の

The diagram illustrates a complex laboratory-scale Fischer-Tropsch synthesis system. It features three parallel vertical reactor tubes, each equipped with an internal stirrer and a heating/cooling coil. The system includes multiple gas inlets (H₂ and N₂), liquid inlets (Coal, Solv., and Cat.), and a series of control valves and pumps. Key components are labeled with numbers 1 through 20 and names like GC, Nap., and Off Gas. The process flow involves gas compression, liquid addition, reaction, and subsequent separation of products.

1:Make-up Tank, 2:Feed Tank, 3:Compressor, 4:H₂ Accumulator, 5: H₂ Flow Meter, 6:Pressure Regulator, 7:Control Valve, 8:Slurry Pump, 9:Preheater, 10:1st Reactor(R-01), 10:2nd Reactor(R-02), 10:3rd Reactor(R-03), 11:Reactor Liquid Sampler, 12:Gas Sampler, 13:Sampler for Condensate, 14:Gas Liquid Separator(V-04), 15:Slurry Pump, 16:Gas Recycle Pump, 17:Naphtha Tank, 18:Product Liquid Receiver, 19:Gas Meter, 20:N₂ Accumulator

原料炭にはオーストラリアのビクトリア褐炭であるモーウェル炭とヤルーン炭を、溶剤には50トン/日パイロットプラント⁵⁾の循環溶剤を使用した。Table 1-1 に示す反応条件の範囲で反応温度や反応圧力、溶剤性状、溶剤沸点分布、ガス供給量等を変化させ、94

水準の実験を行った。Table 1-2 と Table 1-3 に用いた褐炭と溶剤の代表的な性状を示す。

Table 1-1 Reaction Conditions Used by Continuous Coal Liquefaction Facility

	Minimum	Maximum
Reaction temperature	430°C	470°C
Reaction pressure	15MPa	19MPa
50vol% boiling point temperature of solvent	291°C	366°C
H/C ratio of solvent	1.03	1.30
Gas flow rate(GFR) ^{*)} to reactors	1.4Nm ³ /h	20.2Nm ³ /h
S/C (solvent to daf ^{**)} coal ratio)	2	3
Number of experiments	94 conditions	

^{*)} Gas flow rate (GFR) : Feed H₂ + Recycle Gas ^{**) daf : dry ash free}

Table 1-2 Typical Properties of Coals

	Elemental Analysis (wt% daf) ^(*)1)					Proximate Analysis (wt%) ^(*)2)		
	C	H	N	S	O(diff) ^(*)3)	Ash	VM ^(*)4)	Moisture
Morwell coal	69.4	4.8	0.6	0.3	24.9	2.8	42.5	11.6
Yallourn coal	68.0	4.6	0.5	0.2	26.7	1.9	43.5	11.5

(*)1) based on dry and ash free basis

(*)2) ash, VM : dry basis, Moisture : as received (pre-dried under nitrogen flow)

(*)3) calculated by difference : O(diff) = 100 - (C + H + N + S)

(*)4) volatile matter

Table 1-3 Typical Properties of Solvents (b.p. 180-420°C)

	Elemental Analysis (wt%)					H/C	fa	Tb ₅₀ ^(*)2) [°C]
	C	H	N	S	O(diff) ^(*)1)			
Run 4 (50t/d Pilot Plant)	87.1	8.4	0.9	0.2	3.4	1.15	0.62	303
Run 7 (50t/d Pilot Plant)	87.3	9.1	0.6	0.1	2.9	1.24	0.53	314

(*)1) O(diff) = 100 - (C + H + N + S)

(*)2) temperature at 50vol% boiling point

② 反応器内における溶剤留分の気相移行率（気液分配）の実験的算出方法

本実験に用いた連続装置の反応器は、あらかじめコールドモデル試験から、ほぼ完全混

合状態にあることが確認されており、第3反応器内の各成分組成・流量と気液分離器における各成分組成・流量は等しいと考えられる⁶⁾。したがって、第3反応器の反応器内液と生成液の組成を比べることによって、第3反応器内における液相の各成分の気液分配を知ることができる。通常の液化反応条件下では、CLB留分の反応器内における気相移行量は小さいと考えられることから、生成液と第3反応器内液の蒸留結果から第3反応器内部における各留分の気相への移行量は(1)式を使って算出することができる。

$$W_g(i) = W_T \times \left(P(i) - R(i) \times \frac{P(CLB)}{R(CLB)} \right) \quad (1)$$

ここで、

- i : 各留分 (CLB、溶剤、ナフサ、水)
- $W_g(i)$: 反応器内で気相へ移行した i 成分の質量流量 [kg/h]
- W_T : CLB、溶剤、ナフサ、水の合計の質量流量 [kg/h]
- $P(i)$: 生成液中の i 成分の重量分率 [-]
- $R(i)$: 反応器内液中の i 成分の重量分率 [-]

また、反応器内における各成分の気相移行率は(2)式から計算することができる。

$$R_v(i) = \frac{W_g(i)}{W_T \times P(i)} \quad (2)$$

ここで、

- $R_v(i)$: 反応器内での i 成分の気相移行率 [-]

同様に、第1と第2反応器の2基のみを使用して実験した時の結果から、第2反応器内における各成分の気相移行率を算出することができ、また第1反応器のみを使用した時の結果から、第1反応器内における各成分の気相移行率が算出できる⁶⁾。

③ 気液平衡推算法

気液平衡の推算には、Van der Waals 型の状態方程式に基づく Soave-Redlich-Kwong 法 (SRK法)を用いた。これは Van der Waals 型の状態方程式を修正した Redlich-Kwong の式に基づき、Soave が分子間力の補正項を修正したものであり、高圧下における炭化水素系に有効とされている手法である⁷⁾⁸⁾。この推算法と前述の実験的方法で算出した反応器内における溶剤留分の気相移行率と比較した。気液平衡の推算に必要な臨界物性値は、石炭液化油の平均沸点と分子量から Riazi-Daubert の方法⁹⁾を用いて液比重を求めた後、SRK状態方程式を使って大気圧下の蒸気圧データとの誤差が最小となる臨界温度・臨界圧力・偏

心係数を求めて使用した¹⁰⁾。

(2) 結果と考察

① 反応器内における溶剤留分の気液分配挙動と反応条件の影響

反応器内液と生成液の分析結果より、式(1)を用いて算出した反応器内における気液分配挙動の一例を Fig. 1-2 に示す。この例は反応温度430℃、反応圧力15MPa、反応器系へのガス供給量：4.2Nm³/h、溶剤留分のH/C：1.04、溶剤留分の50vol%留出温度：304℃の条件下で実験したものである。反応器内の水および生成したナフサ留分の大部分が気相へ移行するとともに、溶剤留分の約30%が気相へ移行していることがわかる。

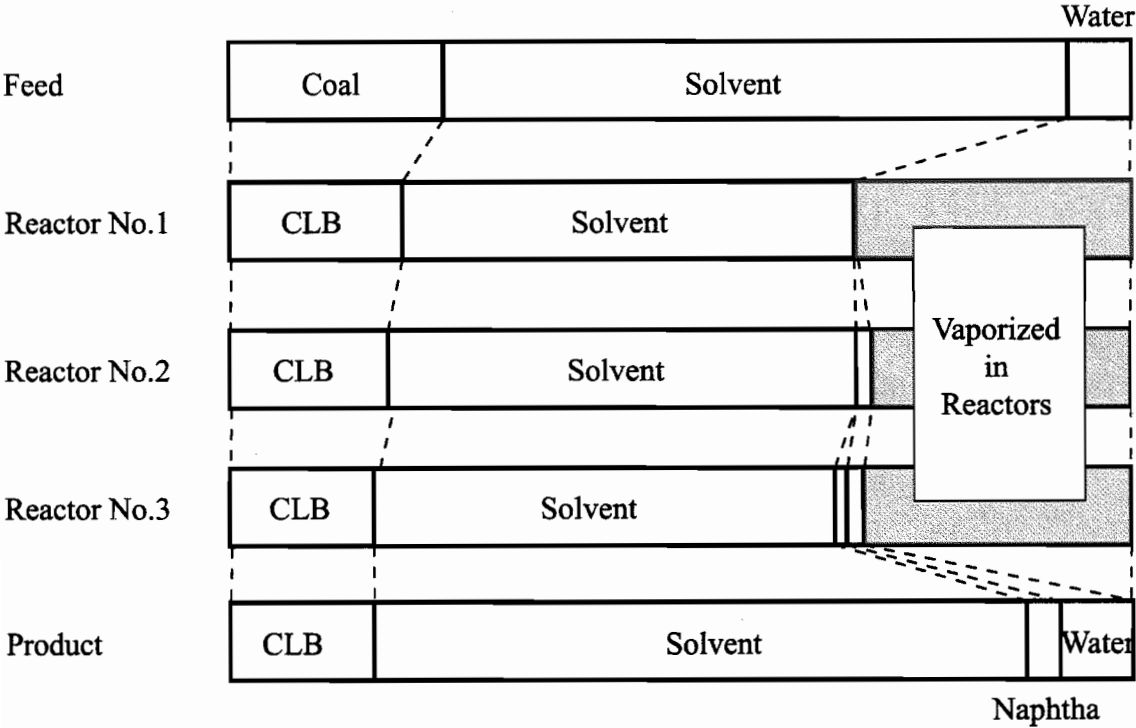


Fig. 1-2 Typical Vapor-Liquid Distribution in Coal Liquefaction Reactors

Reaction conditions : 430℃, 15MPa, GFR:4.2Nm³/h, H/C(Solvent):1.04, Tb₅₀ : 304℃

Naphtha : C₅-180℃, Solvent : 180-420℃, CLB : 420℃+

反応器内における溶剤留分の気液分配挙動は反応条件や溶剤の性状によって大きな影響を受ける。Fig. 1-3は430℃および450℃、15MPaの反応圧力において、溶剤留分の気相移行率に対するガス流量の影響を示したものである。いずれの温度条件においても、ガス流量の増加に伴って溶剤留分の気相移行率は増大し、とくに低ガス流量領域でその影響が顕著となることがわかった。また、温度が高い方が気相移行率は高くなることがわかる。これらの結果より、反応器内における溶剤留分の気液分配挙動は、温度とガス流量に

大きく影響を受けることが明らかとなった。

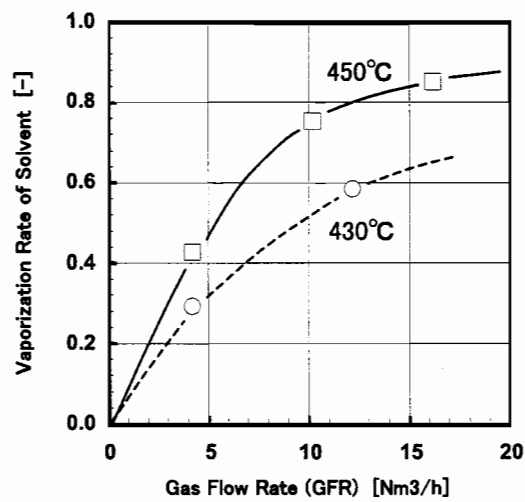


Fig. 1-3 Relation between Gas Flow Rate and Vaporization Rate of Solvent (b.p. 180-420°C)

Table 1-1 に示す反応条件の範囲で実施した 9 4 条件の実験について反応器内液と生成液の分析を行った結果、溶剤留分の気相移行率は反応条件や溶剤性状によって大きく影響され、約 2 5 % から 9 5 % まで変化することがわかった。

② 溶剤留分の気相移行量推算式の導出

①で述べた検討結果から、反応器内部における溶剤留分の気液分配に影響を与える因子として、反応温度・反応圧力・反応器へのガス供給量および石炭をスラリー化する際に使用した溶剤の沸点分布とその性状の 5 種類の因子を用いることとした。ここで、溶剤留分の沸点分布を表す代表値として溶剤留分の 5 0 vol% 留出温度 (Tb₅₀) を、溶剤留分の性状を表す因子として溶剤の H/C (原子比) を使用した。これら 5 種類の因子を用い、反応器内の溶剤留分の気液分配に関する実験値との相関を検証するために回帰分析を行った結果 (3) 式を得た。

$$\begin{aligned} R_v(\text{Sol}v) = & 0.0057 \times [T] - 0.0521 \times [P] - 0.00262 \times [Tb_{50}] \\ & + 0.701 \times [H/C] + 0.0299 \times [GFR] - 1.48 \end{aligned} \tag{3}$$

ここで、

R_v(Sol_v) : 反応器内における溶剤留分の気相移行率
T : 反応温度 [°C] P : 反応圧力 [MPa]

T_{b50} : 溶剤留分の50 vol%留出温度 [°C]
 H/C : 溶剤留分の H/C [-]
 GFR : 反応器系へ供給するガスの体積流量 [Nm³/h]

この回帰式から求めた反応器内における溶剤留分の気相移行率の計算値と、反応器内液と生成液の分析値を使って(1)、(2)式から求めた溶剤留分の気相移行率との比較を Fig. 1-4 に示す。両者は良好な一致を示しており(相関係数0.91)、反応器内部の溶剤留分の気液分配挙動に与える反応条件の影響は、これらの因子を使ってほぼ推算できることがわかった。

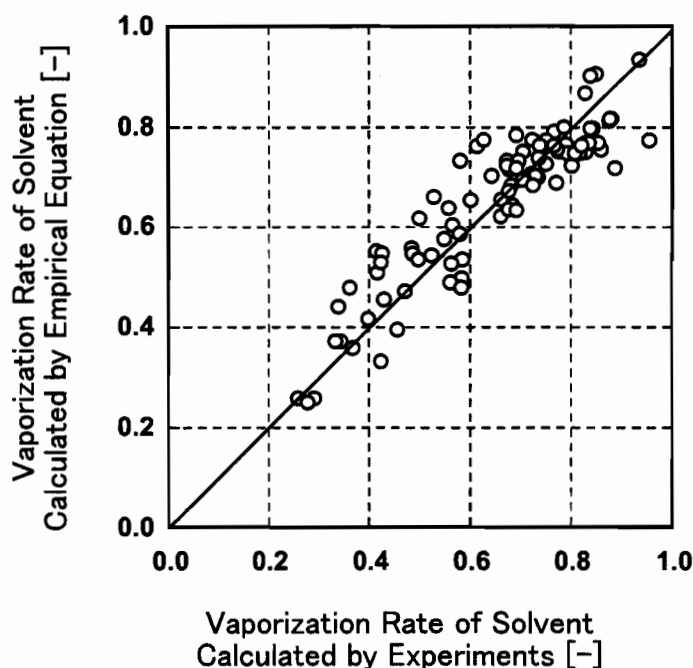


Fig. 1-4 Relation of Calculated Vaporization Rate for Solvent Fraction (180-420°C) between by Experiments and by Empirical Equation

③ SRK法による気液平衡推算結果

反応器内における溶剤留分の気液分配挙動について、SRK法を用いた推算結果と、反応器内液および生成液の分析値を使って(1)、(2)式から求めた実験値との比較を Fig. 1-5 に示す。両者は良好な一致を示しており(相関係数0.97)、ここで開発したSRK法に基づく気液平衡推算法についても、反応器内における溶剤留分の気液分配挙動を精度良く推算できることが確認された。

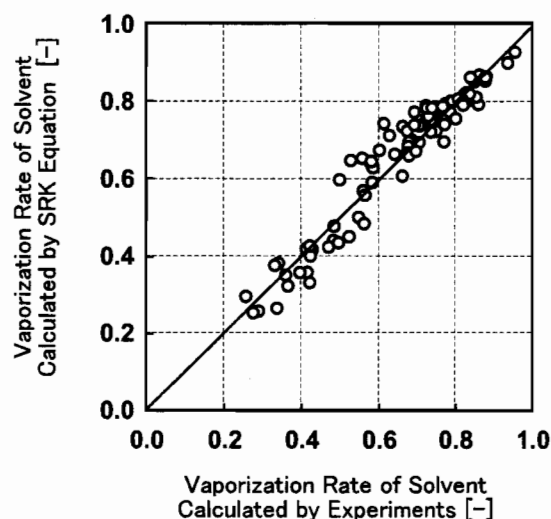


Fig. 1-5 Relation of Calculated Vaporization Rate for Solvent Fraction (180-420°C) between by Experiments and by SRK Equation

次いでSRK法に基づく気液平衡推算が、反応温度・反応圧力・溶剤の沸点分布・溶剤の性状・ガス供給量等の反応条件の影響について予測可能かを確認するために、(3)式による推算結果とSRK法に基づく推算結果の比較を行った。Fig. 1-6にその結果を示す。両者は良好な一致を示しており、SRK法に基づく気液平衡推算法は、反応条件の違いによる反応器内の気液分配への影響を精度良く推算できることが確認された。

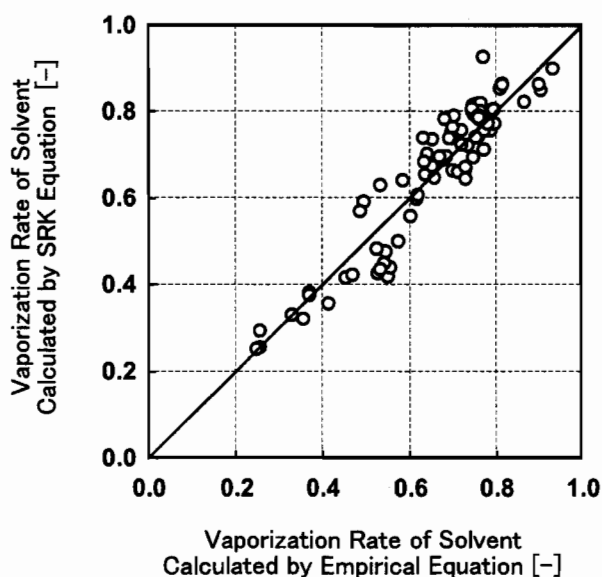


Fig. 1-6 Relation of Calculated Vaporization Rate for Solvent Fraction (180-420°C) between by Empirical Equation and by SRK Equation

以上のように、ここで開発したSRK法に基づく気液平衡推算法により、溶剤留分の気相移行率や反応条件の気液分配挙動に対する影響を精度良く推算できることがわかった。したがって、本推算法は液化反応成績や反応速度の評価、ならびに反応器シミュレーション手法を用いたスケールアップ検討や反応器設計等に活用できることが明らかとなった。

(3) まとめ

連続石炭液化試験装置を用いて褐炭液化反応を行い、反応過程で反応器内液を抜き出し、反応条件と反応器内液から求めた気液分配挙動の関係を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 反応器内における溶剤留分（180—420℃留分）の気液分配挙動は、反応条件に大きく影響され、本研究で検討した反応条件の範囲では、溶剤留分の気相移行率は25%から95%まで変化した。
- ② 反応器内における溶剤留分の気相移行率は、反応温度・反応圧力・反応器系へのガス供給量・原料溶剤の沸点分布および原料溶剤の性状からなる5つの因子を使ってほぼ推算できることがわかった。また、これらの因子の影響を表す推算式を導出した。
- ③ SRK法に基づく気液平衡推算結果と実験データより求めた溶剤留分の気相移行率は良好な一致を示した。
- ④ SRK法に基づく気液平衡推算法によって、反応条件の違いによる反応器内の気液分配挙動の影響を良好に推算できることがわかった。

以上の結果より、ここで開発した気液平衡推算法は、石炭液化反応器内における実質の滞留時間に基づく反応速度の算出や反応成績の評価、ならびに反応器の設計等に有効に活用できるものと考えられる。

1. 2 ガスホールドアップ推算

石炭液化反応器において、ガスホールドアップは、反応器の実質滞留時間を求める際に不可欠であるが、ガスホールドアップに関する高温・高圧条件下での研究例は少ないのが現状である。本章では、パイロットプラントおよび小型連続試験装置におけるガスホールドアップを検討した結果、ならびに、それらに基づいて導出したガスホールドアップ推算式とその精度について述べる。

(1) 実験

① パイロットプラントにおけるガスホールドアップ測定法

商業規模の石炭液化プラントでは気泡塔反応器が使用されるため、スケールアップを容易にするために、パイロットプラントでも気泡塔反応器が採用された。

パイロットプラントのガスホールドアップについては、トレーサーを用いた過渡応答法を使って求めたが、この反応器は肉厚が 100mm 以上もあり、測定は容易ではないため、豪州の CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Australia)で開発された中性子減衰法 (NAT 法、Neutron Attenuating Tracer Technique) を用いて測定した。その原理を Fig. 1-7 に示す。

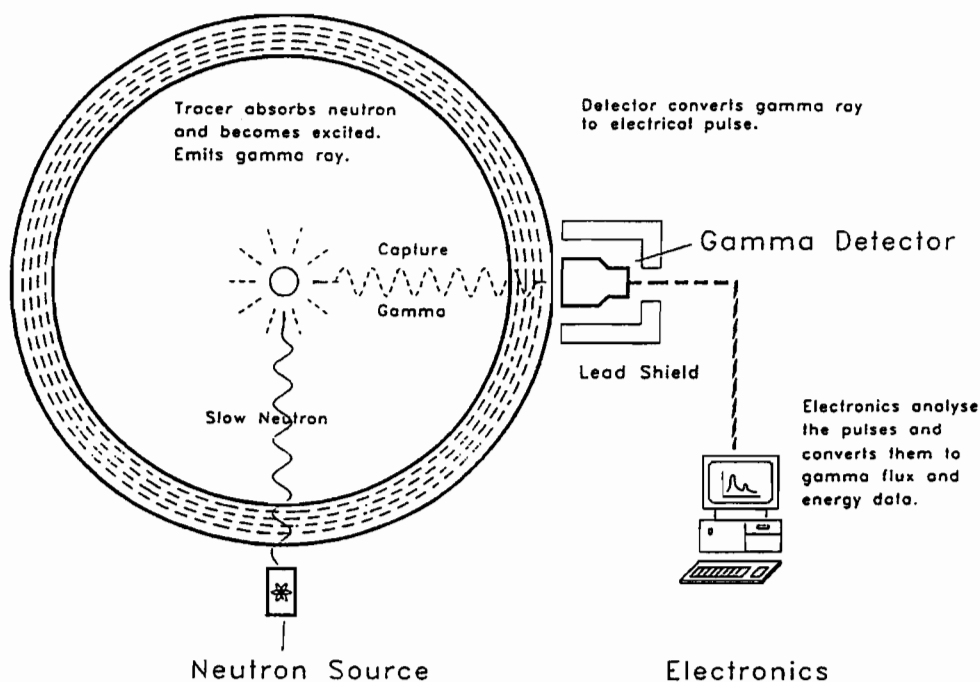


Fig. 1-7 Principle of Neutron Attenuating Tracer Technique

カリフォニウム 252 を中性子線源とし、線源と検出器は反応器外面に設置する。トレーサーとして投入したガドリニウムが熱中性子を吸収して一旦励起され、 $10^{-18} \sim 10^{-24}$ 秒で基底状態に戻る際にガンマ線を放出する。ガンマ線は反応器壁を通過する際の減衰率が小さく、反応器外面に設置された検出器で検出可能であり¹¹⁾、得られた過渡応答データからガスホールドアップを算出した¹²⁾¹³⁾。

② 小型連続試験装置 (Bench Scale Unit) におけるガスホールドアップ測定法

商業規模石炭液化プラントでは完全混合槽型の気泡塔反応器が採用されるが、小規模な連続装置では気泡攪拌方式で完全混合状態を得ることは困難であるため、電磁誘導による機械攪拌方式の反応器を用いている。

ガスホールドアップについては、実装置を使って測定するのが望ましいが、測定が困難であるため、コールドモデルによりガス遮断法を使って測定した。

(2) 結果と考察

パイロットプラントにおけるガスホールドアップの測定結果を Fig. 1-8 に示す。これらはパイロットプラントの溶剤運転時および石炭運転時における測定結果を、ガス線速度(U_g)を横軸として表したものである。パイロットプラントでは4基の反応器を直列に設置しており、R-201/R-203 は溶剤運転時の第1反応器から第3反応器までのガスホールドアップ平均値を、R-201/R-204 は第1反応器から第4反応器までのガスホールドアップ平均値を示す。また、Run 9-1 Coal Ope.は、石炭運転時の各反応器のガスホールドアップを示す。

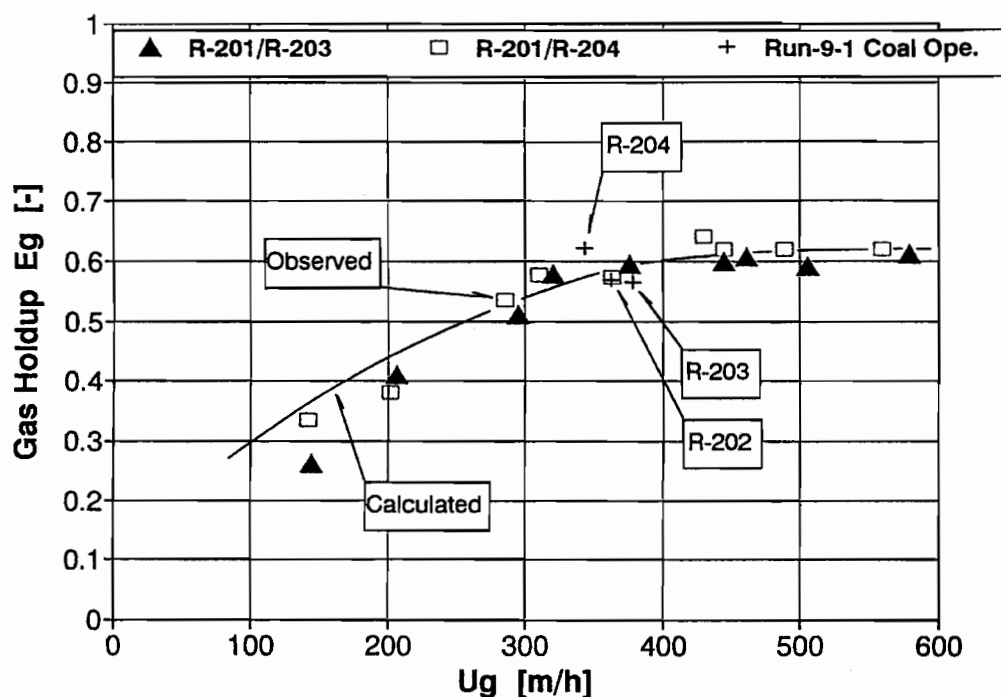


Fig. 1-8 Comparison of Observed and Calculated Gas Holdup

溶剤運転時と石炭運転時のガスホールドアップの差は小さいが、これら値は通常の水—空気系におけるガスホールドアップより大きい値を示しており、ガス線速度の高い領域ではガスホールドアップは60%にも達することが明らかとなった。

これらの結果から求めたガスホールドアップ推算式を(4)式と(5)式に示す。Fig. 1-8 に示すように、推算式による推算結果と実測値は良好な一致を示しており、気泡塔型の褐炭液化反応器系におけるガスホールドアップは、これらの推算式を使って求めることができる。

$$U_G + U_L < 0.1 \text{ m/sec のとき、} \frac{U_G}{\varepsilon_g} - 1.0 (U_G + U_L) = 0.062 \quad (4)$$

$$U_G + U_L > 0.1 \text{ m/sec のとき、} \frac{U_G}{\varepsilon_g} - 1.51 (U_G + U_L) = 0.011 \quad (5)$$

ここで、

ε_g : ガスホールドアップ (-)

U_G : ガス線速度 (m/sec)

U_L : 液線速度 (m/sec)

一方、小型連続試験装置については、コールドモデルを使い、種々の条件でガスホールドアップを測定して導出した結果から、ガスホールドアップ推算式として(6)式が得られている¹⁴⁾。

$$\varepsilon_g = 3.30 Q_g^{0.55} N^{0.55} d^{0.62} \nu^{-0.14} \quad (6)$$

ここで、

Q_g : ガス体積流量 (m³/sec)

N : 攪拌機回転数 (rpm)

d : 攪拌翼直径 (m)

ν : 液粘度 (kg/m · sec)

(6)式による推算値と実験値の比較を Fig. 1-9 に示す。両者は良好な一致を示しており、小型連続試験装置の反応器のガスホールドアップは、(6)式で推算できることが明らかとなった。

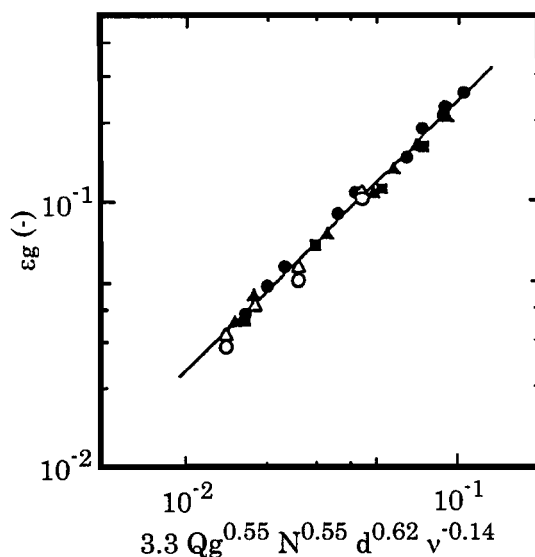


Fig. 1-9 Comparison of Observed and Calculated Gas Holdup

(3) まとめ

褐炭液化反応器のガスホールドアップを測定し、ガスホールドアップに関する推算式を得た。ここで得られたパイロットプラントおよび小型連続試験装置に関する推算式と実験値は良好な一致を示し、これらのガスホールドアップ推算式は反応器の実質滞留時間の算出に有効と考えられる。

1. 3 液密度推算

石油工業では、既に各種の物性推算手法が体系化されており、American Petroleum Institute の「Technical Data Book --- Petroleum Refining」などに詳しく述べられているが、一般に、石炭液化油は、パラフィン系炭化水素を主成分とする石油類とは性状が異なり、多環芳香族炭化水素類を主成分に、フェノール類などの含酸素化合物、キノリン類などの含窒素化合物などを含むため、物性値も石油類とは異なる。

また、石炭液化油系については、Gray ら¹⁵⁾が瀝青炭を対象としたSRC-II プロセス¹⁶⁾の生成油に関する実測値をもとに、推算法を提案しているが、褐炭は、瀝青炭ほど縮合環構造が発達しておらず、酸素含有量が多いのが特徴で、製品液化油にもこの影響があると考えられ、Gray らの推算法の手法自体は参考になるが、そのまま適用するには限界があるものと考えられる。

そこで、パイロットプラントから得られた液化油について、種々の物性や性状を分析するとともに、褐炭液化油系に適した物性推算法を検討してきた。

ここでは、反応器内の滞留時間に関与する液密度の推算方法について述べる。

(1) 推算法

Gray らは、SRC-II プロセス液化油の液密度を常温から 250℃まで実測し、臨界点近傍までの推算を想定して下記のような推算法を開発した。

任意の温度で、常圧における密度を ρ とすると、

$$\rho = \rho_r \left(\frac{\rho_{ref}}{\rho_{r,ref}} \right) \quad (7)$$

ここで、

- ρ : 任意の温度における密度
- ρ_r : 基準温度 t_0 [℃] における実測密度
- ρ_{ref} : (8)式で算出した任意の温度における reference 密度
- $\rho_{r,ref}$: (8)式で算出した基準温度 t_0 [℃] における reference 密度

$$\rho_{ref} = 0.28412^{-(1.0-t/T_c)^{2/7}} \quad (8)$$

ここで、

T_c : 臨界温度

(8)式は Rackett の式¹⁷⁾の一定数型である。

種々の推算法を検討した結果、褐炭液化油についても、基本式として(7)式を採用することとした。ここで、(8)式を計算するためには T_c が必要となるが、詳細留分に分画した各留分の臨界温度 T_c は Wilson の式¹⁸⁾で求め、全留分の T_c はモル分率による加重平均の混合則((9)式)を使って算出した。

$$T_{c_t} = \sum (X_i \times T_{c_i}) \quad (9)$$

ここで、

T_{c_t} : 全留分の臨界温度

X_i : i 留分のモル分率

T_{c_i} : i 留分の臨界温度

また、(7)式における密度の実測値 (ρ_r) には、60° F で測定した褐炭液化油の密度のデータが必要となるが、液化油の性状の違いを加味するため、H/C (液化油の H と C の原子比、水素化の程度を表す)、bp (沸点)、N+S+O (ヘテロ原子の含有量(wt%)) をパラメータとして得た(10)式の実験式を使って算出する。

$$\rho_r = 0.952 - 0.284 \ln(H/C) + 0.093 \ln(bp/100) + 0.00531 (N + S + O) \quad (10)$$

液密度の圧力補正については、石油系で確立されている API の方法¹⁹⁾を適用することとした。この手法は石炭液化油に対しても有効であると考えられている²⁰⁾。

(2) 結果と考察

褐炭液化油の密度について、本手法で求めた密度と実測値の比較を Fig. 1-10 に示す。両者は良好な一致を示しており、褐炭液化油の密度推算において、本手法の有効性が明らかとなった。

石炭液化油系の液密度の圧力依存性については、実測値が報告されておらず、上記推算法の検証には課題が残るが、性状の変動範囲の限られた褐炭液化油系で、反応器内の滞留時間を求めるという限定された用途において、この圧力補正方法は適用できるものとした。

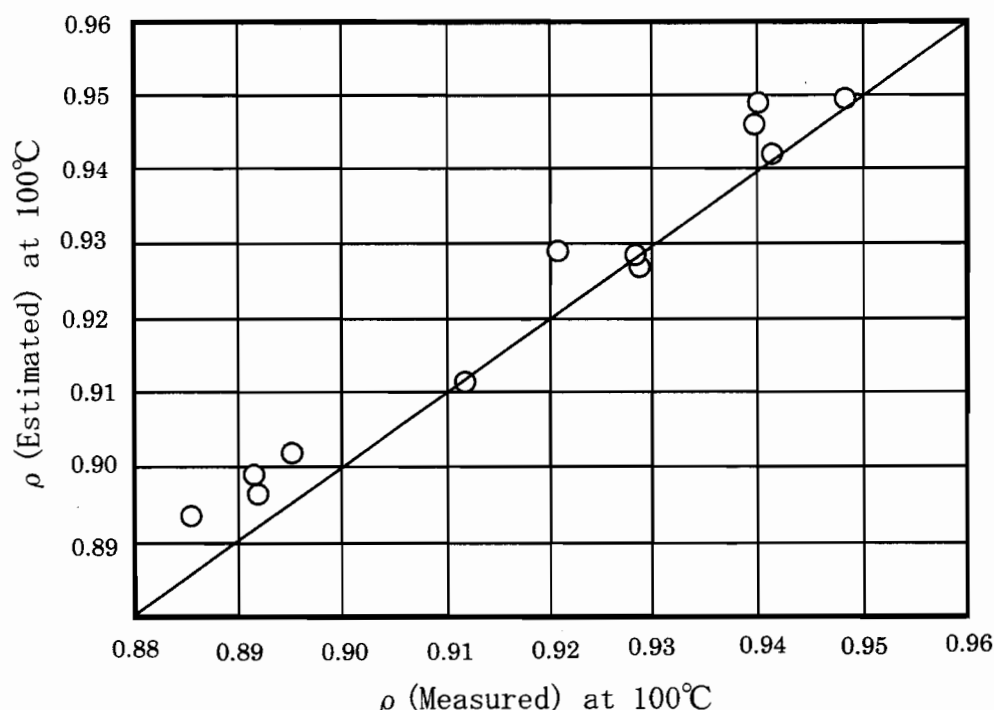


Fig. 1-10 Comparison between Estimated and Measured Density at 100°C

(3) まとめ

GrayらがSRC-IIプロセスの液化油の液密度を推算するために開発した手法について、褐炭液化油系への適用性を検討した。

本手法で必要となる臨界温度については、褐炭液化油の物性測定値を使って Wilson の式によって求めた。また、基準温度（ここでは 60° F を用いた）における実測密度については褐炭液化油の実測密度を用いた。これらのデータを本手法に適用することによって、常圧における密度を良好に推算できることが明らかとなった。

石炭液化油系の液密度の圧力依存性については、実測値が報告されておらず、推算法としての検証が困難という課題は残るが、性状の変動範囲の限られた褐炭液化油系で、反応器内の滞留時間を求める限られた用途においては、本手法における圧力補正法が適用できるものと考えられる。

1. 4 まとめ

高温・高圧条件下の気液固三相流動状態で運転される石炭液化反応器における実質滞留時間を求めるために、液化条件下で適用できる気液平衡・ガスホールドアップ・液密度の推算手法を開発した。

SRK法に基づく気液平衡推算法で算出した反応器内の気液分配比と小型連続試験装置で実測した気液分配比は良好な一致を示し、本手法で褐炭液化反応器内の気液分配挙動を

良好に推算できることが明らかとなった。

ガスホールドアップは装置形状によって異なると考えられることから、パイロットプラントにおけるガスホールドアップを測定して、推算式を導出した。この推算式から求めたガスホールドアップと実測値は良好な一致を示し、褐炭液化反応器系のガスホールドアップを良好に推算できることが明らかとなった。

常圧下における液密度推算については、Gray らの開発した手法を褐炭液化油系に適用することによって、良好に推算できることが明らかとなった。液化油の液密度の圧力依存性については、実測値が報告されておらず、推算法の検証については課題が残るが、性状の変動範囲の限られた褐炭液化油系で、反応器内の滞留時間を求めるという限定された用途については、本手法による圧力補正方法が適用できるものと考えられる。

【参考文献】

- 1) Okuma, O., Yasumuro, M., and Matsumura, T., *Fuel*, **75**, 313 (1996)
- 2) 松尾和芳、日本エネルギー学会誌、**73**、378 (1994)
- 3) 大隈修、安室元晴、矢内俊一、日本エネルギー学会誌、**76**、550 (1997)
- 4) 大隈修、清水孝浩、安室元晴、矢内俊一、日本エネルギー学会誌、**76**, 297 (1997)
- 5) 平成 4 年度ニューサンシャイン計画「石炭技術開発」AIST/NEDO 合同研究成果発表・討論会、第 1 分冊 (1992)
- 6) 大隈修、矢内俊一、平野龍夫、松村哲夫、日本エネルギー学会誌、**72**、179 (1993)
- 7) Reid, R., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, Inc.
- 8) Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972)
- 9) Riazi, M.R. and Daubert, T.W., *Hydrocarbon Process.*, **59**, 115 (1980)
- 10) Chao, K.C., "Phase equilibrium in coal liquefaction processes. Final report", EPRI-AP-3450 (1984)
- 11) Clark, K. N., *Proceedings of the Second Japan/Australia Joint Technical Meeting on Coal*, 225 (1992)
- 12) Tanaka, Y., Tamura, M., Kageyama, H., and Clark, K., *Proceedings of the Second Japan/Australia Joint Technical Meeting on Coal*, 198 (1992)
- 13) Kageyama, H., Nakako, Y., Kawai, S., Tanaka, Y., Tamura, M., and Clark, K.N., *Second Japan/German Bubble Column Symposium*, 123 (1992)
- 14) 大隈修、ビクトリア褐炭液化プロセスの開発に関する研究、39 (1991)
- 15) Gray, J. A., Brady, C. J., Cunningham, J. R., Freeman, J. R., and Wilson, G. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 410 (1983)
- 16) Schmid, B. K. and Jackson, D. M., *Proceedings of the Third Annual Conference on Coal Gasification and Liquefaction*, University of Pittsburgh, PA (1976)
- 17) Rackett, H. G., *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 514 (1970)

- 18) Wilson G. M., Johnson, G. H., Hwang, S. C., and Tsonopoulos, C., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **20** (1981)
- 19) API Technical Data Book PROCEDURE 6A3.8
- 20) Tsonopoulos, C., Heidman, J. L., and Hwang, S. C., "Thermodynamic and Transport Properties of Coal Liquids", John Wiley & Sons (1986)

第 2 章 褐炭液化反応に及ぼす反応因子

第2章 褐炭液化反応に及ぼす反応因子

石炭液化反応は高温・高圧の反応条件下で、熱分解によって生成したフラグメントに水素を添加して安定化させ、軽質な炭化水素を得ることと言える。しかしながら、液化反応が進行する反応場は複雑で、多くの因子が絡み合っており、反応に関与する個々の物理的因子や化学的因子の影響を明らかにしていくことは容易ではない。例えば、連続試験装置で反応温度を変えた実験を行った場合を想定すると、得られた反応結果には、反応温度の影響のみを含んでいるわけではなく、反応温度の違いによる気液平衡の影響、すなわち、滞留時間の影響や反応物濃度、触媒濃度への影響など、様々な因子の影響も包含されたものとなる。これらの影響を回避するために、オートクレーブなどの回分式反応器を使用して実験を行うと、気液平衡や水素分圧などの反応場に与える影響が連続試験装置を用いた場合とは異なるために、現実の反応器とは異なる領域で実験をしてしまう可能性を有している。

本章では、オートクレーブによる実験結果を参考にしながら、連続装置による実験結果を使って、ひとつひとつの反応因子の影響を分離した解析を行うことにより、上記のジレンマを解消し、褐炭液化反応に対する反応因子の影響を明確にしてきた結果について述べる。

2. 1 液化反応に及ぼす因子の評価方法

(1) 液化試験

実験には内容積 5 リットルの攪拌槽型反応器（オートクレーブ）と石炭処理量 0.1 トン／日の小型連続試験装置（Process Development Unit, PDU）を用いた。

生成液は ASTM-D 1160 法に準拠した単蒸留法で CLB 分（Coal Liquid Bottom、沸点 420℃以上）、溶剤留分（沸点 180～420℃留分）、ナフサ留分（沸点 180℃以下）、および水の 4 成分に分離した。溶剤留分とナフサ留分の和を液化油留分（Oil または Distillate）と呼ぶ。

ガス成分はガスクロマトグラフを用いて分析した。生成ガス中の主成分は一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタンであり、これらを総称してガス（Gas）と呼ぶ。

(2) 反応因子の影響に関する定性的評価方法

Fig. 2-1 に CLB 収率と他の成分収率（水素消費量、CO+CO₂ 収率、水収率、炭化水素ガス収率、液化油収率）の関係を示す。これらの収率は CLB 収率と良好な相関関係があり、とくに液化油収率との相関は高い。また、実験精度の点からも、生成液の分析時の油水分離の難しさなどを考慮すると、CLB 収率の方が実験誤差が少ないと考えられ、反応性を評価するのに適していると考えられる。本来であれば、液化性能を評価する際には、液化

油収率で判断するのが一般的であるが、上記のような理由から、液化反応成績に対する反応因子の影響を評価する際には、CLB収率の増減を判断基準として採用することにした。

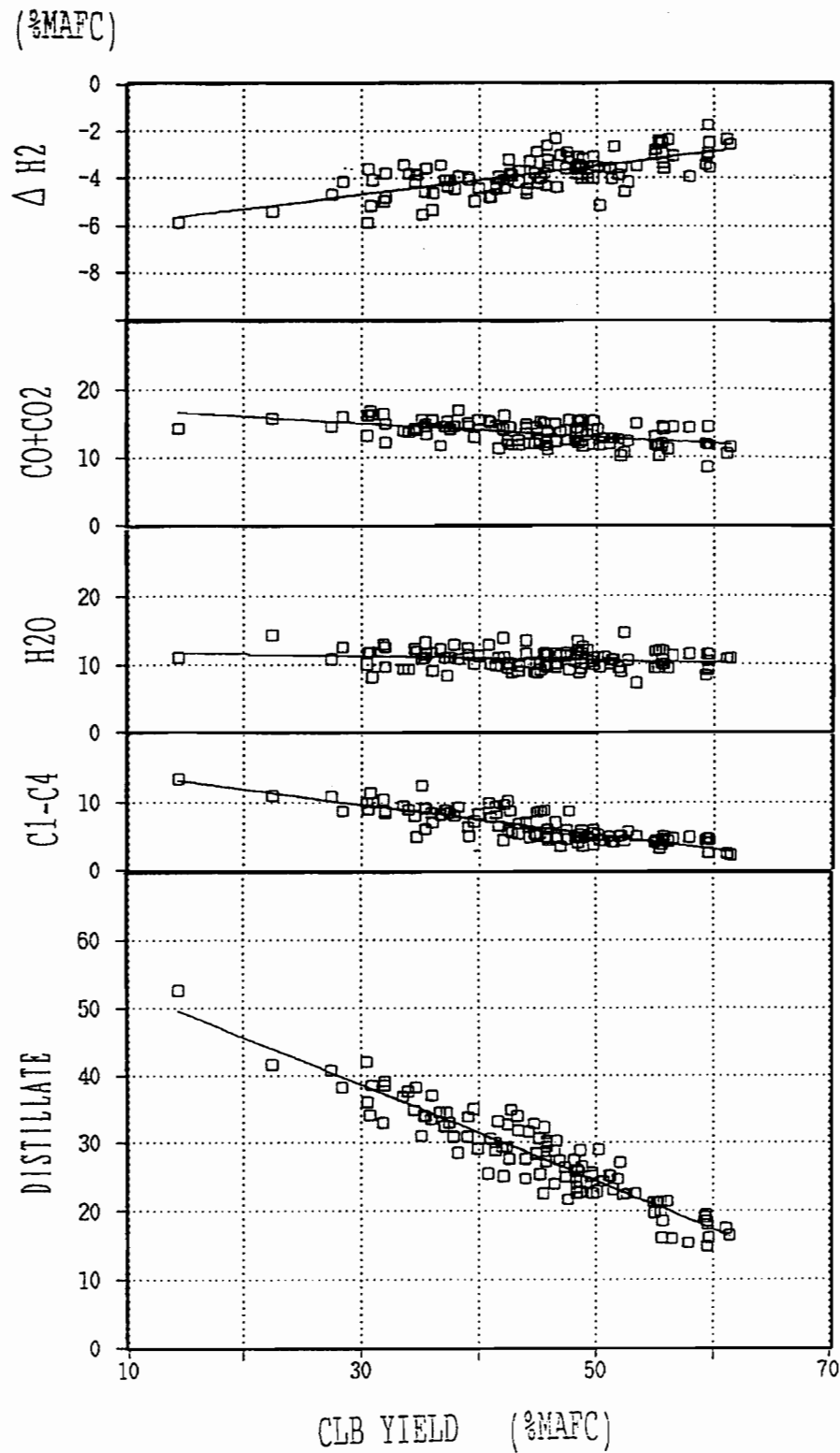


Fig. 2-1 Relation between CLB Yield and Other Yields (PDU Data)

(3) 石炭のみの実験（ボトムリサイクルなし）におけるデータ解析方法

連続装置の試験結果を使って反応成績を評価する場合は、滞留時間分布の影響を考慮した解析を行う必要がある。ここで用いた小型連続試験装置の反応器は、ほぼ完全混合状態の3槽の反応器が直列に設置されているため、完全混合槽列モデルが適用できる。そこで、褐炭液化反応に対する反応因子の影響を評価するに際し、滞留時間分布の影響を分離するために、完全混合槽列モデルと反応速度モデルを使って解析した。

Fig. 2-2は褐炭液化反応を単純化したモデルである。褐炭は反応性が高く、反応初期で急速に分解してCLB、Oil、Gasを生成するため、Fig. 2-2において、 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 と仮定できる。前述のように液化油収率はCLB収率と密接な相関を有しているため、CLB収率に対する反応因子の影響を調べることによって、液化油収率に対する反応因子の影響を調べることができる。CLBの生成（減少）速度はCLBが分解して液化油を生成する過程が律速段階にあると考えられることから、 k_4 の反応速度定数に対する反応因子の影響を調べることにした。

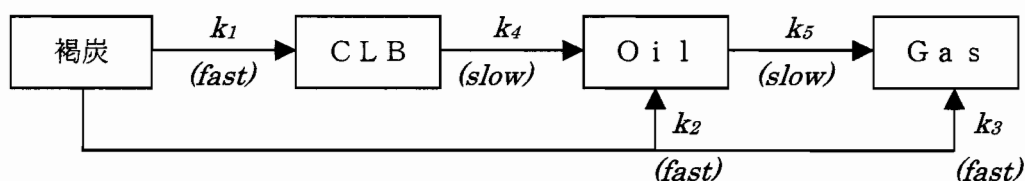


Fig. 2-2 Simplified Reaction Model for Brown Coal Liquefaction
(Once Through Case)

CLBの減少速度がCLB濃度に対して一次と仮定すると、CLBの減少速度は(1)式で記述できる。

$$-\frac{d[CLB]}{dt} = k_4 [CLB] \quad (1)$$

完全混合槽列モデルの物質収支を使って、1槽のみを使って実験した場合、2槽を使って実験した場合、および3槽で実験した場合について、それぞれ下式から反応速度定数を求めることができる。

① 1槽運転の場合

$$\frac{[CLB]_1}{[CLB]_0} = \frac{1}{1 + k_4 \tau} \quad (2)$$

ここで、 $[CLB]_0$: 反応器入口のCLB濃度 [%daf]
 $[CLB]_1$: 反応器第1槽出口におけるCLB濃度 [%daf]
 k_4 : CLBの反応速度定数 [1/min]
 τ : 第1反応器の滞留時間 [min]

したがって、反応速度定数 k_4 は(3)式で算出できる。

$$k_4 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{[CLB]_0}{[CLB]_1} - 1 \right) \quad (3)$$

② 2槽運転の場合

$$\frac{[CLB]_2}{[CLB]_0} = \frac{1}{(1 + k_4 \tau)^2} \quad (4)$$

ここで、 $[CLB]_2$: 反応器第2槽出口におけるCLB濃度 [%daf]

したがって、反応速度定数 k_4 は(5)式で算出できる。

$$k_4 = \frac{1}{\tau} \left(\left(\frac{[CLB]_0}{[CLB]_2} \right)^{1/2} - 1 \right) \quad (5)$$

③ 3槽運転の場合

$$\frac{[CLB]_3}{[CLB]_0} = \frac{1}{(1 + k_4 \tau)^3} \quad (6)$$

ここで、 $[CLB]_3$: 反応器第3槽出口におけるCLB濃度 [%daf]

したがって、反応速度定数 k_4 は(7)式で算出できる。

$$k_4 = \frac{1}{\tau} \left(\left(\frac{[CLB]_0}{[CLB]_3} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (7)$$

反応速度定数として(8)式の Arrhenius 式を仮定すると、(9)式を使って頻度因子を算出することができる。

$$k_4 = A_4 \exp \left(-\frac{E_4}{RT} \right) \quad (8)$$

ここで、 A_4 : C L B 減少速度の頻度因子
 E_4 : C L B 減少速度の活性化エネルギー
 T : 反応温度 [K]

$$A_4 = \frac{k_4}{\exp \left(-\frac{E_4}{RT} \right)} \quad (9)$$

液化成績に対する反応因子の影響を調べるために、個々の反応因子による液化性能への影響を分離する手段として、頻度因子 (A_4) を(10)式のような反応因子の関数として仮定した。この係数を求めることによって、それぞれの因子を分離した形で液化反応に対する反応因子の影響を調べることが可能となる。

$$A_4 = f(x_i) = a_0 \times x_1^{a_1} \times x_2^{a_2} \cdots \times x_n^{a_n} \quad (10)$$

ここで、 x_i : C L B の減少速度に影響を与える反応因子
 a_i : C L B の減少速度に影響を与える反応因子に係る係数
 a_0 : 正味の頻度因子

小型連続試験装置による実験結果を使って頻度因子 (A_4) の関数型を求め、正味の頻度因子 (a_0) と液化性能に影響を与える因子に係る係数 (a_i) を求める。ここで求めた頻度因子 (A_4) と活性化エネルギー (E_4) から C L B 収率の推算値を求めて実験値と比較することにより、反応因子の影響の程度や C L B 収率の推算精度を検討した。

(4) ボトムリサイクル実験におけるデータ解析方法

また、褐炭液化 (B C L) プロセスではボトムリサイクルによって重質油 (C L B 留分) を更に軽質化して液化油を得る方法が採用される。その時の単純化した反応モデルは Fig. 2-3 で表すことができる。ここで、B T M はリサイクルされる成分を表し、C L B と同じ沸

点（420℃以上）範囲の重質油である。

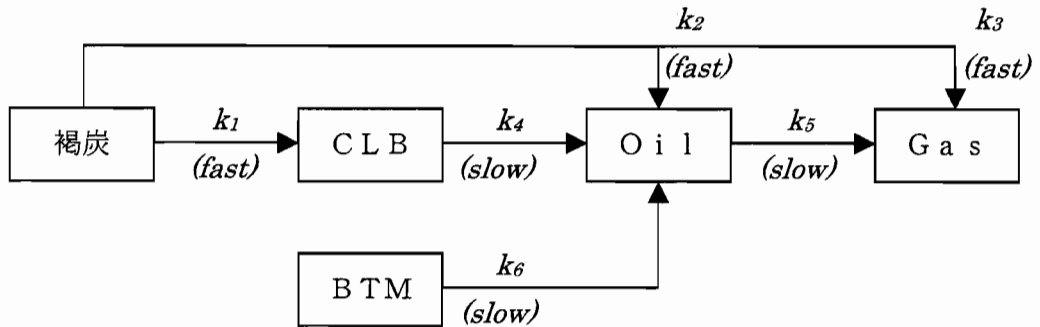


Fig. 2-3 Simplified Reaction Model for Brown Coal Liquefaction
(Bottom Recycle Case)

ボトムリサイクルした場合は、褐炭から生成したCLBの反応速度 (k_4) とリサイクルされたBTMの反応速度 (k_6) に関する相互作用がないものとし、BTMの反応もBTM濃度に対して1次と仮定すると、1槽、2槽、3槽運転のときのBTMの反応速度 (k_6) は褐炭から生成したCLBの反応速度 (k_4) を使って、下記のように求めることができる。

① 1槽運転の場合

褐炭から生成したCLBの物質収支は(2)式であり、リサイクルボトムの物質収支についても同様に下式で計算できる。

$$\frac{[BTM]_1}{[BTM]_0} = \frac{1}{1 + k_6 \tau} \quad (11)$$

ここで、 $[BTM]_0$: 反応器入口のBTM濃度 [%daf]

$[BTM]_1$: 反応器第1槽出口におけるBTM濃度 [%daf]

k_6 : BTMの反応速度定数 [1/min]

τ : 第1反応器の滞留時間 [min]

一方、ボトムリサイクル時のCLB収率 (Y) は、ボトムリサイクルなしのときのCLB収率とリサイクルボトムの反応収率の和として下式で定義される。

$$Y = [CLB]_1 + ([BTM]_1 - [BTM]_0) \quad (12)$$

ここで、 Y : CLB収率 [%daf]

したがって、リサイクルボトムの反応速度定数 k_6 は(13)式で算出できる。

$$k_6 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{[BTM]_0}{Y + [BTM]_0 - [CLB]_0 / (1 + k_4 \tau)} - 1 \right) \quad (13)$$

② 2槽運転の場合

2槽運転も同様に計算すると、リサイクルボトムの反応速度定数 k_6 は(14)式で算出できる。

$$k_6 = \frac{1}{\tau} \left(\left(\frac{[BTM]_0}{Y + [BTM]_0 - [CLB]_0 / (1 + k_4 \tau)^2} \right)^{1/2} - 1 \right) \quad (14)$$

③ 3槽運転の場合

3槽運転も同様に計算すると、リサイクルボトムの反応速度定数 k_6 は(15)式で算出できる。

$$k_6 = \frac{1}{\tau} \left(\left(\frac{[BTM]_0}{Y + [BTM]_0 - [CLB]_0 / (1 + k_4 \tau)^3} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (15)$$

頻度因子として、褐炭から生成したCLBの反応と同様に、Arrhenius 式を仮定すると((16)式)、それぞれの液化試験におけるリサイクルボトムの頻度因子を算出することができる ((17)式)。

$$k_6 = A_6 \exp \left(-\frac{E_6}{RT} \right) \quad (16)$$

ここで、 A_6 : CLB減少速度の頻度因子
 E_6 : CLB減少速度の活性化エネルギー
 T : 反応温度 [K]

$$A_6 = \frac{k_6}{\exp\left(-\frac{E_6}{RT}\right)} \quad (17)$$

反応因子の影響による反応速度に対する影響を定量化するために、頻度因子（ A_6 ）を反応因子の関数として(18)式を仮定すると、それぞれの反応因子の影響を分離した形で頻度因子を求めるための実験式を得ることができる。

$$A_6 = f(y_i) = b_0 \times y_1^{b_1} \times y_2^{b_2} \cdots \times y_n^{b_n} \quad (18)$$

ここで、 y_i : B T M減少速度に影響を与える反応因子
 b_i : B T M減少速度に影響を与える反応因子に係る係数
 b_0 : 正味の頻度因子

石炭のみの実験の場合と同様に、小型連続試験装置による実験結果を使用して頻度因子（ A_6 ）の関数型を求め、正味の頻度因子（ b_0 ）とリサイクルボトムの反応性に影響を与える因子に係る係数（ b_i ）を求める。ここで求めた頻度因子（ A_6 ）と活性化エネルギー（ E_6 ）からリサイクルボトムの転化率に関する推算値を求める。この転化率と石炭のみの反応時のC L B収率の推算値を合成することによって、ボトムリサイクル時のC L B収率の計算値を求め、実験値と比較することにより、反応因子の影響の程度やC L B収率の推算精度を検討した。

（5）検討した反応因子の種類

液化性能に影響を与える因子として、反応温度や反応圧力、滞留時間、触媒量、ボトムリサイクル率といった操作因子の他に、原料の性状として褐炭性状、溶剤性状、リサイクルボトム性状などの影響について検討した。

検討した因子の種類を Table 2-1 に示す。褐炭性状、溶剤性状、リサイクルボトム性状については、実際のプラントの操業時における運転指針としても活用できることを前提にしたため、比較的短時間で定常的に分析できる項目から性状パラメータを選定した。したがって、元素分析、工業分析、NMR分析、蒸留分析、溶剤分別等の手法で分析できるものをパラメータとしている。

Table 2-1 Reaction Parameters Examined in Study

因子の種類		検討した因子		単位	因子の範囲		
					A C (*1)	BSU (*2)	P P (*3)
操作因子	反応温度		℃		400-500	430-450	432-451
	反応圧力		MPa		7-18	11-19	15-21
	水素分圧		MPa		-	11-15	12-16
	ボトムリサイクル率		wt%da/c		0-100	0-96	15-110
	触媒量 (液相中)		wt%da/c			0.5-3.2	0.8-5.2
	滞留時間		min		0-180	21-240	33-60
	反応器数				1	1-3	4
性状因子	褐炭性状	元素分析	H/C	-	0.7-0.9	0.8-0.9	0.8-1.0
			O/C(*100)		25-31	30-32	26-33
		工業分析	揮発分	wt%	46-53	41-58	-
			水分	wt%	6-13	8-16	-
	溶剤性状	元素分析	H/C		0.7-1.4	0.8-1.3	
			O/C(*100)		0.4-6.4	0.3-5.5	1.5-2.7
		¹ H-NMR(*4)	Ha		0.2-0.8	0.2-0.8	
			Hal		0.2-0.3	0.2-0.3	
			Ho		0.0-0.6	0.0-0.5	
		構造指数(*5)	fa		0.3-0.9	0.5-0.9	
			σ		0.3-1.0	0.1-0.4	
			Ln		1.1-3.1	1.1-2.8	
			Hau/Ca		0.1-0.9	0.8-1.0	
		蒸留曲線(*6)	T ₂₅			192-283	
			T ₅₀			253-319	285-323
			T ₇₅			295-360	
	ホトム性状	元素分析	H/C		0.8-1.1	0.7-1.2	0.8-0.9
			O/C		0.2-8.0	0.3-7.0	
		¹ H-NMR	Ha		0.3-0.5	0.1-0.6	
			Hal		0.3-0.3	0.2-0.4	
			Ho		0.2-0.4	0.2-0.6	
		構造指数	fa		0.5-0.8	0.5-0.8	
			σ		0.3-0.9	0.2-0.5	
			Ln		1.2-2.8	1.7-2.5	
			Hau/Ca		0.3-0.7	0.6-0.8	
		工業分析	揮発分	wt%		56-95	
		溶剤分別	HS	wt%		11-96	
			HI-BS	wt%	40-78	3-59	
			BI-PS	wt%	6-40	0-44	
			PI	wt%	0-5	0-21	

(*1) Autoclave condition, (*2) Bench Scale Unit condition, (*3) Pilot Plant condition

(*4) Measured by ¹H- NMR, Ha : aromatic H, Hal : alpha H, Ho : other H(*5) Calculated by conventional procedure¹⁾ using elemental analysis & ¹H- NMR data(*6) T₂₅ : 25 vol.% pour temp., T₅₀ : 50vol.% pour temp., T₇₅ : 75vol.% pour temp.

(6) 褐炭から生成するCLB（初期値）の算出

褐炭の簡素化された液化反応モデルは Fig. 2-2 で表されるが、褐炭から生成するCLBの反応速度を求めるためには、 k_1 と k_2+k_3 の比率を求める必要がある。褐炭は反応性が高く、反応器に入った瞬間にすみやかに反応してCLBを生成するため、 $k_1 \sim k_3 \gg k_4, k_5$ とすることができると考えられる。

そこで、Fig. 2-4 のように、小型連続試験装置(PDU)の反応槽数を変えた実験から(①は1槽のみの運転、②は2槽直列の運転、③は3槽直列の運転を示す)、CLBの初期値を仮定してそれぞれのデータから k_4 を求め、これらの k_4 が一致するCLBの初期値を探索することによって求めた。

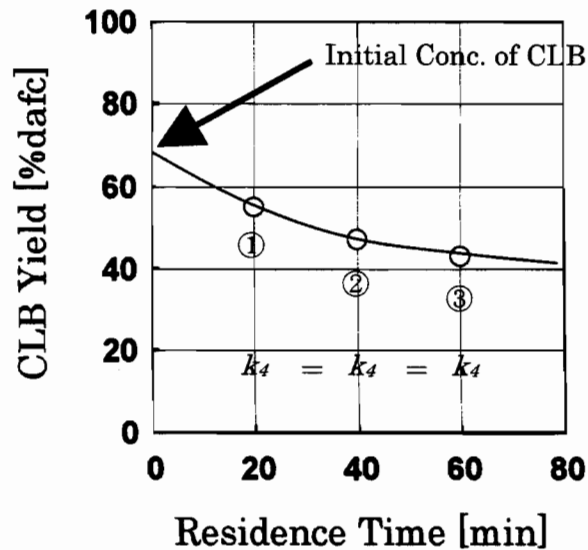


Fig. 2-4 Image of Procedure for Estimating Initial Concentration of CLB

このようにして求めたCLBの初期値は、温度の影響を大きく受け、温度を変えた実験から(19)式を得た。

$$[CLB]_0 = -0.556 \times [Temp] + 305.8 \quad (19)$$

ここで、 $[CLB]_0$: CLBの初期値 [%dafc]

$[Temp]$: 反応温度 [°C]

430°Cでは $[CLB]_0 = 66.7\% \text{dafc}$

450°Cでは $[CLB]_0 = 55.6\% \text{dafc}$

(7) 活性化エネルギー (E_4) の算出

C L B の分解反応の活性化エネルギー (E_4) は反応温度を変えた実験結果から、2.3kcal/mol を得た。この値は通常の化学反応を想定すると小さい値であり、C L B の初期量を推算したときの温度補正が影響を与えている可能性はあるが、この影響を明確に分離することは難しいため、この値を採用して検討を進めることにした。

(8) 活性化エネルギー (E_6) の算出

リサイクルボトムの分解反応の活性化エネルギー (E_6) も、上記と同様に反応温度を変えた実験結果から求め、26.9kcal/mol を得た。この値は一般的な接触水素化分解の活性化エネルギーとほぼ等しく、妥当な値であると考えられる。

2. 2 石炭性状の影響

石炭性状については、元素分析結果に基づく H/C 値 (水素と炭素の原子比)、O/C 値 (酸素と炭素の原子比)、および工業分析結果による揮発分、水分について、液化性能に対する影響を検討した²⁾。

Fig. 2-5 にオートクレーブ実験で得られた、石炭の H/C と液化油収率あるいは C L B 収率との関係についての結果を示す。

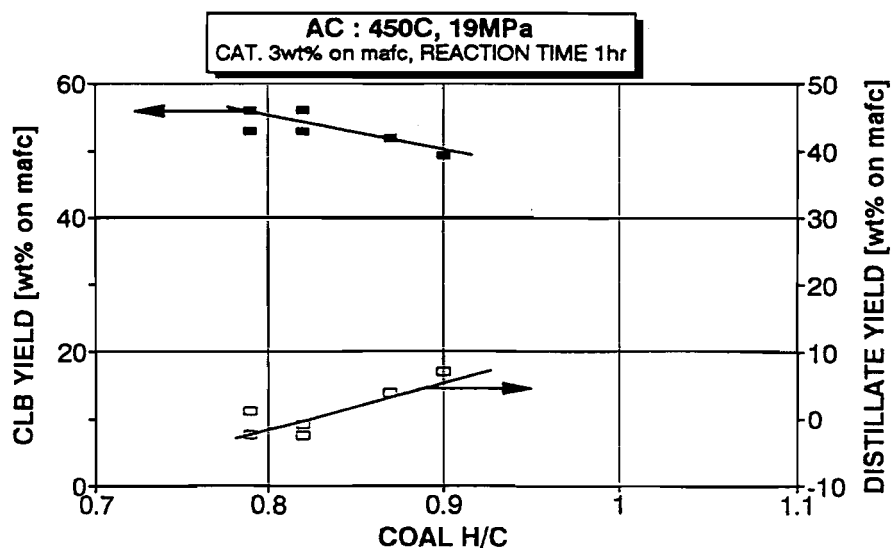


Fig. 2-5 Relation between Liquefaction Performance and H/C of Coal (AC)

Fig. 2-6 および Fig. 2-7 に P D U 実験で、H/C と O/C の C L B 収率に対する影響を調べた結果を示す。H/C の影響についてはオートクレーブと同様の結果が得られた。また、P D U では O/C についても顕著な影響が見られた。

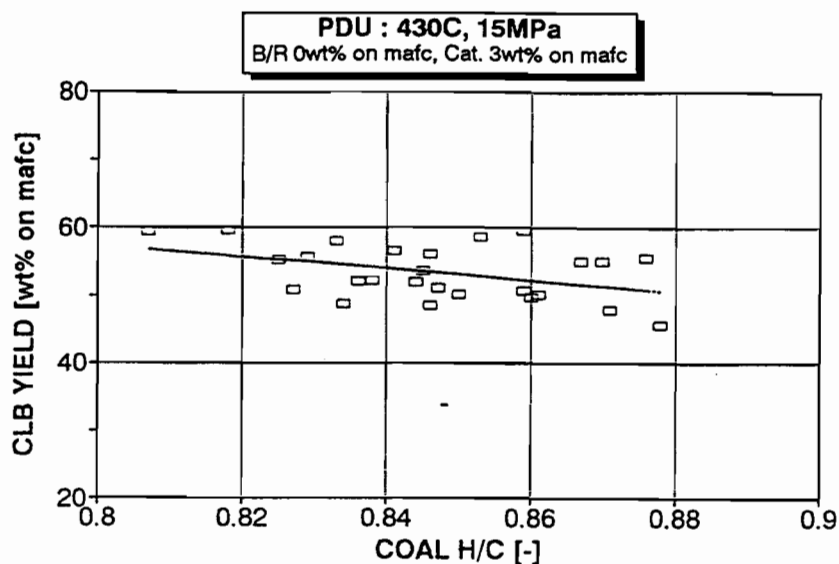


Fig. 2-6 Relation between CLB Yield and H/C of Coal (PDU data)

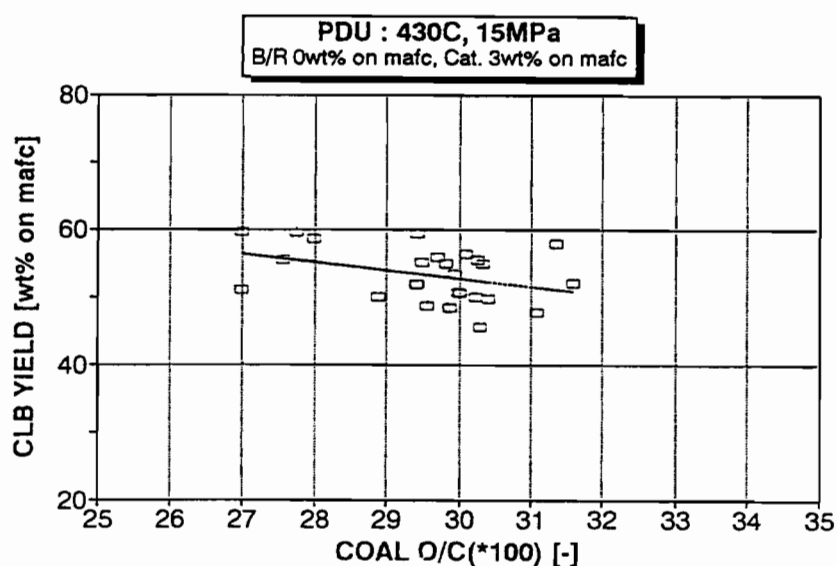


Fig. 2-7 Relation between CLB Yield and O/C of Coal (PDU data)

2. 3 溶剤性状の影響

溶剤性状については、元素分析結果に基づく H/C 値、O/C 値、 ^1H -NMR に基づく構造指数、蒸留曲線など、種々の因子を検討したが、明確な傾向は確認できなかった³⁾。

石炭液化における溶剤留分の役割として、石炭を液化反応器系へ送るときにスラリー化するための溶剤としての役割の他に、石炭液化反応器内では石炭の熱分解フラグメントに

スムーズに水素を受け渡す役割（水素ドナーあるいは水素のシャトラーの役割）が考えられるが、連続装置の反応器内では溶剤留分の多くが気相へ移行し⁴⁵⁾、溶剤の中でも重質な部分が後者の役割を担っているものと推定される。

したがって、原料に用いた溶剤留分全体の分析値では、反応成績に対する影響を把握するのが難しく、厳密には液化反応条件下で液相にとどまっている留分の性状が液化成績に影響を与えるものと推定される。

BCLプロセスにおけるボトムリサイクルでは、リサイクルされるボトム自体が反応して軽質化し、軽質な液化油に転換されるとともに、液化反応器内ではリサイクルボトムが重質溶剤として働き、石炭の熱分解フラグメントへ水素を受け渡す役割や、石炭の熱分解によって生成した重質炭化水素を溶解させて、好ましくないコーキング反応を抑制する働きなどを行うと考えられる。

Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に、リサイクルボトムの H/C と CLB 収率の相関に関する結果を示す。上記のいずれの要素が支配的かは明確でないが、オートクレーブ実験と小型連続試験装置の実験において、リサイクルボトムの H/C の増加とともに、CLB 収率が減少していく傾向が見られた。

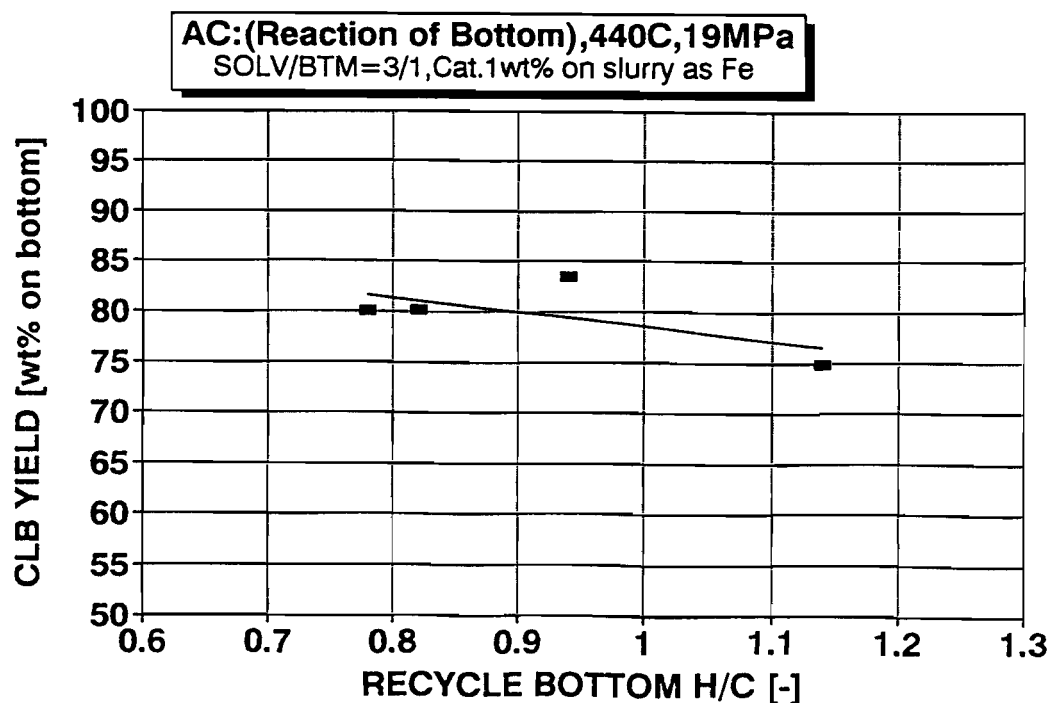


Fig. 2-8 Relation between CLB Yield and H/C of Recycle Bottom
(AC data)

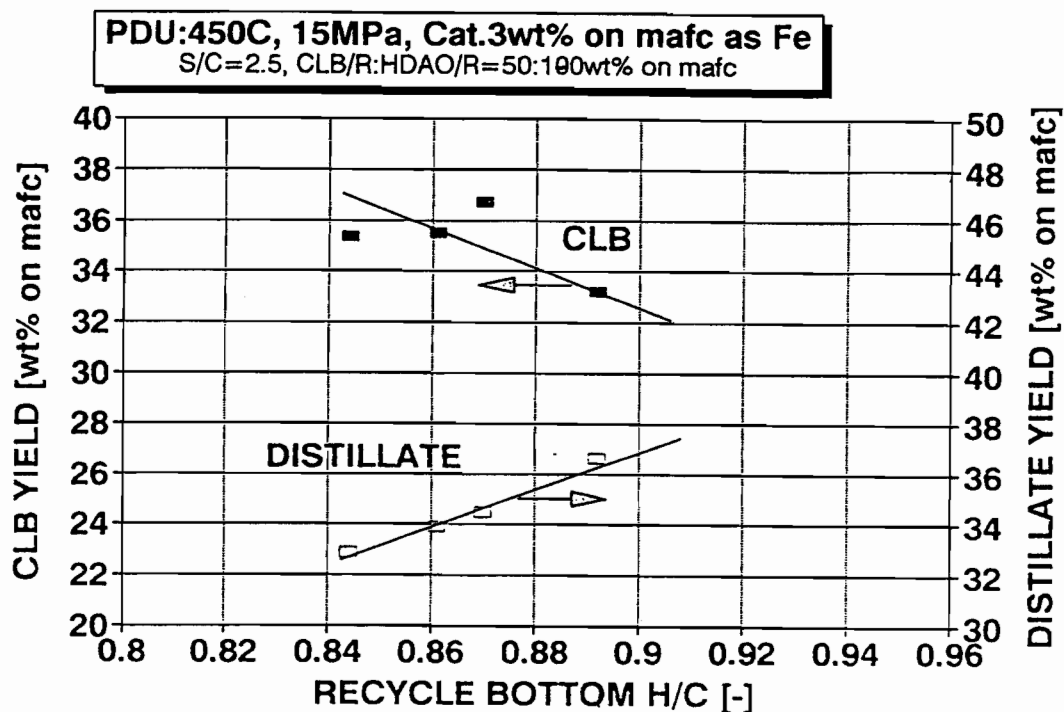


Fig. 2-9 Relation between CLB Yield and H/C of Recycle Bottom (PDU data)

2. 4 操作因子の影響

本書において、操作因子とは液化プラントを操業する際に能動的に操作可能な反応条件を示す。それらの中から液化反応に比較的大きな影響を与えることが想定される反応温度、反応（滞留）時間、触媒量、ボトムリサイクル率、水素分圧などのCLB収率に対する影響を調べた。

(1) 反応温度の影響

Fig. 2-10 にオートクレーブ実験において、反応温度のCLB収率に対する影響を調べた結果を示す。反応温度の上昇とともに、CLB収率は顕著に減少する傾向が見られ、オートクレーブの反応温度における保持時間（TAU）を0分から60分まで変化させても、同様の傾向を示した。Fig. 2-11 には小型連続試験装置を使って反応温度のCLB収率に対する影響を調べた結果を示す。オートクレーブ実験の場合と同様に反応温度の上昇とともに、CLB収率は減少する傾向が見られた。

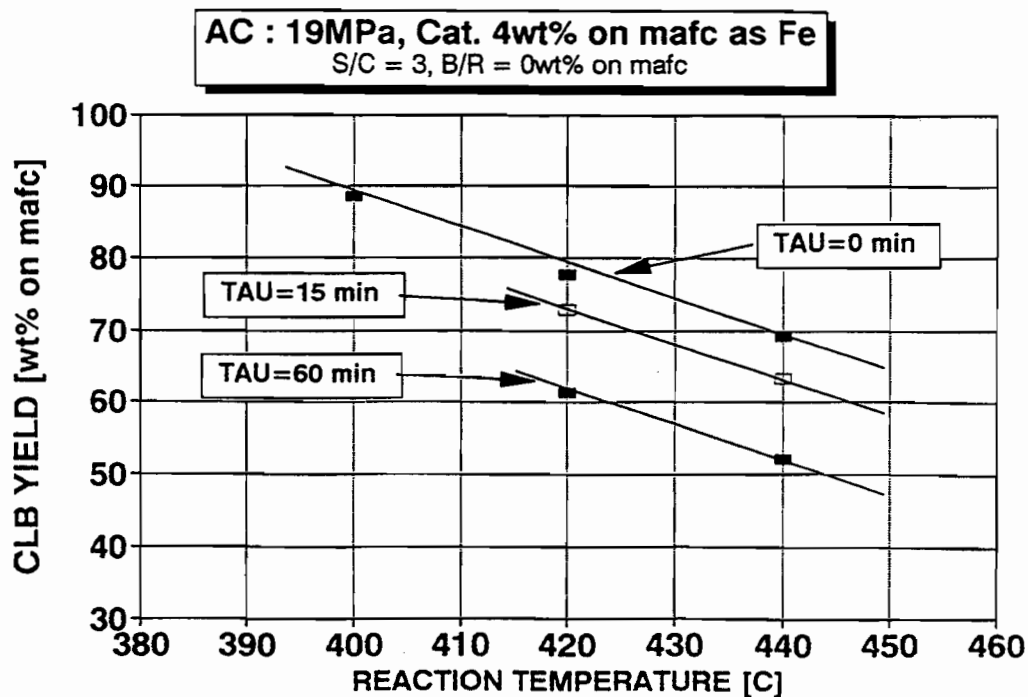


Fig. 2-10 Relation between CLB Yield and Temperature (AC data)

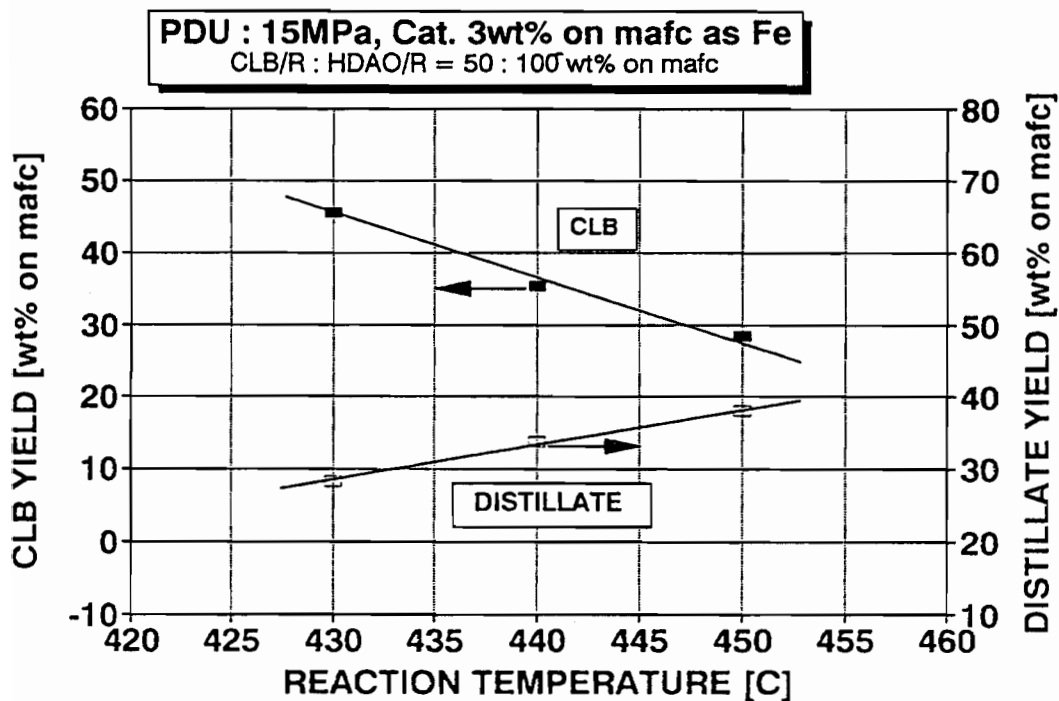


Fig. 2-11 Relation between CLB Yield and Temperature (PDU data)

(2) 反応時間の影響

Fig. 2-12 と Fig. 2-13 に反応時間の CLB 収率に対する影響を示す。反応時間の増加とともに CLB 収率は減少する傾向が見られる⁶⁷⁾。ここで、オートクレーブ実験における反応時間 0 分のデータはオートクレーブの昇温過程における反応結果を示している（反応温度における保持時間 0 分）。

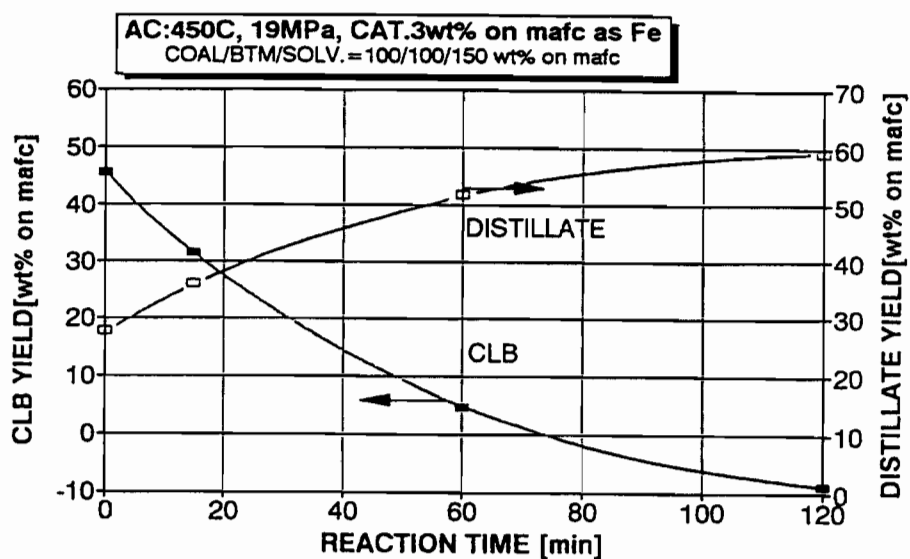


Fig. 2-12 Relation between CLB Yield and Reaction Time (AC data)

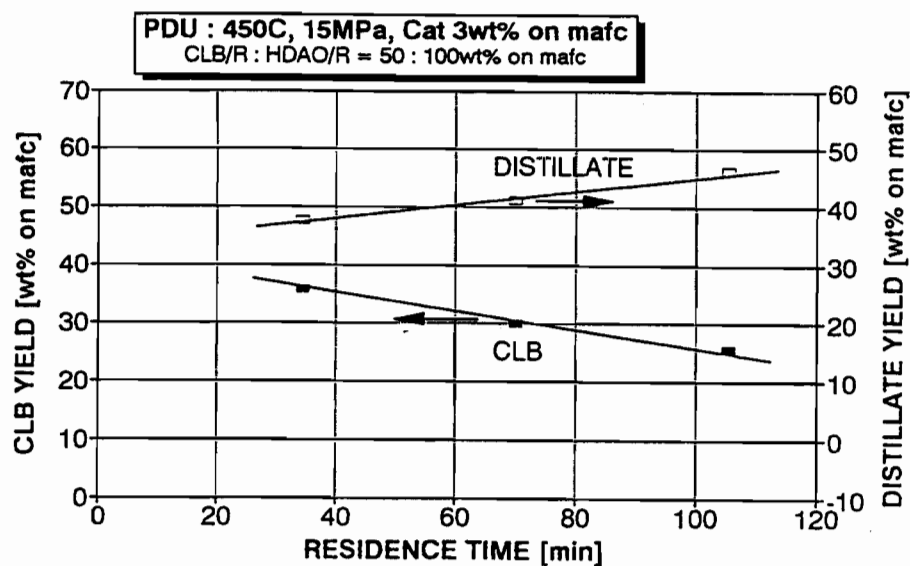


Fig. 2-13 Relation between CLB Yield and Residence Time (PDU data)

(3) 触媒量の影響

Fig. 2-14 と Fig. 2-15 に触媒量の C L B 収率に対する影響を示す。触媒量の増加とともに C L B 収率は減少するが、触媒量が約 7wt% on dafc で飽和する傾向が見られる。

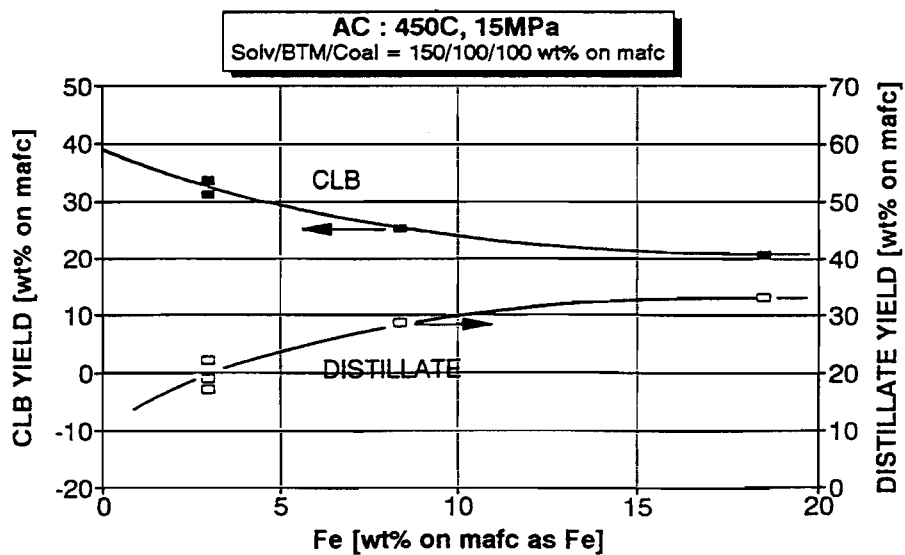


Fig. 2-14 Relation between CLB Yield and Amount of Catalyst (AC)

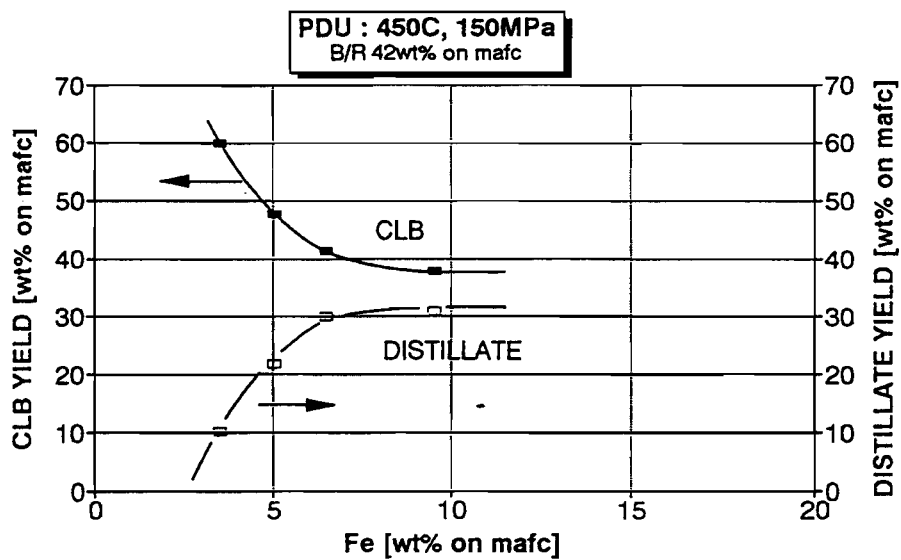


Fig. 2-15 Relation between CLB Yield and Amount of Catalyst (PDU data)

(4) ボトムリサイクル率の影響

Fig. 2-16 にオートクレーブを使ってボトムリサイクル率 (B/R) のCLB 収率に対する影響を調べた結果を示す。ボトムリサイクル率の増加にともなってCLB 収率は顕著に減少する傾向が見られる。ボトムリサイクル時のCLB 収率を(12)式で定義しており、リサイクルボトムが再度反応条件下にさらされることによって反応して、CLB 収率を低下させる効果を持つことになる⁸⁾。図中の相関式は、データを直線近似し、最小自乗法によって求めた直線の傾きとY切片 (ボトムリサイクルしないときのCLB 収率の値) を示す。

Fig. 2-17 に小型連続試験装置を使ってボトムリサイクル率 (B/R) のCLB 収率に対する影響を調べた結果を示す。オートクレーブ実験の場合と同様にボトムリサイクル率の増加にともなってCLB 収率は減少する傾向が見られる。

Fig. 2-18 は同様の試験をパイロットプラント (PP) で行った結果を示している。小型連続試験装置における実験やパイロットプラントにおける実験では、褐炭性状やリサイクルボトムの性状が均一ではなく、データに多少のばらつきは見られるが、ボトムリサイクル率の増加にともなってCLB 収率が減少する傾向は読みとることができる。

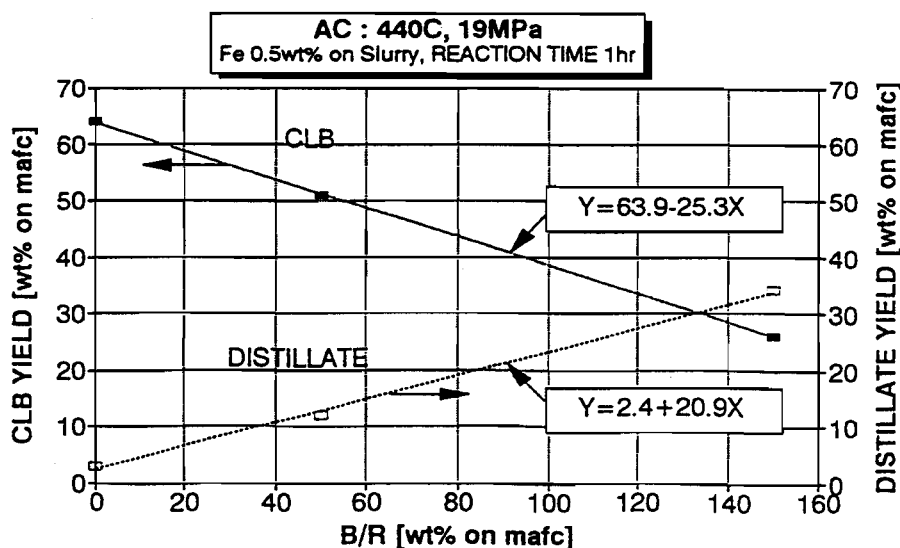


Fig. 2-16 Relation between CLB Yield and B/R Ratio (AC data)

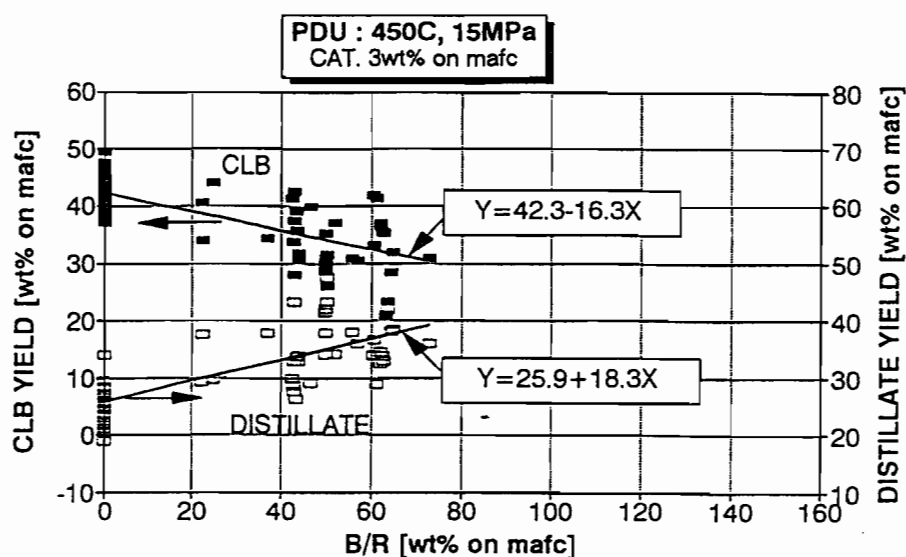


Fig. 2-17 Relation between CLB Yield and B/R Ratio (PDU data)

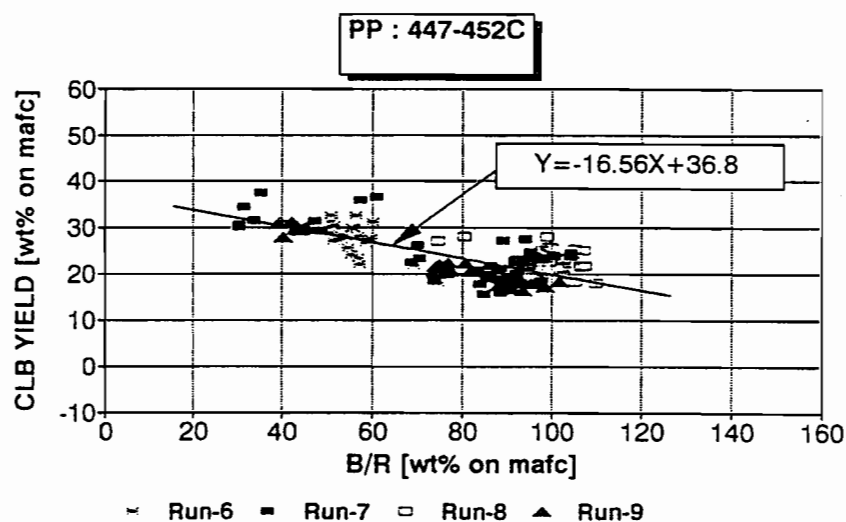


Fig. 2-18 Relation between CLB Yield and B/R Ratio (PP data)

(5) 水素分圧の影響

Fig. 2-19、および Fig. 2-20 に、オートクレーブと小型連続試験装置を用いて、水素分圧のCLB収率に対する影響を調べた結果を示す。褐炭液化反応は通常、全圧として15MPa付近（水素分圧として10～12MPa付近）で運転されるが、この領域では若干水素分圧の影響が見られるものの、勾配は小さく、大きな影響は与えないと考えられる。

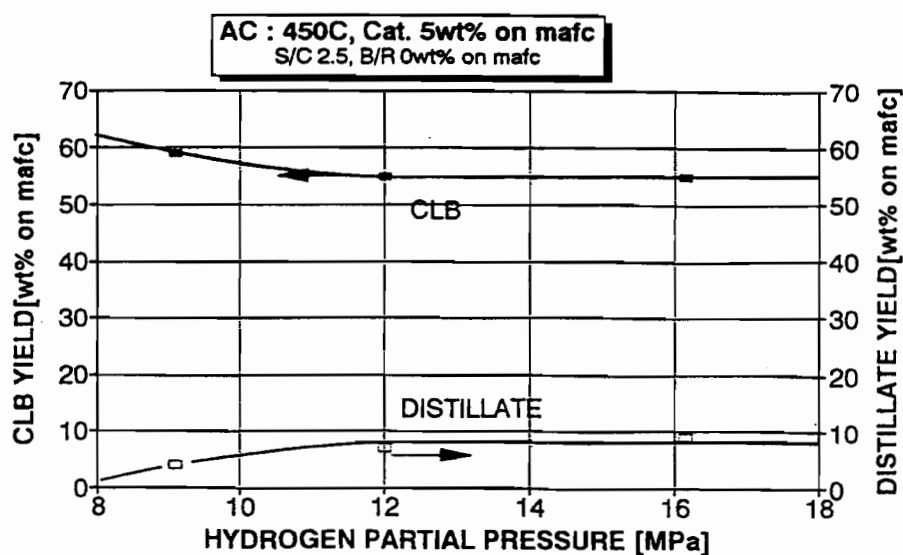


Fig. 2-19 Relation between CLB Yield and Pressure (AC data)

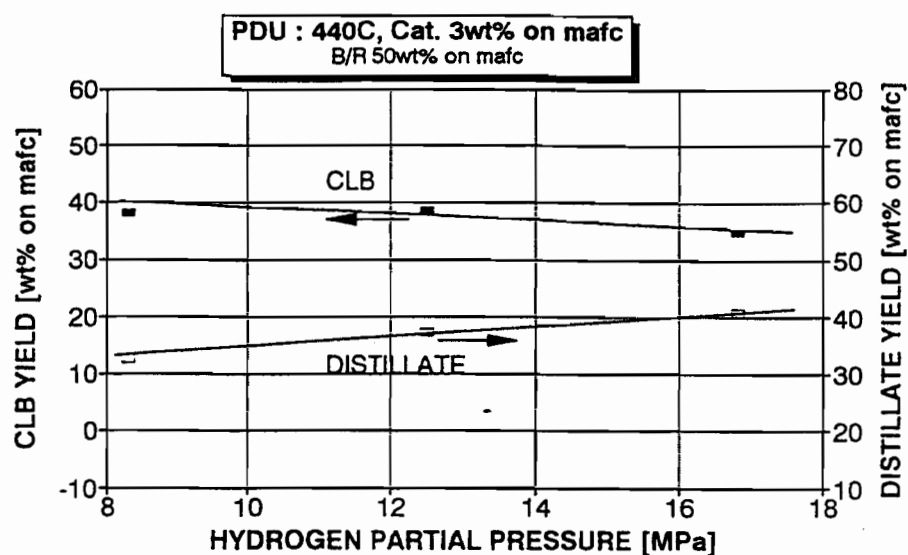


Fig. 2-20 Relation between CLB Yield and Pressure (PDU data)

2. 5 まとめ

(1) 石炭のみの実験（ボトムリサイクルなし）における頻度因子の相関式

上記の検討結果より、CLB 収率に対して大きな影響を与える石炭の H/C、石炭の O/C、

触媒量の因子を盛り込んで、(10)式で示した頻度因子 (A_4) の相関式を求めた。前述のように反応圧力（水素分圧）の影響は小さく、水素分圧の影響を相関式に盛り込んでも推算精度には大きく寄与しなかったため、ここではパラメータから除外した。小型連続試験装置による実験データを使って係数を算出した結果を(20)式に示す。本解析法では反応温度の因子は Arrhenius 式の中に含まれ、また、反応時間は反応速度を積分する際に含まれるため、これらの因子の影響も考慮した解析を行っていることになる。

$$A_4 = \exp(-15.5) \times (\text{Coal } H/C)^{5.50} \times (\text{Coal } O/C(*100))^{3.65} \times (\text{Cat})^{0.772} \quad (20)$$

(20)式から求めた CLB 収率の計算値と小型連続試験装置の試験結果から得られた CLB 収率の比較を Fig. 2-21 に示す。

計算値と実測値は良好な一致を示しており、褐炭の反応には、反応温度、反応時間、石炭の H/C、石炭の O/C、触媒量等の反応因子が関与し、これらのパラメータで反応成績がほぼ整理できることが明らかとなった。

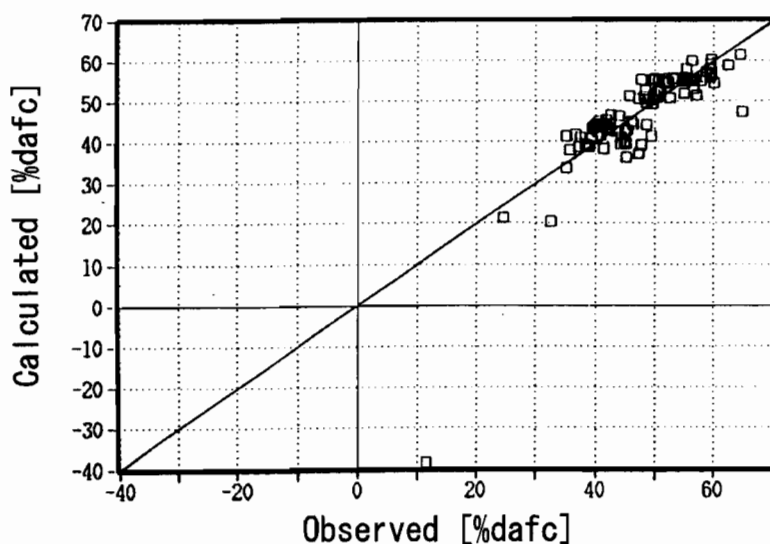


Fig. 2-21 Parity Plot for CLB Yield (Once Through Case)

(2) ボトムリサイクル実験における頻度因子の相関式

リサイクルボトムの分解に関する頻度因子 (A_6) についても、同様の手法で反応因子に関する相関式を求めた。その結果を(21)式に示す。

$$A_6 = \exp(19.3) \times (BTM\ H/C)^{0.939} \quad (21)$$

褐炭から生成したCLBの分解に関する頻度因子 (A_4) とリサイクルボトムsの分解に関する頻度因子 (A_6) を使って、ボトムリサイクル実験におけるCLB収率の計算値と実測値を比較した。その結果を Fig. 2-22 に示す。

両者は良好な一致を示しており、リサイクルボトムsの反応性に関する因子として、リサイクルボトムsの H/C を考慮する必要があることが明らかとなった。

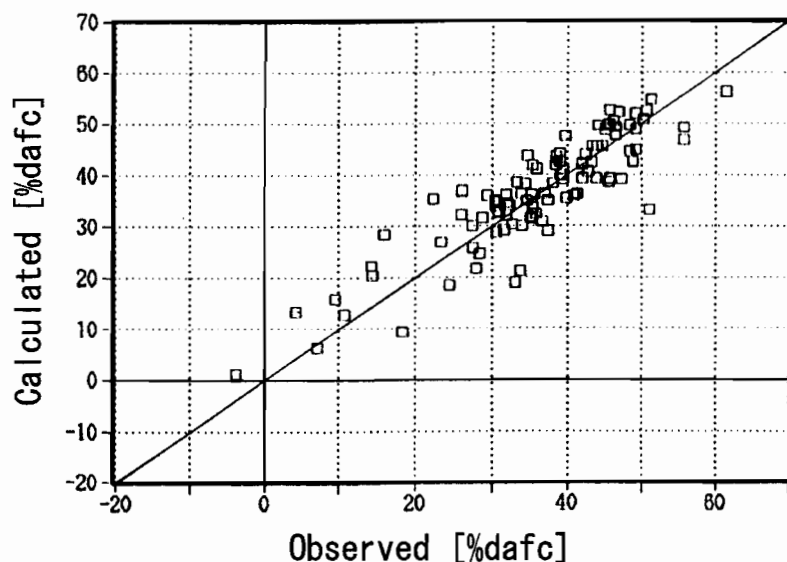


Fig. 2-22 Parity Plot for CLB Yield (Bottom Recycle Case)

【参考文献】

- 1) 神谷佳男、真田雄三、富田彰、石炭と重質油 その化学と応用、講談社サイエンティフィク (1979)
- 2) Yanai, S., Okui, T., Oya, S., and Ozawa, T., Proceedings of the 5th Australian Coal Science Conference, 117 (1992)
- 3) 村越浩二、大隈修、矢内俊一、斉藤海三郎、中子敬夫、第22回石炭科学会議発表論文集、92 (1985)
- 4) 矢内俊一、大隈修、平野龍夫、斉藤海三郎、松村哲夫、第25回石炭科学会議発表論文集、64 (1988)
- 5) Okuma, O., Yasumuro, M., Matsumura, T., and Yanai, S., Coal Science and Technology 24, 1235 (1995)
- 6) 大隈修、安室元晴、矢内俊一、日本エネルギー学会誌、76, (6), 500 (1997)
- 7) Okuma, O., Yasumuro, M., and Yanai, S., Fuel, 77, (8), 797 (1998)

8) 安室元晴、矢内俊一、井田徹、平野龍夫、大隈修、松村哲夫、第27回石炭科学会議発表論文集、75 (1990)

第3章 褐炭液化反応モデルの構築と反応速度算出方法

第3章 褐炭液化反応モデルの構築と反応速度算出方法

石炭液化反応は高温・高圧の反応条件下で、水素から溶剤、石炭に至る無数の反応物が関与する複雑な反応場の中で進行する。したがって、個々の素反応を解明して反応速度を求めることはできないため、従来から液化反応に関与する成分をある一定の基準でグルーピングする手法（ランピングモデル）を適用して反応速度が求められてきた。しかしながら、緒言でも述べたように、これまで本手法に基づいて開発されてきた反応モデルは、主として瀝青炭に関する液化反応を対象としており、褐炭液化を対象とした系統的な研究は行われていないのが現状である。また、そこで使われている反応時間は空塔速度を基準にして求められたものが多く、気液平衡やガスホールドアップなどの実際の反応器内における物理的挙動を反映した実質滞留時間や実質の反応物濃度に基づいて行われた系統的な検討結果はほとんど報告されていない。

さらに、石炭液化反応には種々の因子が関与するため、反応器の設計に活用できる精度の高い反応速度を求めるためには、石炭性状・溶剤性状・触媒量・水素分圧等の反応因子の影響を考慮する必要がある、これらの影響を反応速度に盛り込む必要がある。しかしながら、これらを実際に行うには極めて煩雑な手順を必要とするため、これらを考慮した反応モデルの構築は、これまでほとんど行われてこなかった。

そこで、本研究では、液化反応器のスケールアップにも活用できる精度の高い反応速度を求めるために、褐炭の液化特性を考慮して、新たに液化反応モデルを構築するとともに、褐炭液化反応に関与する因子の影響を盛り込んだ反応速度を算出するための手法の確立を目的として行ってきた。本章ではその結果について述べる。

3. 1 褐炭液化反応工程（予熱器・反応器）の運転条件

Fig.3-1 に小型連続試験装置の概略フローシートと液化試験時における石炭の温度履歴パターンイメージを示す。石炭はスラリー調製槽で循環溶剤や触媒と混合されてスラリーとなり、スラリー供給ポンプで反応圧力まで昇圧される。予熱器手前で水素と混合され、予熱器で昇温されて反応器へと送られる。反応器で所定時間の反応を行わせた後、気液分離器でガス・軽質油と中・重質油に分けられて系外へ抜き出される。

スラリー調製槽で室温付近にあるスラリーは、予熱器で昇温されて反応器へ供給されるが、下記の理由から、予熱器の設定温度は、反応器における反応温度を維持するために必要な最低温度に設定するのが望ましいと考えられている¹⁾²⁾³⁾。

- ・ 予熱器の温度設定が高いほど、予熱器内部での溶剤留分の蒸発率が高くなり、管径の細かい予熱器配管内部でスラリー中の固形物濃度が高まるために、閉塞等のトラブルが起こりやすくなること。

- ・ 予熱器内部で石炭の分解反応が過度に進行すると、プラグフローに近い予熱器では攪拌が十分ではなく、水素不足の状態となる可能性があり、コーキング反応などの望ましくない反応の進行が想定されること。
- ・ 予熱器内部で液化反応が進行すると、石炭中のカルボキシル基等が分解し、それらと結合して存在していたカルシウムやマグネシウムが生成した炭酸ガスと反応して炭酸塩等を形成し、予熱器の管壁に析出してスケールを生成する可能性があること。

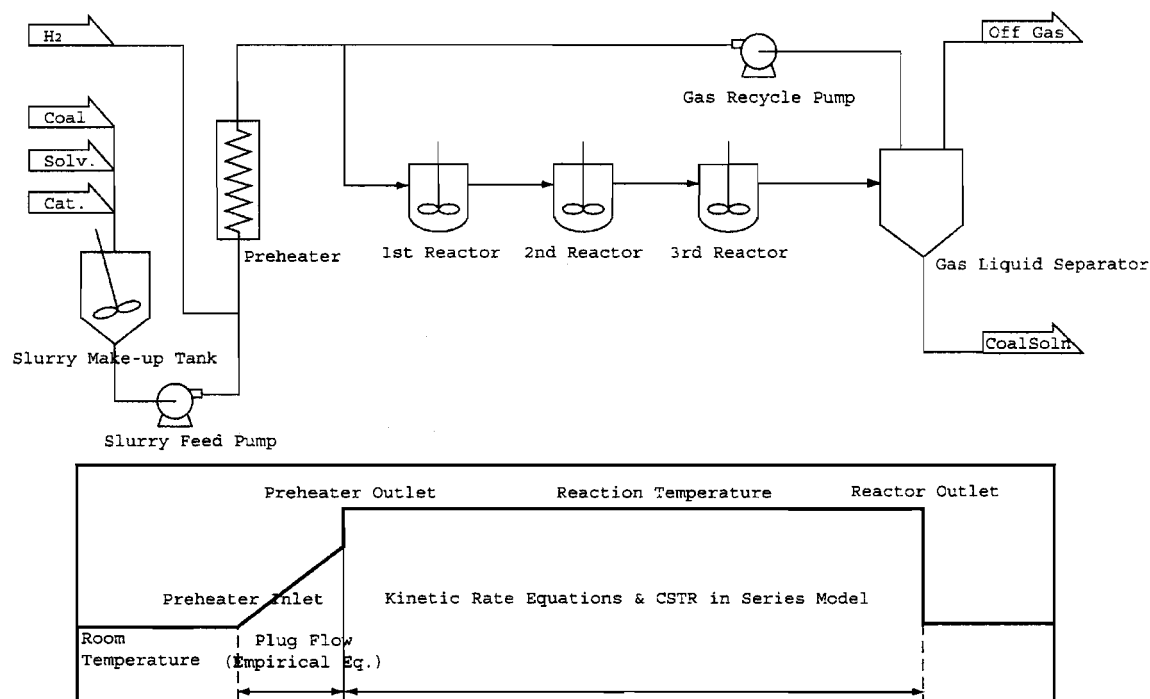


Fig. 3-1 Simplified Flow Sheet and Temperature Profiles of Continuous Coal Liquefaction Facility (Bench Scale Unit)

また、石炭液化反応は、発熱反応であり、反応速度が一定のレベルに達すると反応熱によって反応器の温度の維持が可能となる（反応熱の発生量に比べて放熱量の小さい大型反応器の場合）。しかし、反応熱の発生量が反応器の放熱量より大きくなると、反応温度を維持するためには反応熱を除去する必要がある、通常はクエンチガスを導入して設定温度をコントロールする方法を使う。したがって、予熱器の温度を下げる操作は、クエンチガス量の低減にもつながり、エネルギー効率の向上やプラント設備費の軽減に効果があるため、この点からも望ましいこととなる。

以上のように、小型連続試験装置やパイロットプラントにおける運転実績を踏まえて、商業規模液化プラントでも、予熱器出口温度は 380℃以下に設定することにした。褐炭の分

解反応は 350℃付近から活発になることから、これらの装置における予熱器の実質的な滞留時間（石炭が 350℃以上の反応場にさらされている時間）は短く、数分程度と推定される。

予熱されたスラリーは完全混合状態の液化反応器に入り、そこで瞬時に反応温度まで昇温され（予熱器出口温度の 380℃から反応温度の 450℃程度まで昇温される）、急速に石炭の熱分解反応が起こり、液化反応が開始される。所定の時間、反応器で反応したスラリーは気液分離器へ送られ、そこで気相（ガス・軽質油）と液相（中・重質油）に分離され、それぞれが降温されて回収される。

3. 2 液化反応における褐炭の特質

典型的なビクトリア褐炭の分析値を Table 3-1 に示す。他の一般的な褐炭と同様に、ビクトリア褐炭の特質として、多孔質でそのポアーには多量の水分が含まれる。また、炭化度が低いために酸素含有量が高く、発熱量が低い。酸素は主にカルボキシル基やフェノール性水酸基、カルボニル基として存在し⁴⁾、これらの含酸素官能基は、加熱によって容易に二酸化炭素や水として脱離する。また、褐炭は瀝青炭等と比較すると反応性に富み、ポアー中の水分が乾燥によって除去されると表面が酸化され、パイルとして山積みされたような状況下では、酸化によって内部に熱が徐々に蓄積され、自然発火をおこしやすいという性質も有する。

Table 3-1 Typical Quality of Victorian Brown Coal

Deposit		Yallourn	Morwell	Loy Yang	Yallourn North Ext.
Moisture	%	66.6	60.9	62.7	52.9
Ash	%db*	1.8	3.2	1.4	4.6
Volatile Matter	%db	51.7	49.8	51.4	48.9
Carbon	%db	65.9	67.1	68.4	65.8
Hydrogen	%db	4.6	4.8	4.9	4.7
Oxygen(by diff)	%db	27.0	24.0	24.4	23.8
Sulfur	%db	0.24	0.36	0.38	0.64
Nitrogen	%db	0.50	0.52	0.50	0.58
Specific Energy	MJ/kg (net)	6.5	8.5	8.0	10.2
	MJ/kg (Gross)	25.8	27.3	26.6	26.7

*db = dry basis (by HRL Technology Pty Ltd)

石炭液化反応は、高温・高圧の反応条件下で生じた石炭の熱分解フラグメントに、水を付加させて安定化させ、低分子の炭化水素を得ることと言えるが、これらの反応と同時

に、上記のような官能基や側鎖の分解によって二酸化炭素や水、メタンなどの低分子炭化水素ガスなども生成する。褐炭は瀝青炭等と比較して酸素含有量が多いため、瀝青炭を液化した場合と比較して、二酸化炭素や水の生成量も多くなる。また、褐炭は反応性が高いため、反応初期に急速な分解反応が起こる。したがって褐炭液化反応では、石炭から直接的に軽質油が生成する反応と石炭が徐々に分解して重質油を経由して軽質化される反応の二種類の反応過程を考慮する必要があると考えられる。

Fig. 3-2 に褐炭液化反応の進行状況に関する時間変化を示す。液化初期段階では、褐炭の急速な熱分解反応にともなって、CLB（沸点が 420℃以上の重質有機物）収率は急速に減少していく。これに対応して、液化油収率が急速に増加するとともに、二酸化炭素や水、炭化水素ガス等も生成する。その後、徐々に CLB が反応して液化油に転化することにより、液化油収率が増加していく。このような反応初期における急激な熱分解反応は瀝青炭液化反応では見られず、褐炭の特質に由来した液化特性と言える⁵⁾。

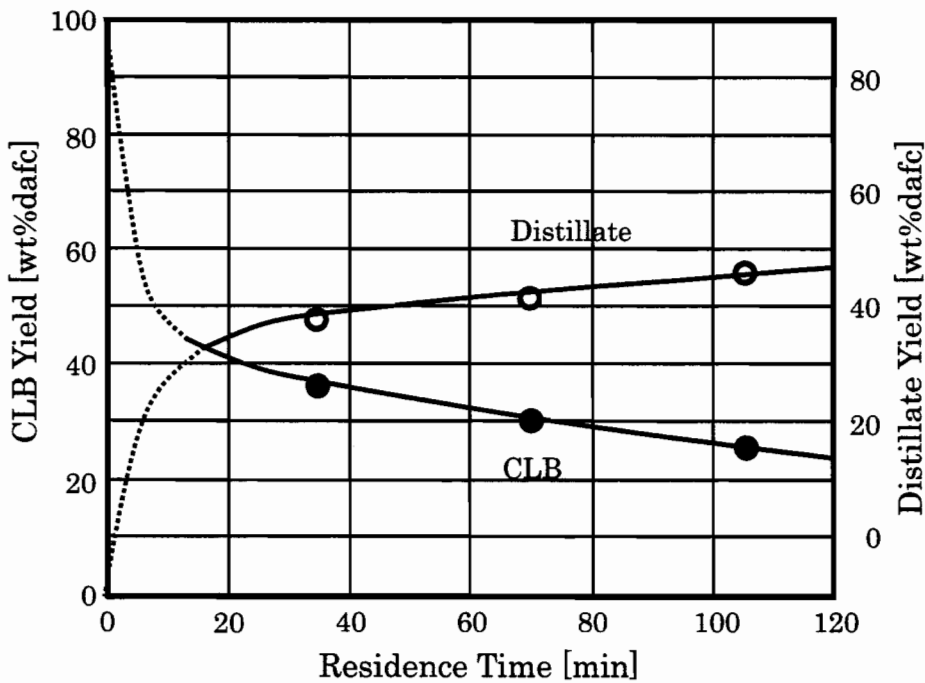


Fig.3-2 Typical CLB and Oil Yield as a Function of Residence Time for Victorian Brown Coal

Condition : Equipment : Bench Scale Unit, 450℃, 15MPa, Cat. : 3wt% on dafc

3. 3 褐炭液化反応モデルの構築

Fig.3-1 に示したように、液化反応過程における石炭の温度履歴を考慮すると、石炭液化反応モデルの構築に際し、予熱器と反応器の部分に分けるのが妥当であると考えられる。

商業規模プラントでは、予熱器にはパイロットプラントの運転実績からレーストラック型コイル（加熱管）を有するボックス型加熱炉が使われるが、加熱部分の管径は小さく逆混合の程度は小さいため、プラグフロー型の反応器と見なすことができる。一方、反応器は気泡攪拌方式の気泡塔が使われ、混合拡散定数を完全混合槽に近い状況に設定して設計するため、複数の反応器を直列に設置する場合は、完全混合槽列モデルが適用できる。したがって、商業規模プラントでも、パイロットプラントや小型連続試験装置と同様のフローパターンを想定して検討を行うことができる。

① 予熱器における反応収率の推算方法

小型連続試験装置やパイロットプラントでは、予熱器出口における物質収支を把握することが困難であること、および予熱器は滞留時間の短いプラグフロー型反応器と見なせることから、オートクレーブを使った予熱器のシミュレーション実験結果を使って予熱器出口の収率分布を推定した⁶⁾。実験には急速昇温可能な 100cc オートクレーブを用い、所定の時間（7 分または 18 分）で反応温度（430℃または 450℃）まで急速に昇温し、反応温度到達後、ただちに降温して生成物収率を求めた。

Fig. 3-3 に CO+CO₂ 収率、水収率、液化油（Distillate）収率、ボトム（CLB）収率に対する昇温時間と反応温度の影響を示す。また、ボトム収率の内訳として、ベンゼン可溶分（BS）収率とベンゼン不溶分（BI）収率も併せて示す。横軸は反応温度までの到達時間を示し（本実験では上述のように 7 分または 18 分）、反応温度は 430℃と 450℃の 2 水準について実験を行った。

室温から反応温度（430℃または 450℃）までの昇温の過程で、石炭の分解反応が起こり、含酸素官能基等から一酸化炭素や二酸化炭素、水が生成する。また、微量ではあるが石炭の側鎖の分解によりメタン等の炭化水素ガスの生成も見られた。一酸化炭素と二酸化炭素の合計収率は約 12%^{dafc} に達し、Fig. 2-1 に示したように、一般的な褐炭液化反応条件下で生成する一酸化炭素＋二酸化炭素収率はほぼこの程度であることから、大部分がこの予熱過程で生成していることがわかる。また、水収率についても、この予熱過程で多くが生成した。一方、これらの成分の生成と比較して、メタンなどの炭化水素ガスの生成量は少なく、大部分が後段の反応器の中で生成することがわかった。

また、この時点で、液化油収率は負の値を示しているが、これは石炭と循環溶剤を混合してスラリーを調製したときの溶剤留分の一部が、石炭との相互作用により石炭中に取り込まれていることを示すと考えられる。すなわち、これらの溶剤は、未分解の石炭細孔中に吸収されたり、溶剤と石炭の弱い結合（コーキングのような強い結合ではない）が生じたりしていると推定され、生成液を蒸留で分画した際に、溶剤留分として留出しなかったものと考えられる。溶剤留分における負の収率は、昇温時間の増加とともに、その絶対値が小さくなる傾向が見られるが、これは石炭中に取り込まれた溶剤留分が、石炭の分解と

ともに解放されたためと考えられる。

C L B 留分（沸点が 420℃以上の重質留分）には、この段階で未反応の石炭も含まれており、一酸化炭素や二酸化炭素、水の生成と上記の溶剤留分の未反応炭への取り込みが相殺されて、C L B 収率は 85～95%dafc の収率を示した。

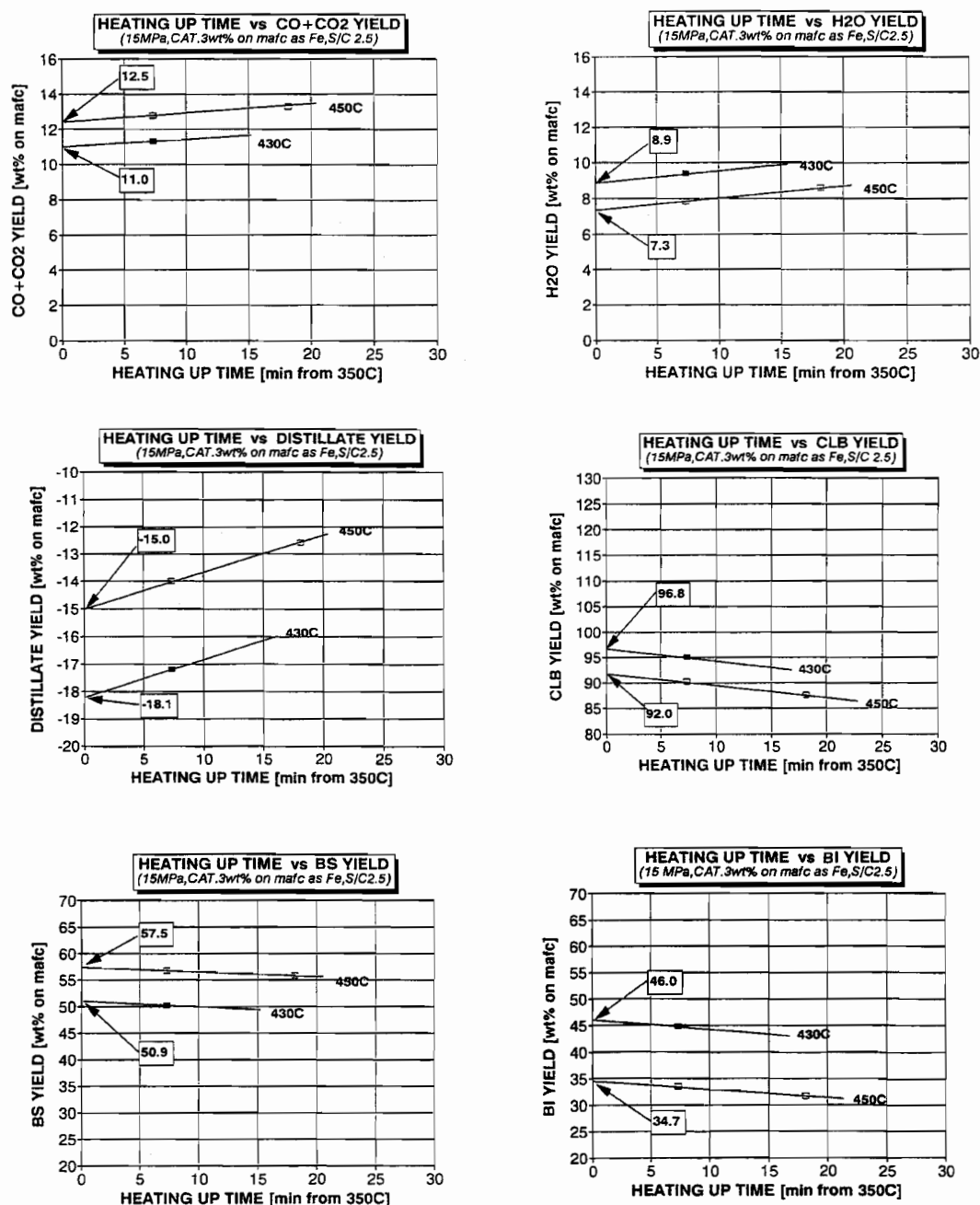


Fig. 3-3 Results of Preheater Simulation Experiments using 100cc Autoclave (Reaction of Coal)

このように、溶剤留分の一部が弱い相互作用によってCLB留分に取り込まれていると考えられることから、さらに液化反応が進んでCLB留分の熱分解反応が進行すると、これらの溶剤留分は容易にCLB留分から解き放たれるものと考えられる。したがって、このような予熱過程で生成したCLBは活性の高いCLBと定義することができ、このCLBの中でも、ベンゼンに可溶性成分をBS*(MAFC)、ベンゼンに不溶性成分をBI*(MAFC)とした。ここで、*は高い活性を有することを示し、(MAFC)は褐炭から生成したことを示す。

本反応モデルでは、反応器入口までを予熱器部分と定義し、原料スラリーが予熱されて反応温度に到達した地点における組成を反応器入口組成とした。すなわち、Fig. 3-1 に示すように、石炭スラリーは予熱器出口から反応器に入った瞬間に反応温度まで昇温されると考えられることから、上記の実験において昇温時間を 0 分に外挿したときの組成を反応器入口組成とした。Fig. 3-3 において、Y 切片（数字でそれぞれの組成を示す）の値が褐炭から生成した各成分の反応器入口における組成を示している。

また、褐炭液化（BCL）プロセスで適用されるボトムリサイクル（未反応の重質油を反応系にリサイクルして液化油収率を高める）を想定して、予熱過程におけるリサイクルボトムの挙動を調べるために、循環溶剤とリサイクルボトムの反応系で、上記と同様の実験を行った。その結果を Fig. 3.4 に示す。

予熱過程における褐炭の反応と同様に、液化油収率が負の値を示したが、これも溶剤留分とリサイクルボトムの相互作用により、生成液を蒸留したときに留出しなかったためと考えられる。これに対応して、ベンゼン可溶分（BS）収率は原料中のリサイクルボトムの量より増えており（原料中の BS 分は 88.7%であったが、反応後の BS 分は 100%を越えている）、ベンゼン可溶分が溶剤留分との相互作用により増加していることがわかった。一方、ベンゼン不溶分（BI）収率はほとんど変化がなく、BI 分は溶剤留分との相互作用を有しないことがわかった。したがって、溶剤留分との相互作用を有する BS 分は高い活性を有すると考えられることから BS*(RBTM)とし、溶剤留分との相互作用を有しない BI 分は BI(RBTM)とした。ここで、*は高い活性を有することを示し、(RBTM)はリサイクルボトムから生成したことを示している。

また、この過程で少量ではあるが、メタンなどの炭化水素ガスの生成も見られたが、一酸化炭素や二酸化炭素、水などの生成は見られなかった。

これらの実験に基づき、反応器入口におけるリサイクルボトムの組成は、褐炭の場合と同様に、昇温時間を 0 分に外挿した時の組成として定義した。Fig. 3-4 の Y 切片の値がそれらを示している。

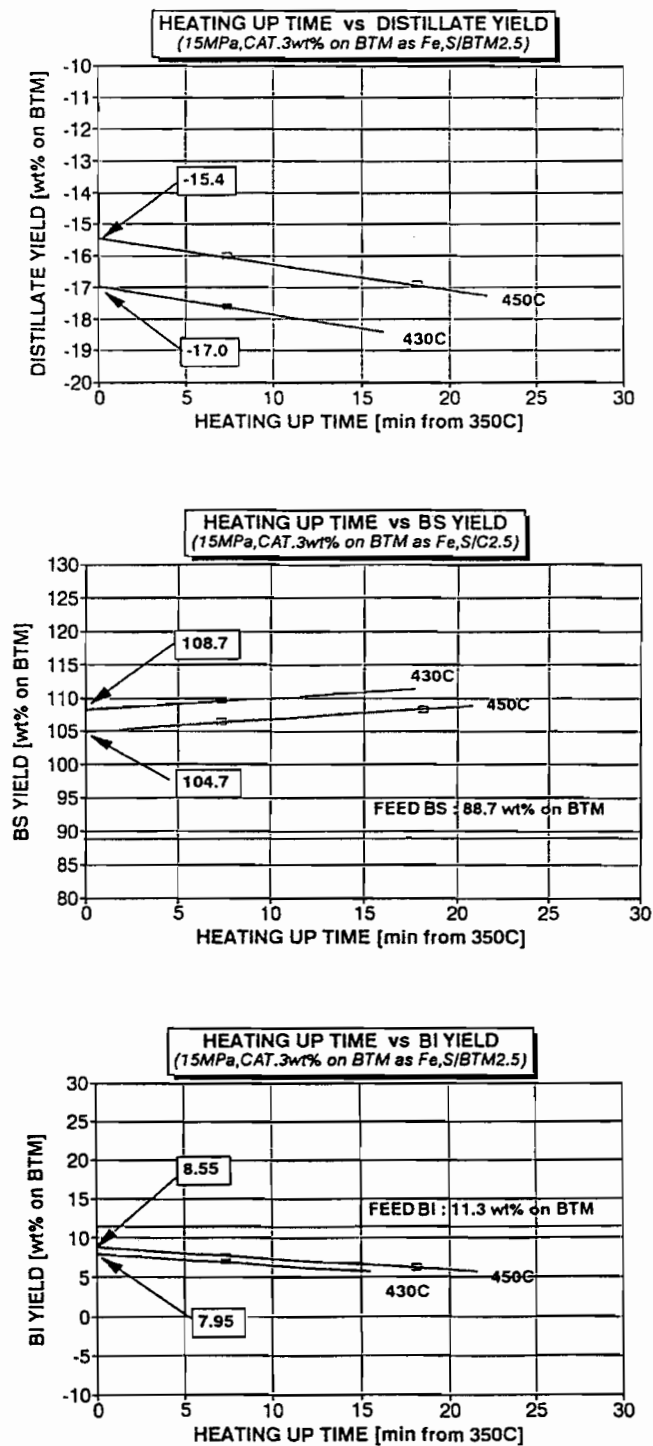


Fig. 3-4 Results of Preheater Simulation Experiments using 100cc Autoclave (Reaction of Recycle Bottom)

以上の結果から、予熱器における褐炭とリサイクルボトムの反応モデル（常温の状態から反応器入口までの間に起こる反応の経路）として、Fig. 3-5 のように設定することができる。

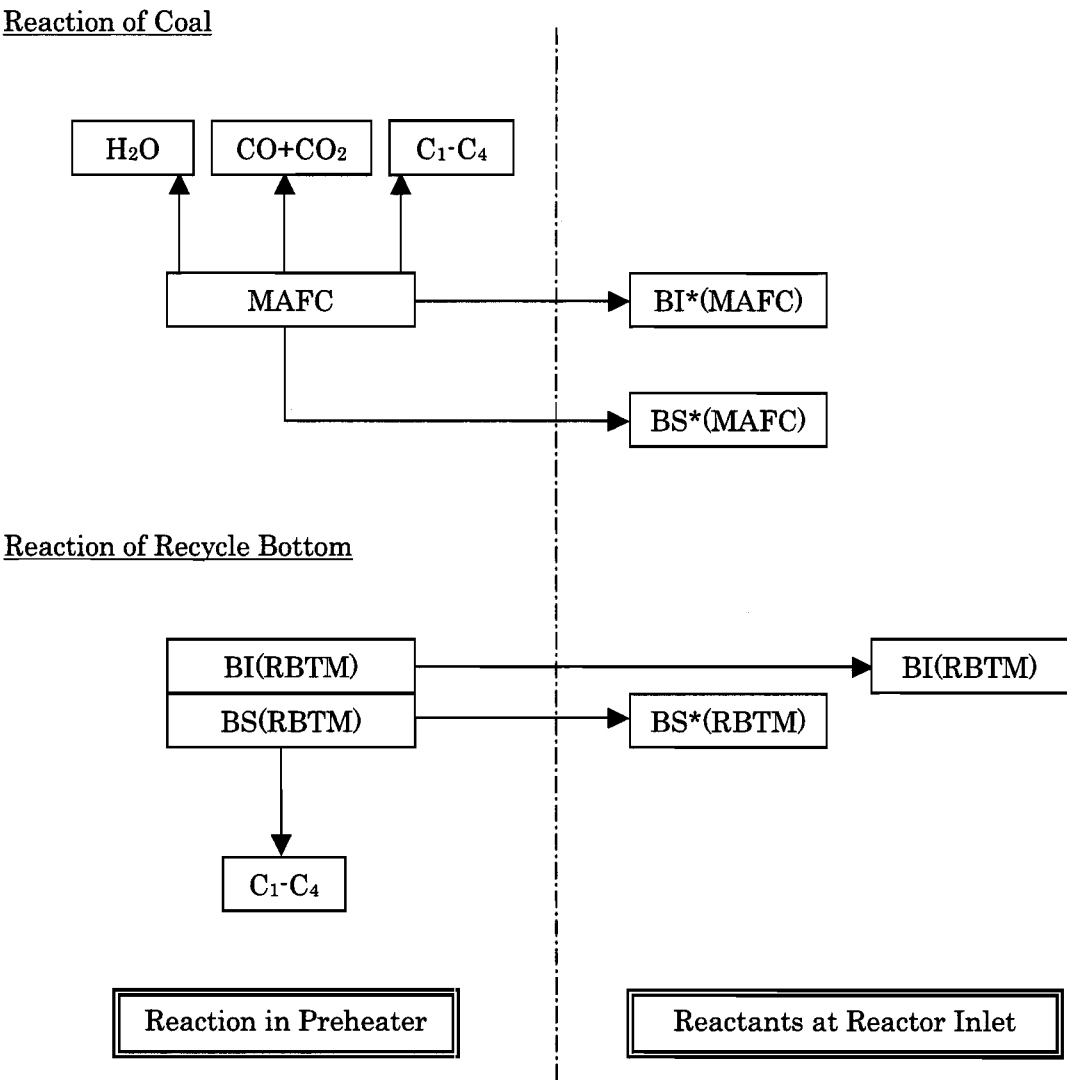


Fig. 3-5 Reaction Scheme in Preheater

予熱器で、石炭 (MAFC) は熱分解して水 (H₂O)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂)、炭化水素ガス (C₁-C₄) を生成する。また、熱分解した石炭は溶剤との弱い相互作用によって反応性の高いベンゼン可溶分 (BS*(MAFC)) とベンゼン不溶分 (BI*(MAFC)) を生成する。一方、リサイクルボトム中のベンゼン可溶分 (BS(RBTM)) は、褐炭と同様に溶剤との相互作用によって反応性の高いベンゼン可溶分 (BS*(RBTM)) を生成するが、ベンゼン不溶分 (BI(RBTM)) は溶剤との相互作用は小さい。

したがって、褐炭液化プロセスの反応器内における反応は、BS*(MAFC)、BI*(MAFC)、BS*(RBTM)、BI(RBTM) の4成分を初期反応物として進行していくものと考えることができる。

② 反応器における反応収率の推算方法

予熱器で生成した BS*(MAFC)、BI*(MAFC)、BS*(RBTM)、BI(RBTM)が反応器へと入り、液化反応が進行して液化油等が生成される。Fig. 3-2 に示したように、褐炭は反応性が高く、反応の初期段階で急速な液化油の生成が見られることから、このような挙動は、Weller ら⁷⁾の提唱する (Fig. 3-6 に示す) 逐次反応モデルで説明することは難しく、Shalabi ら⁸⁾の提唱する (Fig. 3-7 に示す) ような直接的な軽質化の反応経路 (k_3 や k_5 など) を加味する必要があると考えられた。

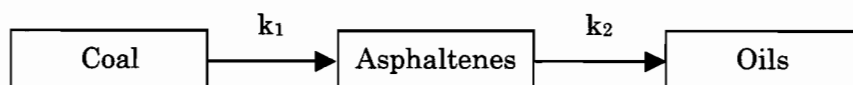


Fig. 3-6 Reaction Scheme proposed by Weller et al.

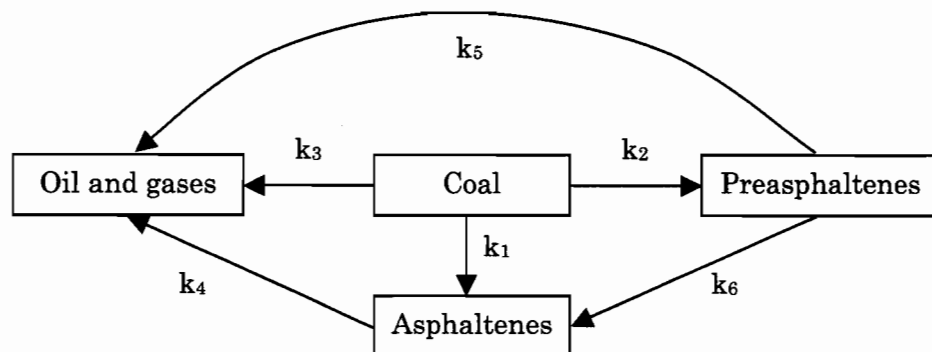


Fig. 3-7 Reaction Scheme Proposed by Shalabi et al.

以上のように、褐炭の液化特性を考慮して、褐炭液化反応の反応器内における反応のモデルの構築を行った⁹⁾。その結果を Fig. 3-8 に示す。反応性の高い BS*(MAFC)、BI*(MAFC)、BS*(RBTM)は、反応の初期過程で速やかに分解して BI(MAFC)、BS、Distillate、H₂O、C₁-C₄を生成する。その後、反応器内では BI(MAFC)、BI(RBTM)、BS が徐々に軽質化して液化油である Distillate を生成していく。

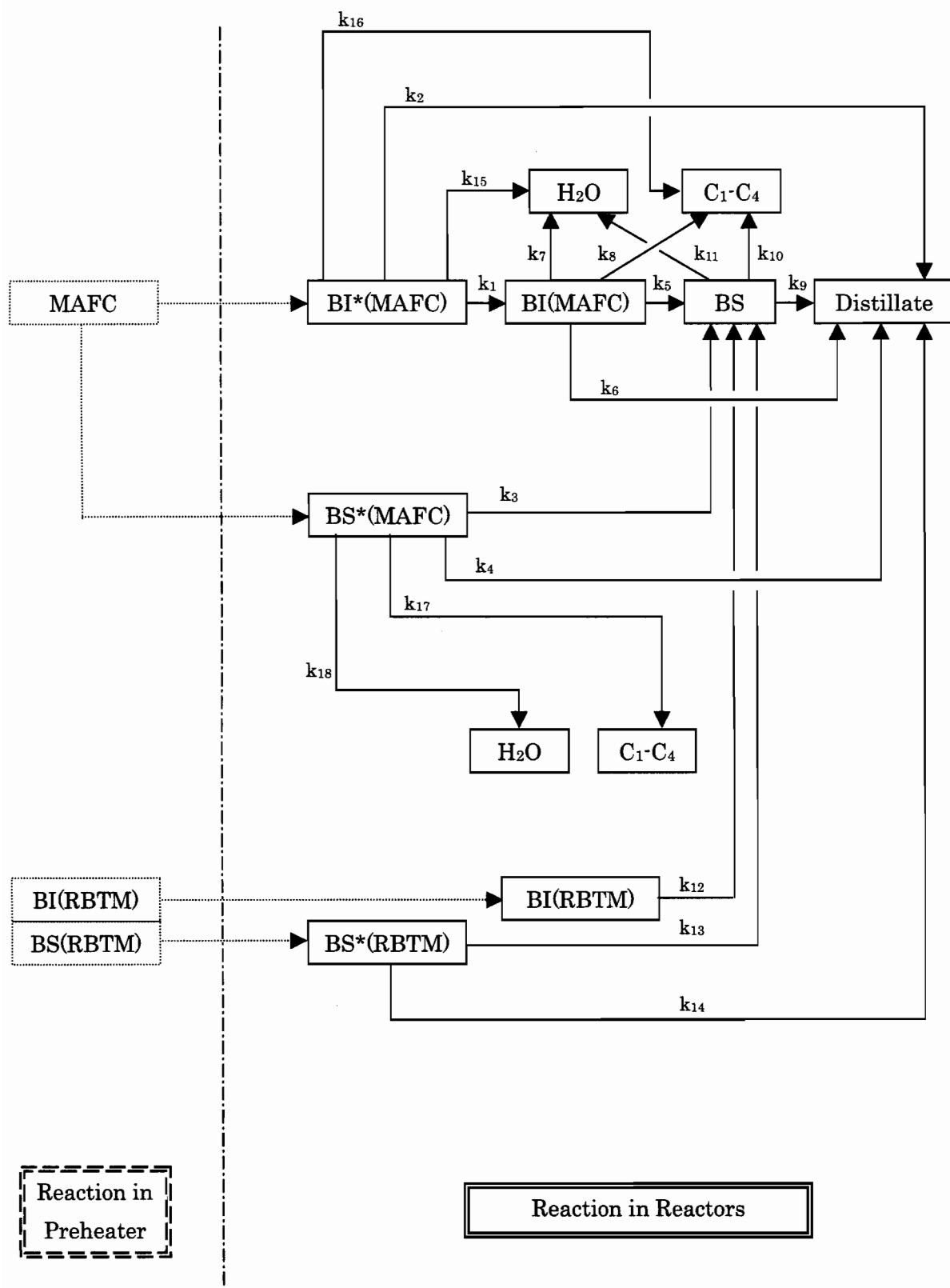


Fig. 3-8 Reaction Scheme on Brown Coal Liquefaction in Reactors

本モデルに至るまでに、種々の反応経路を検討したが、個々の経路の全てにわたって科学的な意味づけを行い、反応経路の必要性について明確に判断していくことは極めて困難であるため、反応経路として意味のないものを除外した後、実験結果をできるだけ精度良く再現できる反応経路を選択して Fig. 3-8 の反応モデルを得た。

3. 4 反応速度の算出方法

前述のように、液化反応の反応成績は、予熱器と反応器の部分に分けて推算することとし、予熱器の部分はプラグフロー型反応器による予熱器のシミュレーション実験結果に基づいて収率分布を求め、反応器の部分はランピングされた反応モデルに基づく反応速度と完全混合槽列モデルから収率分布を求める。ここでは、反応器における収率分布算出のための反応速度算出方法について述べる。

石炭液化反応は、一般的に反応物に対して一次反応と考えられることから¹⁰⁾¹¹⁾、Fig. 3-8 の反応モデルを反応速度式として記述すると(1)式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
\frac{d[BI^*(MAFC)]}{dt} &= -(k_1 + k_2 + k_{15} + k_{16}) [BI^*(MAFC)] \\
\frac{d[BI(MAFC)]}{dt} &= k_1 [BI^*(MAFC)] - (k_5 + k_6 + k_7 + k_8) [BI(MAFC)] \\
\frac{d[BS]}{dt} &= k_3 [BS^*(MAFC)] + k_5 [BI(MAFC)] + k_{12} [BI(RBTM)] \\
&\quad + k_{13} [BS^*(RBTM)] - (k_9 + k_{10} + k_{11}) [BS] \\
\frac{d[DISTILLATE]}{dt} &= k_2 [BI^*(MAFC)] + k_4 [BS^*(MAFC)] + k_6 [BI(MAFC)] \\
&\quad + k_9 [BS] + k_{14} [BS^*(RBTM)] \\
\frac{d[BS^*(MAFC)]}{dt} &= -(k_3 + k_4 + k_{17} + k_{18}) [BS^*(MAFC)] \\
\frac{d[BI(RBTM)]}{dt} &= -k_{12} [BI(RBTM)] \\
\frac{d[BS^*(RBTM)]}{dt} &= -(k_{13} + k_{14}) [BS^*(RBTM)] \\
\frac{d[BI(H_2O)]}{dt} &= k_7 [BI(MAFC)] + k_{11} [BS] + k_{15} [BI^*(MAFC)] + k_{18} [BS^*(MAFC)] \\
\frac{d[BI(C1-C4)]}{dt} &= k_8 [BI(MAFC)] + k_{10} [BS] + k_{16} [BI^*(MAFC)] + k_{17} [BS^*(MAFC)]
\end{aligned} \tag{1}$$

ここで、 k_i : 各反応経路の反応速度定数 ($i=1\sim18$)

[] : 各成分の反応器内における濃度

完全混合槽の物質収支式に(1)式を代入すると、(2)式を得ることができる。n槽の反応器を直列に設置した場合は、この計算をn回繰り返すことによって、各成分の反応器出口濃度を算出することができる。

$$\begin{bmatrix} -k_1 & -k_2 & -k_{15} & -k_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_5 & -k_6 & -k_7 & -k_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_5 & -k_9 & -k_{10} & -k_{11} & 0 & k_3 & k_{12} & k_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_2 & k_6 & k_9 & 0 & 0 & k_4 & 0 & 0 & k_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -k_3 & -k_4 & -k_{17} & -k_{18} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_{13} & -k_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{15} & k_7 & k_{11} & 0 & 0 & k_{18} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{16} & k_8 & k_{10} & 0 & 0 & k_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\times \begin{bmatrix} [BI * (MAFC)] \\ [BI(MAFC)] \\ [BS] \\ [DISTILLATE] \\ [BS * (MAFC)] \\ [BI(RBTM)] \\ [BS * (RBTM)] \\ [H_2O] \\ [C1 - C4] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ([BI * (MAFC)]_0 - [BI * (MAFC)]_i) / \tau \\ ([BI(MAFC)]_0 - [BI(MAFC)]_i) / \tau \\ ([BS]_0 - [BS]_i) / \tau \\ ([DISTILLATE]_0 - [DISTILLATE]_i) / \tau \\ ([BS * (MAFC)]_0 - [BS * (MAFC)]_i) / \tau \\ ([BI(RBTM)]_0 - [BI(RBTM)]_i) / \tau \\ ([BS * (RBTM)]_0 - [BS * (RBTM)]_i) / \tau \\ ([H_2O]_0 - [H_2O]_i) / \tau \\ ([C1 - C4]_0 - [C1 - C4]_i) / \tau \end{bmatrix} \quad (2)$$

↑
各成分濃度
(気液平衡考慮)

↑
各成分の
反応器出口濃度

↑
各成分の
反応器入口濃度

実験データを使って反応速度を算出する際には、非線形最適化計算手法のひとつである山登り法を用いた。本手法では、まず任意の反応速度定数を仮定して反応器出口濃度を計算し、実験値と計算値の誤差が最小になるような反応速度定数を探索して反応速度定数を決定する。

3. 5 反応速度に対する反応因子の影響補正

第2章で述べたように、褐炭液化反応速度に影響を与える因子として、反応温度に加えて、褐炭の性状、溶剤の性状、触媒濃度、水素分圧等が関与し¹²⁾、これらの因子の反応速度に対する影響の補正方法も重要となる。

本検討では、反応速度定数として(3)式の Arrhenius 式をもとにして、(4)式のように頻度因子の補正項を付加することにより、これらの反応因子の影響を補正を行うことにした。

・ Arrhenius 式

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3)$$

・ 反応因子の影響を考慮した Arrhenius 式

$$k_i = A_i P_1^{a_1} P_2^{a_2} \cdots P_n^{a_n} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで、 k_i : 各反応経路の反応速度定数 ($i = 1 \sim 24$)

A_i : 頻度因子 ($i = 1 \sim 24$)

E_i : 活性化エネルギー ($i = 1 \sim 24$)

P_n : 反応因子

a_n : 反応因子にかかる定数

n : 反応因子の個数

反応速度定数の中の頻度因子 (A_i)、活性化エネルギー (E_i)、反応因子にかかる定数 (a_n) は、上記と同様の非線形最適化計算法を用いて決定した。

3. 6 まとめ

複雑な石炭液化反応に対する反応速度を求めるために、従来から反応に関与する成分がある一定の基準でグルーピングする手法（ランピングモデル）の適用が試みられてきた。本研究では、この手法をもとに、褐炭の液化反応特性を考慮して独自に開発した褐炭液化反応モデルを構築した。この反応モデルは下記の特徴を有する。

- ① 褐炭液化反応において、液化プラントの流動条件や反応条件を考慮して、予熱器と反応器の部分に分けてモデル化し、それぞれに最適な反応成績の推算手法を確立した。
- ② 予熱器はプラグフロー型反応器と見なせるため、予熱器における反応の収率分布は、急速昇温が可能なオートクレーブを使った予熱器シミュレーション実験から推定した。これらの結果から予熱器における反応は Fig. 3-5 で示される経路で記述できることが明らかとなった。
- ③ 反応器は完全混合状態とみなせるため、完全混合槽列モデルと Fig. 3-8 に示すランピング手法に基づく反応モデルを使って反応器における収率分布を推算するための手法を確立した。

- ④ 石炭液化反応には石炭性状、溶剤性状、触媒量、水素分圧などの反応因子が関与することがわかっている。反応速度に対するこれらの因子による影響を補正するために、Arrhenius 型反応速度定数の頻度因子に補正項を付加し、反応速度推算精度を向上させた。

以上の結果を総合すると、褐炭液化反応について、予熱器および反応器における反応は Fig. 3-9 に示すモデルで記述できることがわかった。このモデルを使って反応速度を求めた結果、ならびにその推算精度については、次章に記述する。

【参考文献】

- 1) 大隈修、矢内俊一、安室元晴、牧野英一郎、日本エネルギー学会誌、**5**、332 (1999)
- 2) 大隈修、安室元晴、平野龍夫、松村哲夫、矢内俊一、燃料協会合同大会発表論文集、141 (1991)
- 3) 大隈修、安室元晴、松村哲夫、矢内俊一、牧野英一郎、燃料協会合同大会発表論文集、149 (1991)
- 4) Durie, R. A., *The Science of Victorian Brown Coal (Structure, Properties and Consequences for Utilization)*, Butterworth-Heinemann Ltd., 286 (1991)
- 5) 大隈修、矢内俊一、平野龍夫、松村哲夫、日本エネルギー学会誌、**72**、179 (1993)
- 6) Yanai, S., Makino, M., Ueda, S., Okui, T., Okuma, O., Kageyama, Y., and Matsumura, T., *Coal Science* (Edited by Pajares, J. A. and Tascon, J. M. D.), 1223, Elsevier (1995)
- 7) Weler, S., Pelipetz, M. G., and Friedman, S., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1572 (1951)
- 8) Shalabi, M. A., Baldwin, R. M., Bain, R. L., Gary, J. H., and Golden, J. O., *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. And Dev.*, **18**, 474 (1979)
- 9) Yanai, S., Yoshida, T., Ueda, S., Okui, T., Kageyama, Y., and Matsumura, T., *Proceedings of the 6th Australian Coal Science Conference*, 448 (1994)
- 10) Shah, Y. T., *Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1981)
- 11) 北海道工業技術研究所、平成8年度 ニューサンシャイン計画研究成果報告書 石炭液化反応速度論と石炭のキャラクタリゼーションへの応用 (1996)
- 12) Yanai, S., Okui, T., Oya, S., and Ozawa, T., *Proceedings of the 5th Australian Coal Science Conference*, 117 (1992)

第4章 褐炭液化反応速度の算出と 液化収率推算精度の検証

第4章 褐炭液化反応速度の算出と液化収率推算精度の検証

褐炭は瀝青炭と比較して高い反応性を有し、精度の高い褐炭液化反応速度の推算手法を確立するためには褐炭の特性を考慮した反応モデルを構築する必要がある。第3章では、それらを考慮して構築した反応モデルの結果について述べた。本章では、本モデルと小型連続試験装置による実験結果を使って反応速度定数を求めた結果とその精度、ならびに本モデルをパイロットプラントの運転条件に適用して算出した収率分布の計算値と実測収率との比較を行い、本推算手法のスケールアップに対する適用性について考察する。

4.1 反応速度算出結果とその精度

① 小型連続試験装置による液化試験

実験に用いた小型連続試験装置（石炭処理量 0.1 トン／日）のフローシートを Fig. 4-1 に示す¹⁾²⁾³⁾。

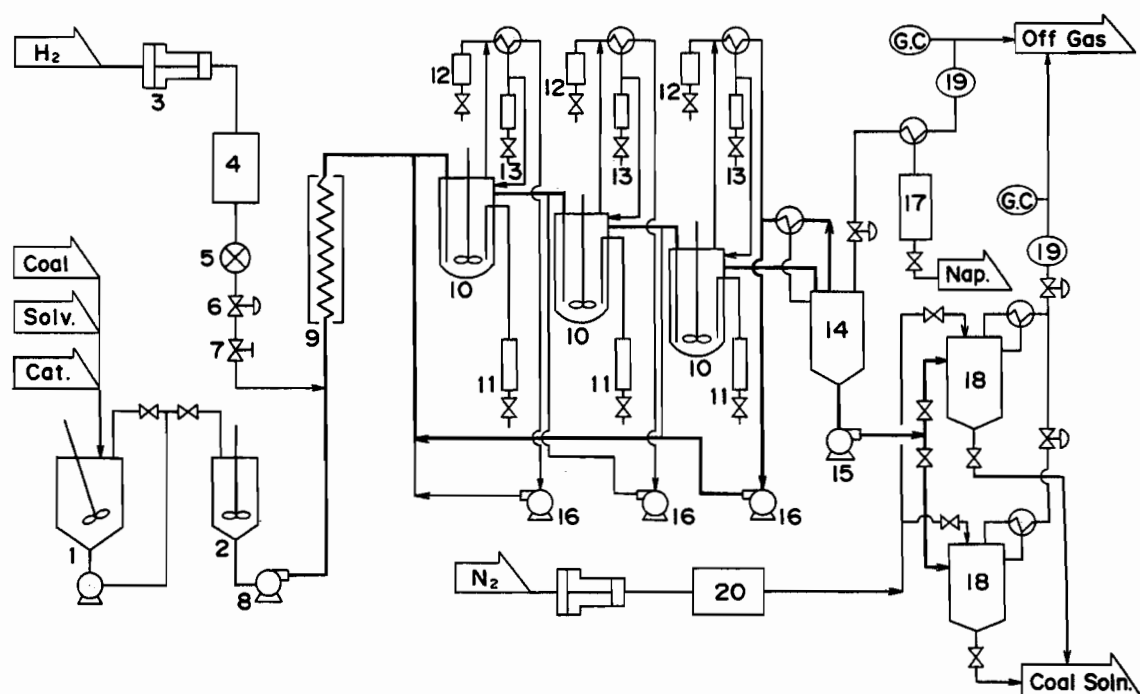


Fig. 4-1 Simplified Flow Diagram of Continuous Coal Liquefaction Facility

1: Make-up Tank, 2: Feed Tank, 3: Compressor, 4: H₂ Accumulator, 5: H₂ Flow Meter, 6: Pressure Regulator, 7: Control Valve, 8: Slurry Pump, 9: Preheater, 10: 1st Reactor(R-01), 10: 2nd Reactor(R-02), 10: 3rd Reactor(R-03), 11: Reactor Liquid Sampler, 12: Gas Sampler, 13: Sampler for Condensate, 14: Gas Liquid Separator(V-04), 15: Slurry Pump, 16: Gas Recycle Pump, 17: Naphtha Tank, 18: Product Liquid Receiver, 19: Gas Meter, 20: N₂ Accumulator

石炭は溶剤（沸点：180～420℃留分）および触媒と混合してスラリーとし、高圧スラリーポンプで予熱器・反応器系へ供給される。予熱器手前で所定量の水素が加えられ、予熱器で昇温された後、3槽直列の完全混合槽型反応器へ供給され、所定の温度・圧力・時間で反応させた後、気液分離器で非凝縮性ガス（水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンからブタンまでの軽質炭化水素ガス）と生成液に分離される。広範囲にガス流量を変える実験では、ガス循環ポンプを使用して第1反応器へガスをリサイクルすることによって行った。また、本装置は反応器1槽のみの運転や2槽直列による運転も可能であり、滞留時間と滞留時間分布を変えた実験も行った。液化油収率を高めるために、生成物中の高沸点留分をリサイクルして、もう一度反応器系に戻す所謂“ボトムリサイクル”運転を行う際には、得られた生成液を蒸留によって分画し、420℃以上の留分を回収してスラリー調製槽へ戻して行った。

生成液の分析には ASTM-D1160 法に準拠した単蒸留法を用い、CLB留分（Coal Liquid Bottom、沸点 420℃以上の留分）、溶剤留分（沸点 180～420℃の留分）、ナフサ留分（沸点 180℃以下の留分）、および水の4成分に分離した。CLB留分は、さらにベンゼンを使った溶剤分別法により、ベンゼン可溶分（BS分）とベンゼン不溶分（BI分）に分画した。

ガス成分の分析はプロセスガスクロマトグラフ（柳本製 AG-1000 TH）を用いてオンラインで測定し、水素・一酸化炭素・二酸化炭素・メタン・エタン・プロパン・ブタンに分けて定量した。

原料炭にはオーストラリアのビクトリア褐炭であるモーウェル炭とヤルーン炭を、溶剤にはパイロットプラントの循環溶剤を使用した。Table 4-1 に代表的な褐炭の性状を示す、小型連続試験装置における液化試験では、石炭は予め窒素気流中で乾燥したものを原料とした。また、溶剤の性状を Table 4-2 に示す。

Table 4-1 Typical Properties of Coals

	Elemental Analysis (wt% daf) ^(*1)					Proximate Analysis (wt%) ^(*2)		
	C	H	N	S	O(diff) ^(*3)	Ash	VM	Moisture
Morwell coal	69.4	4.8	0.6	0.3	24.9	2.8	42.5	11.6
Yallourn coal	68.0	4.6	0.5	0.2	26.7	1.9	43.5	11.5

(*1) based on dry and ash free basis

(*2) ash, VM : dry basis, Moisture : as recieved (pre-dried under nitrogen flow)

(*3) $O(\text{diff}) = 100 - (C + H + N + S)$

Table 4-2 Typical Properties of Solvents (b.p. 180-420°C)

	Elemental Analysis (wt%)					H/C	fa	T _{b50} ^{(*)2} [°C]
	C	H	N	S	O(diff) ^{(*)1}			
Run 4 (50t/d Pilot Plant)	87.1	8.4	0.9	0.2	3.4	1.15	0.62	303
Run 7 (50t/d Pilot Plant)	87.3	9.1	0.6	0.1	2.9	1.24	0.53	314

(*)1 O(diff) = 100 - (C + H + N + S)

(*)2 temperature at 50vol% boiling point

液化生成物の収率は、本試験装置の入口と出口の物質収支の差から求め、水素消費量・CO+CO₂、H₂O、C1-C4（メタンからブタンまでの炭化水素ガス）、Distillate（沸点 180～420°C 留分の液化油）、CLB（沸点 420°C 以上の重質油）に分けて、原料石炭中の無水無灰炭（dafc : dry ash free coal basis）に対する比として算出した。

小型連続試験装置(BSU)を用い、反応条件を変えて 84 点の実験を行った。反応条件の範囲を Table 4-3 に示す。

Table 4-3 Range of Reaction Conditions on BSU Experiments

Reaction Temperature [°C]	430～450
Reaction Pressure [MPa]	15～20
Actual Residence Time [min]	24～242
Solvent/Coal Ratio [-]	2.1～2.8
Bottom Recycle Ratio [%dafc]	3～96
Catalyst (amount [%dafc as Fe])	Iron Oxide (1.5～6)
Gas Feed Rate [Nm ³ /kg-slurry]	0.3～1.5

また、第 2 章で述べた反応速度に関与する因子の範囲を Table 4-4 に示す。

Table 4-4 Range of Reaction Parameters on BSU Experiments

H/C Ratio of Coal [-]	0.80～0.85
O/C Ratio of Coal [-]	0.27～0.33
Catalyst Conc. in Liquid Phase [wt%]	0.4～2.7
H/C Ratio of Recycle Bottom [-]	0.85～1.05
Hydrogen Partial Pressure [MPa]	10～15

② 反応速度定数の算出結果

液化反応工程における反応速度は、Fig. 3-9 に示す反応モデルに基づいて推算した。すなわち、予熱器出口（反応器入口）における組成を実験式から求め、それを反応器の入口組成とした。次に反応速度を仮定して完全混合槽列モデルの物質収支式から反応器出口組成を算出する。各成分収率の実験値と計算値の差を求め、その誤差が最小となる反応速度を非線形最適化計算法（山登り法）を使って求めた。

この方法を使って、Fig. 3-9 の反応経路である $k_1 \sim k_{18}$ までの活性化エネルギーの算出結果を、Table 4-5 に示す。

Table 4-5 Activation Energies for Brown Coal Liquefaction Reaction

	Reaction	Activation Energy [kcal/mol]
k_1	BI*(MAFC) $\rightarrow$ BI(MAFC)	30.4
k_2	BI*(MAFC) $\rightarrow$ Distillate	33.6
k_3	BS*(MAFC) $\rightarrow$ BS	31.8
k_4	BS*(MAFC) $\rightarrow$ Distillate	34.2
k_5	BI(MAFC) $\rightarrow$ BS	22.8
k_6	BI(MAFC) $\rightarrow$ Distillate	32.6
k_7	BI(MAFC) $\rightarrow$ H ₂ O	22.0
k_8	BI(MAFC) $\rightarrow$ C1-C4	50.6
k_9	BS $\rightarrow$ Distillate	32.5
k_{10}	BS $\rightarrow$ C1-C4	50.0
k_{11}	BS $\rightarrow$ H ₂ O	23.6
k_{12}	BI(RBTM) $\rightarrow$ BS	26.3
k_{13}	BS*(RBTM) $\rightarrow$ BS	27.5
k_{14}	BS*(RBTM) $\rightarrow$ Distillate	31.1
k_{15}	BI*(MAFC) $\rightarrow$ H ₂ O	22.8
k_{16}	BI*(MAFC) $\rightarrow$ C1-C4	50.0
k_{17}	BS*(MAFC) $\rightarrow$ C1-C4	50.0
k_{18}	BS*(MAFC) $\rightarrow$ H ₂ O	22.8

次に、(1)式に示すように、反応速度定数における頻度因子の中に反応速度に影響を与える因子による補正項を盛り込み、実験結果から、それぞれの係数と頻度因子を求めた。その結果を Table 4-6 に示す。

$$k_i = \alpha_i \left(\frac{Coal\ H/C}{0.83} \right)^{a_i} \left(\frac{Coal\ O/C}{0.30} \right)^{b_i} \left(\frac{CAT}{2.0} \right)^{c_i} \left(\frac{BTM\ H/C}{1.0} \right)^{d_i} \left(\frac{PH_2}{120} \right)^{e_i} \left(\frac{PH_2/PH_2O}{10} \right)^{f_i} \exp \left(- \frac{E_i}{RT} \right) \quad (1)$$

ここで、 k_i : 反応速度定数、 α_i : 頻度因子、 E_i : 活性化エネルギー、

$Coal\ H/C$: 石炭の H/C、 $Coal\ O/C$: 石炭の O/C、 CAT : 触媒濃度

$BTM\ H/C$: リサイクルボトムの H/C、 PH_2 : 水素分圧、

PH_2/PH_2O : 水素分圧と水分圧の比

(1)式において、各因子の値を定数で除した値をパラメータに用いているが、これらは非線形最適化計算における桁落ち等の誤差を小さくするために各因子の値をそれぞれの平均値で規格化したものである。

Table 4-6 Optimized Parameters of Kinetic Rate Constants

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
αi	1.6E+10	9.2E+10	1.4E+11	1.4E+11	1.7E+07	2.5E+10	2.4E+06	2.0E+14	4.9E+09
ai	0.47	4.46	0.01	9.19	0.50	2.28	2.90	1.21	0.45
bi	0.58	1.18	1.8	2.36	0.01	1.37	1.11	3.44	0.06
ci	0.03	0.37	0.85	0.43	1.00	1.09	0.57	0.10	0.73
di	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ei	0.07	0.00	0.11	0.01	0.04	0.00	-	0.01	0.00
fi	-	-	-	-	-	-	0.49	-	-
Ei	30.43	33.62	31.83	34.19	22.82	32.60	22.00	50.56	32.51

	k_{10}	k_{11}	k_{12}	k_{13}	k_{14}	k_{15}	k_{16}	k_{17}	k_{18}
αi	2.0E+14	2.8E+05	2.4E+04	7.5E+08	3.7E+09	1.1E+07	7.5E+14	2.2E+15	2.6E+06
ai	0.09	0.07	-	-	-	0.98	0.95	0.90	1.04
bi	0.09	0.10	-	-	-	1.06	0.92	1.11	1.20
ci	0.00	0.57	0.64	1.44	0.16	0.55	0.46	0.44	0.64
di			0.96	0.91	1.54				
ei	0.01		0.10	0.08	0.00		0.11	0.11	
fi		0.46				0.47			0.47
Ei	49.56	23.59	26.34	27.51	31.09	22.80	50.00	50.00	22.80

③ 液化収率分布の推算精度

ここで求めた反応速度定数の精度を確認するために、液化収率分布の計算値と実測値の比較を行った。その結果を Fig. 4-2 に示す。

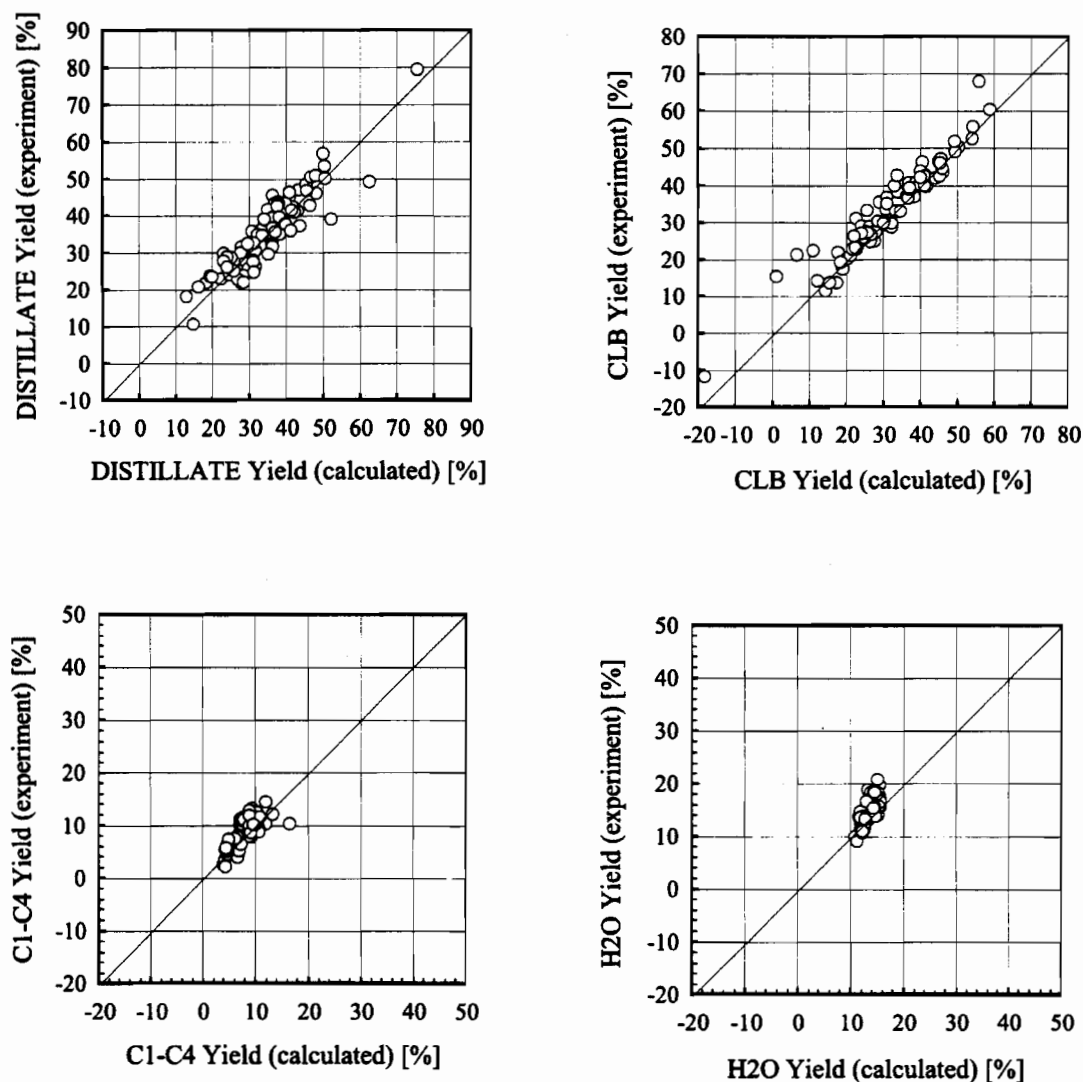


Fig. 4-2 Comparison of Calculated Yield and Experimental Yield
(PDU data)

液化油収率 (Distillate)、CLB 収率ともに実験値と計算値は良好な一致を示し、ここで開発した褐炭液化反応モデルと反応速度算出法が妥当であることを示していると考えられた。炭化水素ガス収率および水収率については、変動幅が小さく明確ではないが、これらも十分な推算精度であると考えられる⁴⁾。

C L B 収率の内訳である B I 収率と B S 収率について、計算値と実測値の比較を Fig. 4-3 に示す。これらの収率についても、良好な推算精度を得ることができた。

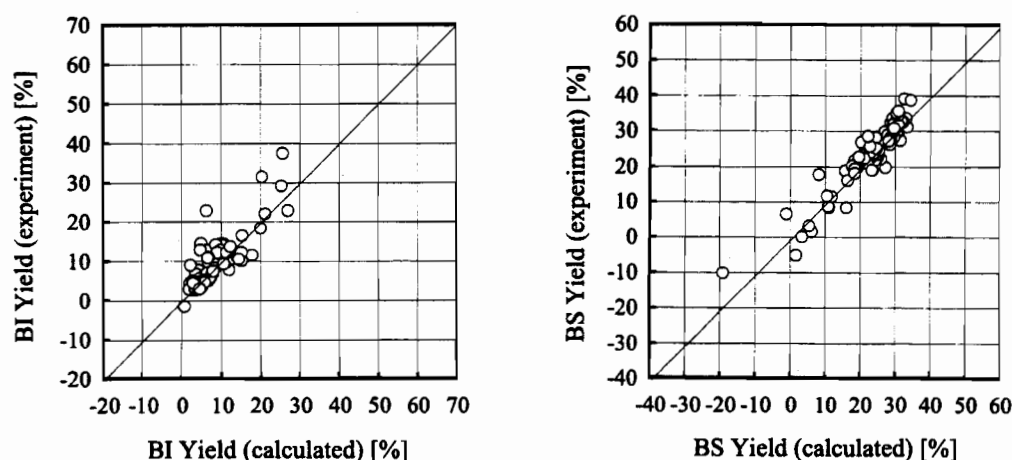


Fig. 4-3 Comparison of Calculated Yield and Experimental Yield
(PDU data)

これらの収率の実測値と計算値について、推算精度を検討するために、相関係数と標準誤差を求めた結果を Table 4-7 に示す。

Table 4-7 Accuracy of Estimation of Liquefaction Yields (PDU data)

	BI	BS	Distillate	C ₁ -C ₄	H ₂ O
Correlation Coefficient	0.82	0.94	0.91	0.77	0.74
Standard Error	3.8	3.3	4.4	1.9	2.1

B I 収率、B S 収率および液化油収率の相関係数は高く、また標準誤差も満足できるレベルにある。また、炭化水素ガス収率と水収率の相関係数はやや低い、標準誤差としては満足できるレベルとなった。以上の結果から、小型連続試験装置における、褐炭液化反応の収率分布推算に本手法が十分に適用できることがわかった。

4. 2 反応速度定数のパイロットプラントへの適用結果

① パイロットプラントによる液化試験

褐炭液化パイロットプラント（石炭処理量 50 トン／日）の石炭液化工程のフローを Fig. 4-4 に示す。

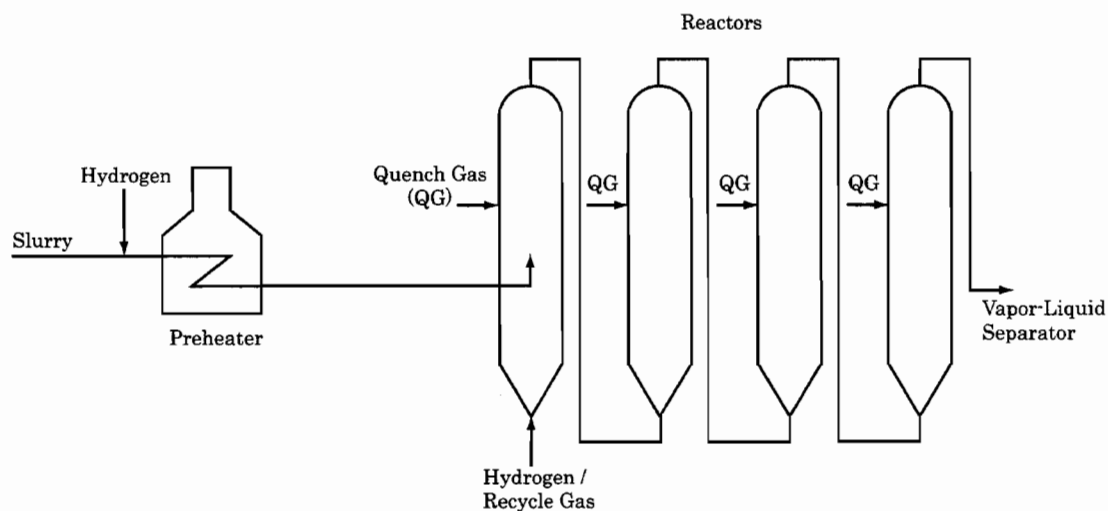


Fig. 4-4 Simplified Flow Diagram of Liquefaction Section in Pilot Plant

小型連続試験装置と同様に、石炭は溶剤（沸点：180～420℃留分）および触媒と混合してスラリーとし、高圧スラリーポンプで予熱器・反応器系へ供給される。予熱器手前で所定量の水素が加えられ、予熱器で昇温された後、4槽直列の気泡塔型反応器へ供給され、所定の温度・圧力・時間で反応させた後、気液分離器で分離される。

生成物の分析、ならびに収率分布の計算については、小型連続試験装置と同じ手法を用いて行った。

このパイロットプラントでは、収率分布を把握するために精密な91点の物質収支の測定を行った。そのときの反応条件の範囲を Table 4-8 に示す。また、その他の反応速度に關与する因子の範囲を Table 4-9 に示す。

Table 4-8 Range of Reaction Conditions on Pilot Plant Experiments

Reaction Temperature [°C]	432～451
Reaction Pressure [MPa]	16～21
Actual Residence Time [min]	30～62
Solvent/Coal Ratio [-]	2～3
Bottom Recycle Ratio [%dafc]	23～107
Catalyst (amount [%dafc as Fe])	Iron Oxide (1.3～3.3)
Gas Feed Rate [Nm ³ /kg-slurry]	0.50～0.79

Table 4-9 Range of Reaction Parameters on Pilot Plant Experiments

H/C Ratio of Coal [-]	0.78~0.95
O/C Ratio of Coal [-]	0.23~0.33
Catalyst Conc. in Liquid Phase [wt%]	0.8~5.2
H/C Ratio of Recycle Bottom [-]	0.84~0.94
Hydrogen Partial Pressure [MPa]	12~17

② 液化収率分布の推算値と実測値の比較

次に、ここで求めた反応速度定数について、反応器のスケールアップに適用できるかどうかを判断するために、パイロットプラントの運転条件と上記の反応速度推算手法を使ってパイロットプラントの収率分布を求め、パイロットプラントの運転結果と比較した。その結果を Fig. 4-5 に示す。

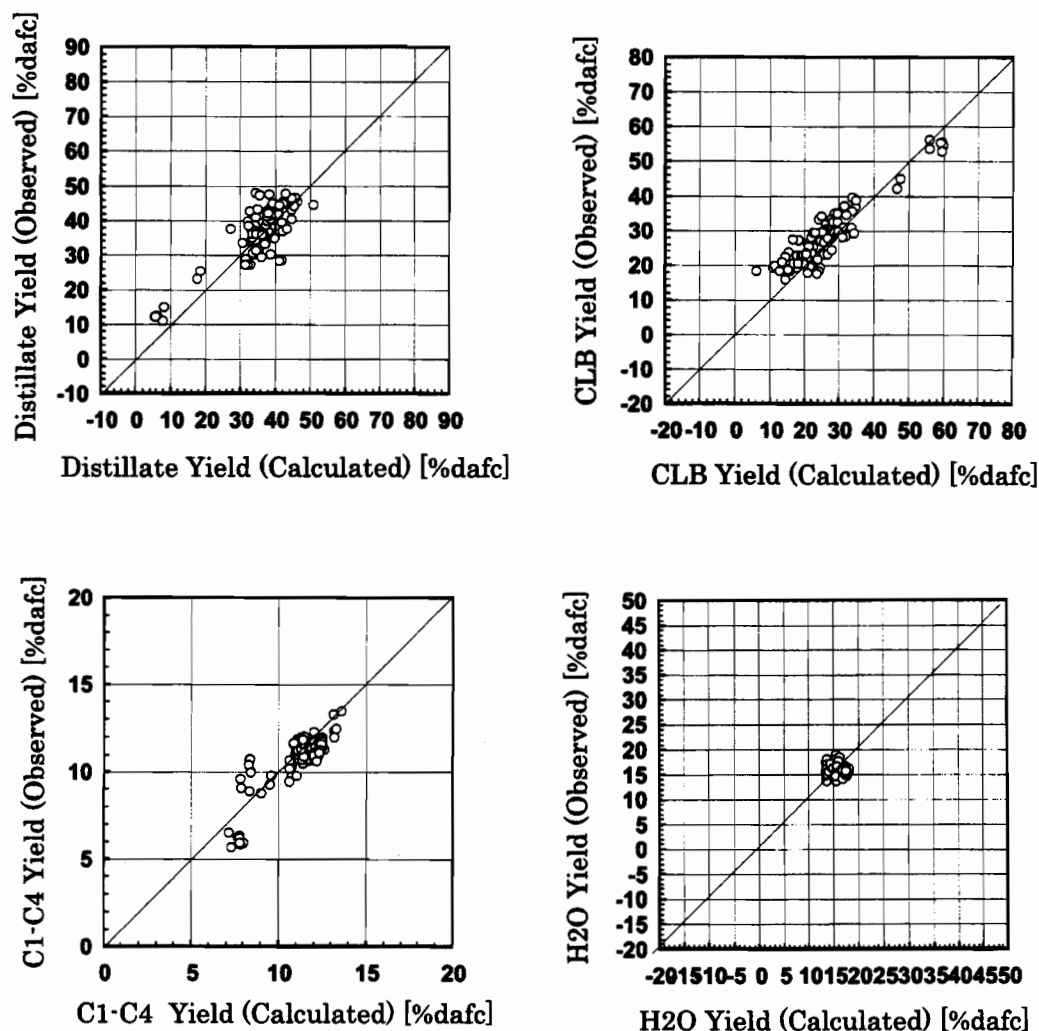


Fig. 4-5 Comparison of Calculated Yield and Experimental Yield (PP data)

液化油収率 (Distillate)、C L B 収率、炭化水素ガス収率および水収率について、パイロ
ットプラントの収率分布が精度よく推算できることがわかった 5)6)。

また、C L B 収率の内訳である、B I 収率と B S 収率について、同様に比較した結果を
Fig. 4-6 に示す。

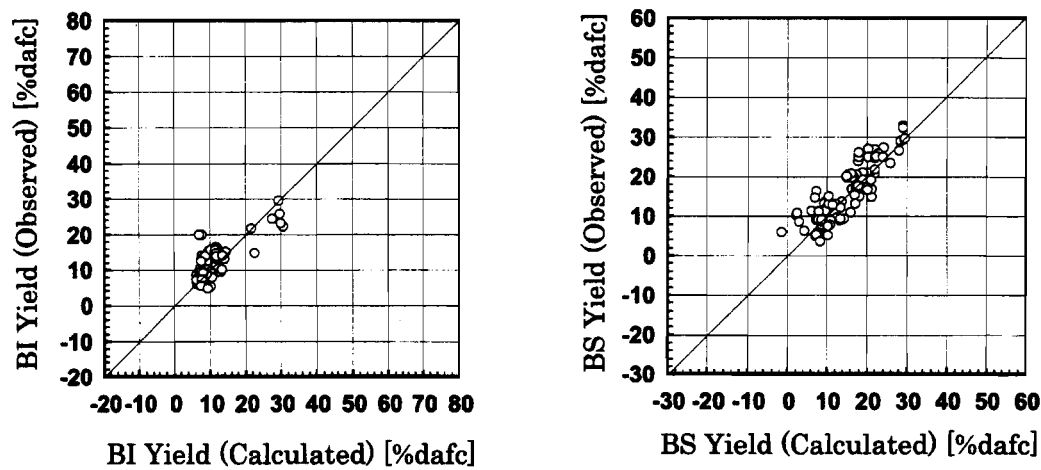


Fig. 4-6 Comparison of Calculated Yield and Experimental Yield (PP data)

これらの収率についても、良好な推算精度が得られ、本推算手法によって、収率分布が良
好に推算できることが明らかとなった。

これらの収率の推算値と実測値について、推算精度を検討するために、相関係数と標準
誤差を求めた結果を Table 4-10 に示す。

Table 4-10 Accuracy of Estimation of Liquefaction Yields (PP data)

	BI	BS	Distillate	C1-C4	H2O
Correlation Coefficient	0.77	0.87	0.85	0.84	0.05
Standard Error	3.7	3.7	5.1	1.0	1.8

B I 収率、B S 収率、液化油収率および炭化水素ガス収率の相関係数は高く、また標準
誤差も満足できるレベルにある。また、水収率の相関係数は低い、これは変動幅が狭い
ためであり、標準誤差としては十分満足できるレベルとなった。以上の結果から、本液化
反応モデルと反応速度算出手法により、パイロットプラント規模までスケールアップした

プラントにおける液化収率分布を、十分な精度で予測できることがわかった。

4. 3 まとめ

第3章で構築した褐炭液化反応モデルおよび反応速度推算手法に基づいて、小型連続試験装置による実験結果を使って反応速度定数を算出した。この反応速度定数から推算した液化油収率分布の計算値と小型連続試験装置による液化油収率分布の実測値は良好な一致を示し、本反応モデルおよび反応速度推算手法の妥当性を検証することができた。

この推算手法を使い、パイロットプラントの運転条件に適用して、パイロットプラントの収率分布を予測した。推算結果とパイロットプラントの運転結果に基づく収率分布は良好な一致を示し、本推算手法は反応器のスケールアップにも十分適用できることがわかった。

【参考文献】

- 1) 大隈修、矢内俊一、斉藤海三郎、中子敬夫、燃料協会誌、**66**、1011 (1987)
- 2) 大隈修、矢内俊一、平野龍夫、松村哲夫、燃料協会誌、**72**、179 (1990)
- 3) 大隈修、安室元晴、矢内俊一、日本エネルギー学会誌、**76**、500 (1997)
- 4) Yanai, S., Yoshida, T., Ueda, S., Okui, T., Kageyama, Y., and Matsumura, T., Proceedings of the 6th Australian Coal Science Conference, 448 (1994)
- 5) Yanai, S., Makino, M., Ueda, S., Okui, T., Okuma, O., Kageyama, Y., and Matsumura, T., Proceedings 1995 International Conference on Coal Science, 1223 (1995)
- 6) Yanai, S., Okui, T., Okuma, O., Shimasaki, K., Nishiyama, S., and Tsuruya, S., 6th World Congress of Chemical Engineering Proceedings, (2001)

第5章 褐炭液化反応器スケールアップへの適用事例

第 5 章 褐炭液化反応器スケールアップへの適用事例

本研究では、褐炭液化反応について精度の高い反応速度解析を行い、高い信頼性を有するスケールアップ手法を確立して、商業規模石炭液化プラントの設計に適用することを目的として研究を進めてきた。現在、これらの成果を使って商業規模プラントの事業化可能性調査（フィジビリティ・スタディー）を行っている。

本章では本研究を活用して石炭液化反応器を設計し、インドネシアに商業プラントを建設したときの経済性や実施可能性を予備検討した事例について述べる¹⁾²⁾³⁾。

5. 1 背景と目的

インドネシアは、現在OPEC（石油輸出国機構）の一員であり、日量約 130 万バレルの原油を生産し、日量約 22 万バレルを日本へ輸出している。これは日本の輸入原油の約 5.1%に相当する量であり、中東を除くと日本の国別輸入割合の中で最も高い割合を占める。一方、インドネシアにおける原油の可採年数（R/P 値、確認可採埋蔵量と生産量の比）は 10.8 年となっており、大規模油田を新たに発見することが難しくなっていること、および自国の経済成長にともなう石油消費量が急速にのびていることから、今後 10 年以内に石油の純輸入国に転ずる見込みとなっている。Fig. 5-1 にインドネシア科学技術応用評価庁（BPPT）の発表した原油の生産量と消費量の実績、および 2020 年までのそれぞれの予測を示す。

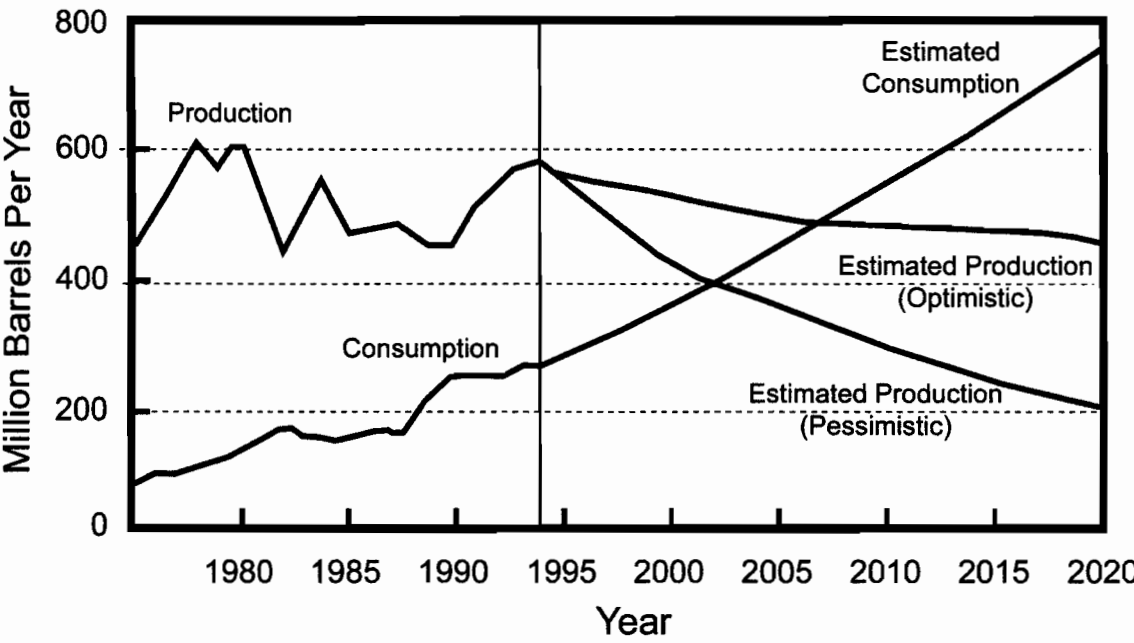


Fig. 5-1 Trend of Oil Production and Consumption in Indonesia

(Source : BPPT, 1999)

インドネシア政府はこのような状況を憂慮し、自国に豊富に存する石炭、とくに商品価値の低い褐炭を石炭液化技術によってガソリン・軽油などの輸送用燃料に転換したいと考えており、日本政府に対して石炭液化技術に関する研究協力を要請してきた。

日本としては、これまで開発してきた褐炭液化技術を利用する格好の機会であるため、本要請を受けることになり、1994年に新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）とインドネシア科学技術応用評価庁（BPPT）は石炭液化技術協力に関する覚書（MOU, Memorandum of Understanding）に調印した。NEDOは褐炭液化技術を開発してきた（株）神戸製鋼所に委託して、本研究協力を進めている。

ここでは、液化プラントの規模として、石炭処理量 30,000 トン／日（無水・無灰炭ベース）、日量約 13 万バレルの製品液化油の生産を想定して検討を進めてきた結果について述べる。

5. 2 事業化可能性調査の手順

Fig. 5-2 に本事業化可能性調査の手順を示す。

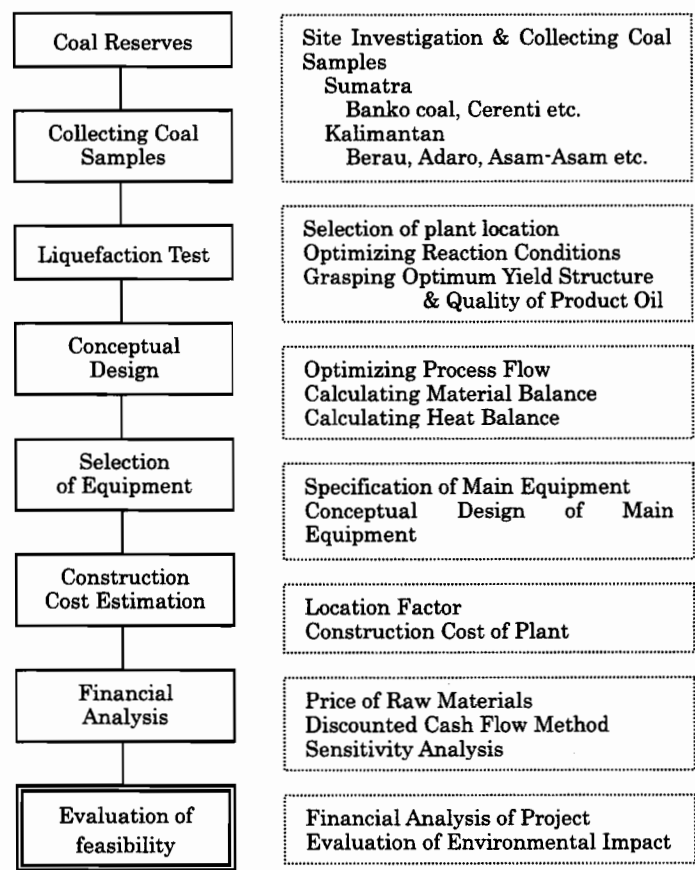


Figure 5-2 Procedure of Feasibility Study

まず、インドネシアにおける石炭の埋蔵量や性状を調査し、石炭液化の候補炭となる石炭のサンプルを収集する。これらの石炭を使って液化反応のスクリーニング試験を行い、有力な候補炭を選定して、小型連続試験装置（Bench Scale Unit）による反応性・操作性の評価試験を行う。

スケールアップの基本的手順では、次に大型のパイロットプラントを用いた液化試験を行うことになるが、褐炭液化（BCL）プロセスの場合は豪州のパイロットプラントで豊富な経験を有しているとともに、スケールアップのための反応器シミュレータやプロセス・シミュレータが完備しているため、このステップでは豪州のパイロットプラントで構築した成果が活用できる。したがって、小型連続試験装置による試験結果と反応器シミュレータ等を使って物質収支や熱収支を算出し、反応器やその他機器のスケールアップを行う。

これらの結果をもとに、機器の選定を行って建設費を算出し、財務分析を行い、液化プラントの事業化可能性について評価する。

5. 3 石炭液化候補炭の選定

インドネシアの石炭資源を Table 5-1 に示す。インドネシアの石炭埋蔵量は約 270 億トン（世界の石炭資源の約 2.7%）と考えられており、その 60%以上は褐炭に分類される低品位炭が占め、現在は地元での発電など、限定された用途に使用されているのみである。インドネシア政府は、商品価値の高い瀝青炭等については輸出にまわし、低品位の褐炭や亜瀝青炭をガソリン・軽油等の輸送用燃料に転換して自国のエネルギーとして利用したいと考えている。

Table 5-1 Coal Reserves in Indonesia
(Unit : million tons)

	Anthracite	Bituminous	Sub-bituminous	Brown Coal	Total
Sumatra	14	158	4,584	16,924	21,681
Kalimantan		1,632	3,077		4,709
Java		15		12	27
Sulawesi			90		90
Irian Jaya		1		3	4
Total	14	1,807	7,751	16,939	26,511
Ratio [%]	0.1	6.8	29.2	63.9	100

(source : ref.4)

以上のようなインドネシア政府の政策としての側面と石炭資源の埋蔵量・立地条件を考慮して、スマトラ島から2炭種（バンコ炭、チェレンティ炭）、カリマンタン島から3炭種

(アダロ炭、パシール炭、ブラウ炭)を候補炭に選定し、石炭サンプルを入手してスクリーニング試験を行った。ここで使用した石炭の性状を Table 5-2 に示す。これらの石炭は、いずれも低炭化度亜瀝青炭から褐炭に分類される石炭であり、インドネシア炭に比較的共通して見られる低灰分・低硫黄分の特色を有している。バンコ炭とチェレンティ炭は水分の含有量が多く、輸送には適さないため、商業的には採掘されていない。

Table 5-2 Proximate and Ultimate Analyses of Indonesian Coals

Coal	Proximate Analysis [wt%]			Ultimate Analysis [wt%, daf]					Atomic ratio	
	Moisture (ar)	Ash (db)	VM (daf)	C	H	N	S	O (diff.)	H/C	O/C
Banko	35.7	2.8	55.1	73.2	5.6	1.1	0.4	19.7	0.92	0.20
Cerenti	52.7	6.4	53.8	67.2	4.9	0.9	0.2	26.8	0.88	0.30
Adaro	25.0	1.4	46.7	73.6	5.2	1.0	0.1	20.1	0.84	0.21
Pasir	16.0	1.0	46.6	74.2	5.1	1.4	0.1	19.2	0.83	0.19
Berau	23.5	6.4	46.6	72.0	4.9	1.6	0.6	20.9	0.82	0.22

Note : ar : as received, db : dry basis, daf : dry and ash free basis,

diff. : $100 - (C + H + N + S)$

これらの石炭を使い、小型のオートクレーブ装置（内容積 0.5 リットル）を用いて液化スクリーニング試験を行ったときの反応条件を Table 5-3 に示す。この装置は水素封入型のオートクレーブで、水素の初期圧を 10MPa、反応温度を 450℃、反応時間を 60 分に設定した。初期状態における水素量は石炭（無水・無灰炭）あたり 38wt%となり、液化反応で消費される水素量に対して大過剰となるように設定している。触媒には 1 ミクロン以下に粉碎した鉄鉱石（Fe₂O₃）を、溶剤にはアントラセン油を用いた。

Table 5-3 Reaction Conditions of Coal Liquefaction Screening Test

Reaction Temperature [°C]	450
Initial Pressure [MPa]	10
Reaction Pressure [MPa]	21-24
Reaction Time [min]	60
Hydrogen Charged [wt%, daf]	38
Catalyst	Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)
Amount of Catalyst Charged [wt%, as Fe]	7
Sulfur [S/Fe atomic ratio]	1
Solvent	Anthracene Oil
Solvent/Coal Ratio (S/C)	1.5

これらの試験結果を Table 5-4 に示す

Table 5-4 Results of Coal Liquefaction Screening Test

(Unit : wt% daf)

	ΔH_2	CO _x	Hydrocarbon Gases	Water	Oil	Asphaltene	Residue
Banko	8.3	4.3	10.4	18.9	72.2	2.5	0.0
Cerenti	8.4	7.4	9.9	24.6	63.8	2.7	0.0
Adaro	7.3	5.5	11.1	16.3	63.5	10.9	0.0
Pasir	8.1	3.0	10.8	18.7	63.2	12.4	0.0
Berau	5.7	4.4	13.5	18.4	64.1	5.3	0.0

Note : ΔH_2 : Hydrogen consumption, CO_x : Carbon mono-oxide and carbon di-oxide

Hydrocarbon Gases : C1-C4 gases, Oil : Hexane soluble materials

Asphaltene : Hexane insoluble and toluene soluble materials

Residue : Toluene insoluble materials

液化油収率（ここでは、ヘキサン可溶分の収率と定義した）はすべての石炭について 60% を越えており、インドネシア炭は高い液化特性を有することがわかった（豪州褐炭の場合は同一条件で液化油収率は 56%）。とくに、バンコ炭の液化油収率は高く、72.2%を示した。石炭化度が低く酸素含有量の高いチェレンティ炭については、CO+CO₂ 収率や水収率が高く、液化収率を高める上からは好ましくない。また、ここで採用した反応条件下では、アダロ炭、パシール炭、ブラウ炭の液化油収率はチェレンティ炭と同程度となったが、これらの石炭についてはアスファルテン収率が高いため、これらを反応器ヘリサイクルすることによって液化油収率を更に高められる可能性は残っている。いずれの石炭の場合も、残渣 (Residue : Toluene Insoluble) の生成は認められず、高い反応性を有する。

以上の液化特性に関する試験結果、ならびにインドネシア政府がバンコ炭のように水分が高く、発熱量の低い低品位炭の有効活用の方法を模索している状況から、今回の石炭液化事業化可能性調査の候補炭としてバンコ炭を選定した。

5. 4 石炭液化プロセスの設計

小型連続試験装置やオートクレーブ装置を使ってバンコ炭の詳細な液化試験を行い、操作条件の液化油収率や製品性状に対する影響を検討した。これらの結果をもとに、反応器シミュレーションプログラムやプロセスシミュレーションプログラムを使って、Fig. 5-3 に示す BCL プロセスについて、最適なプロセスの操作条件やそのときの液化油収率分布、製品性状を求めた。

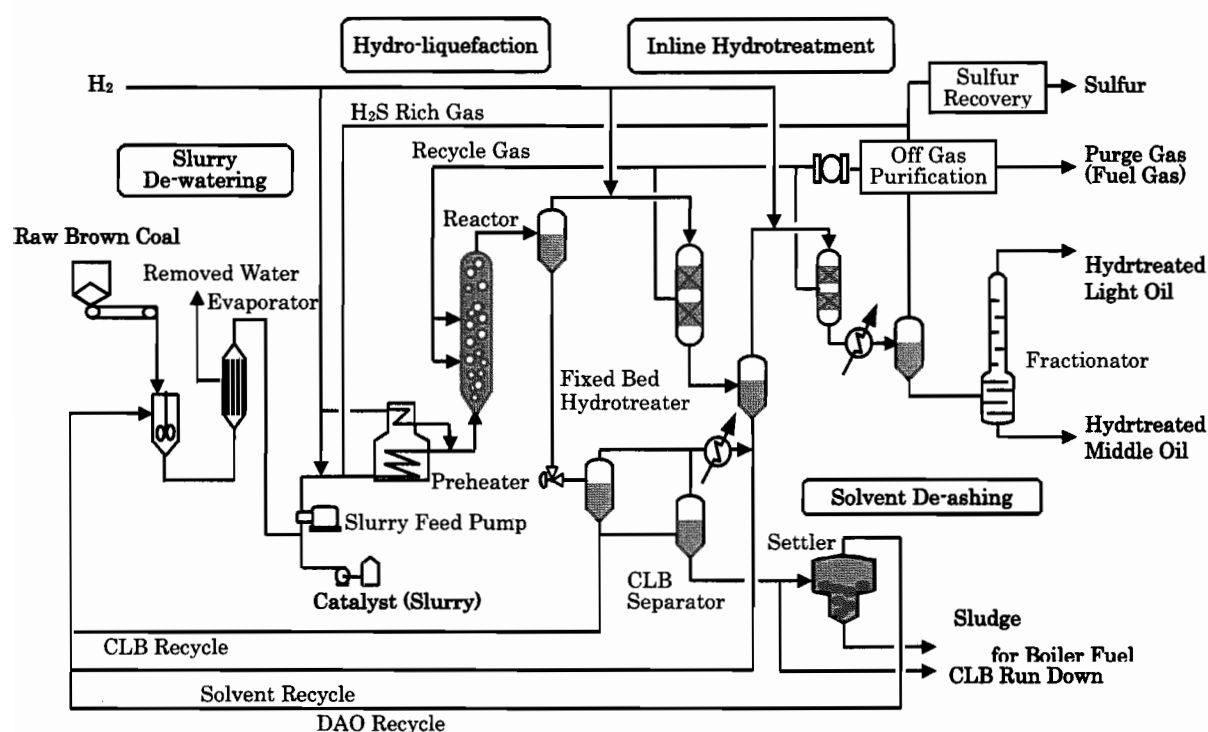


Fig. 5-3 Process Flow Diagram of Brown Coal Liquefaction (BCL) Process

ここで求めたBCLプロセスの操作条件と液化収率構造を、Table 5-5 および Table 5-6 に示す。また、製品液化油の性状を Table 5-7 に示す。

Table 5-5 Process Conditions for Banko Coal Liquefaction

Process Unit	Process Conditions	BCL process
Primary Hydrogenation	Reaction Temperature	450°C
	Reaction Pressure	15 MPa
	Reaction Time	65 min.
	Catalyst	Limonite 0.6wt% as Fe
	Solvent ¹⁾ /Coal Ratio	2.0 wt/wt
	Bottom Recycle Ratio	80 wt% on daf
Inline Hydrotreating	Reaction Temperature	1st 320°C, 2nd 360°C
	Reaction Pressure	15 MPa
	LHSV	0.5 hr ⁻¹ in total
Solvent De-ashing	Settling Temperature	270°C
	Settling Pressure	3.5 MPa
	Solvent for Deashing	Naphtha
	Ash in Settler Ovw-flow	2000 ppm in DAO
	CLB Extraction Ratio	88 wt%

Note : 1) Bottom Fraction Included

Table 5-6 Process Yield Structure for Banko Coal Liquefaction

(Unit : wt% daf)

	COx ¹⁾	Hydrocarbon Gases ²⁾	Water	Light Oil ³⁾	Middle Oil ⁴⁾	CLB ⁵⁾	ΔH_2 ⁶⁾
Hydro Liquefaction	6.22	13.20	13.03	25.87	38.78	8.06	-5.16
Inline Hydrotreatment	0.57	0.40	2.14	10.87	-12.06	0	-1.92
Total	6.79	13.60	15.17	36.74	26.72	8.06	-7.08

Note : 1) COx : CO+CO₂, 2) C1-C4 Hydrocarbon Gases,

3) Light Oil : C5 Hydrocarbons – 220°C (boiling point)

4) Middle Oil : 220 – 420°C (boiling point)

5) CLB : Coal Liquid Bottom (420°C+ boiling point)

6) ΔH_2 : Hydrogen Consumption

Table 5-7 Typical Quality of Product Oils

Process	BCL process
Feed Coal	Banko Coal
Oil Type	Hydrotreated Oil
Fraction	C ₅ -420°C (mainly C ₅ -350°C)
Density	g/cc
Ultimate Analysis	wt%
C	87.5
H	12.1
N	100ppm
S	10ppm
O (diff.)	0.4
H/C Atomic Ratio	1.67
fa (Carbon Aromaticity)	0.32

5. 5 石炭液化プラントの立地と規模、および反応器の設計

① 液化プラントの立地場所の選定

液化対象炭であるバンコ炭は褐炭に分類され、Table 5-2 に示すように約 35%の水分を含む。また、乾燥すると自然発火することから、長距離の輸送には適さない。したがって、液化プラントは山元に建設し、製品油を輸送するのが現実的と考えられる。

Fig. 5-4 にバンコ炭田と石炭液化プラントの立地想定地点であるタンジュンエニム地区の位置を示す。タンジュンエニム地区はインドネシア南スマトラのパレンバンから南西に約 200km 入った内陸部にある。



Fig. 5-4 Possible Location of Brown Coal Liquefaction Plant

この地域にはバンコ炭田の他にも多くの炭田があるが、これらの夾炭層は地質学的には中新世中・後期のムアラエニム層に属し、比較的若い石炭に属する。しかしながら、この地域には火成岩の貫入がみられ、その周辺部の石炭は熱履歴によって石炭化度が高まっており、同一夾炭層にもかかわらず、無煙炭から瀝青炭、褐炭まで幅広い石炭が埋蔵する。

この中で、石炭化度の高い瀝青炭や一部の亜瀝青炭は、インドネシアの石炭公社(P T B A)が採掘しており、年間 1,000 万トン以上を生産している。液化対象炭であるバンコ炭は水分含有量が高いため、商業的には生産されていないが、採掘権は石炭公社が有しており、液化商業プラント操業時には石炭公社がその供給を

補償しているため、原料石炭の確保上の問題はない。

製品液化油はタンジュンエニム地区から新規に敷設したパイプラインによってパレンバン近郊のプラジュ、または海に面したタンジュンアピアピまで輸送して出荷する。

② 石炭液化プラントの規模と反応器の設計

石炭液化プラントの規模として、石炭処理量 6,000t/d (無水・無灰炭ベース) のプラントを 5 ユニット併設した 30,000t/d を想定しており、日産 120,000 バレル以上の液化油を生産する。1 ユニット 6,000t/d の設備容量は、高温・高圧で運転される液化反応器の製造限

界と輸送限界を加味して選定した。

石炭液化の商業規模反応器の概略形状を Fig. 5-5 に示す。あわせて小型連続試験装置 (Bench Plant) とパイロットプラント (Pilot Plant) の反応器の概略形状を比較のために示す。

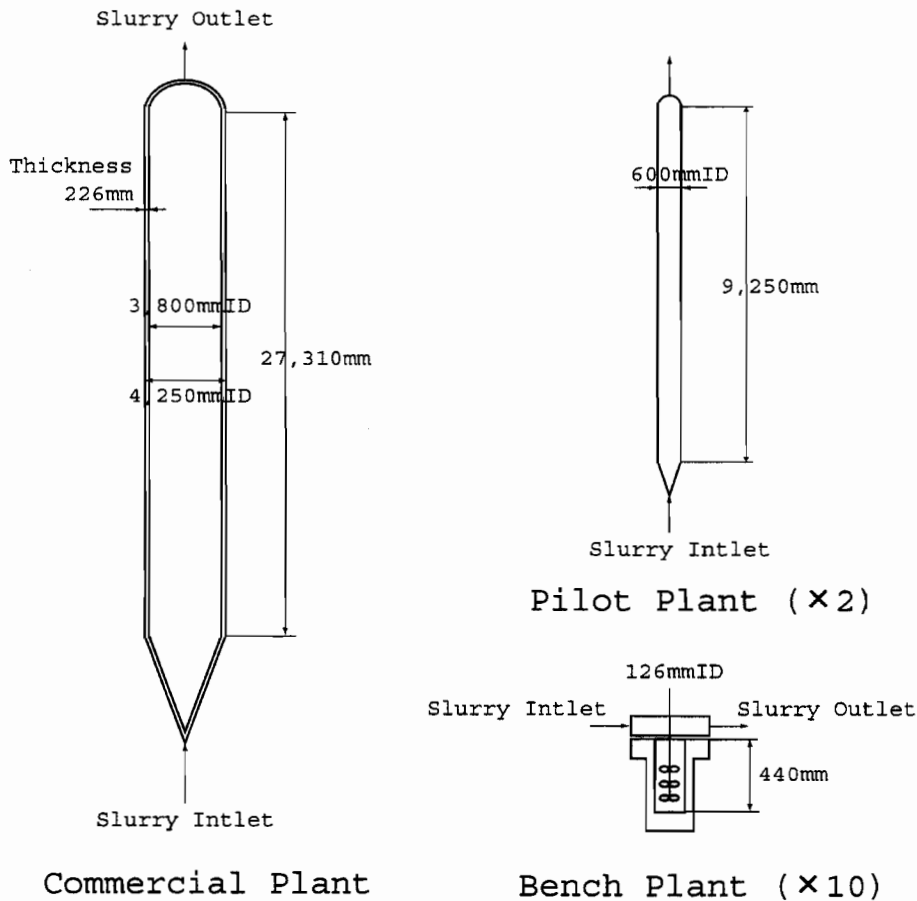


Fig. 5-5 Comparison of Liquefaction Reactors

商業規模反応器は内径 3.8m・長さ 27.3m で、設計温度 480℃・設計圧力 18MPaG の条件では肉厚が 226mm となり、総重量は 867t に達する巨大反応器となる (材質は 3Cr-1Mo 鋼、SUS347 のオーバーレイを行う)。必要な平均滞留時間である 65 分を得るためには、これらの反応器を 2 塔直列に設置する必要がある。

また、商業規模プラントの 1 ユニット (6,000t/d) の反応器を 1 系列で実現することは難しく、Fig. 5-6 に示すように反応器の部分を実系列化する必要がある。したがって、6,000t/d 規模ではこの反応器が 4 基必要となるため、30,000t/d 規模の商業プラントでは、反応器が 4 基×5 ユニット=合計 20 基必要となる。

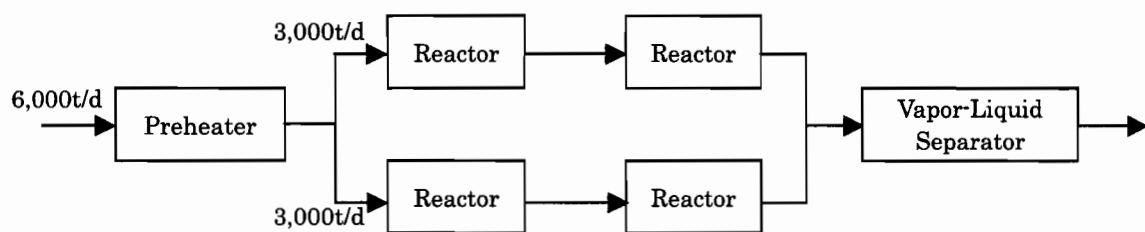


Fig. 5-6 Reactors Arrangement for one Unit (6,000t/d)
of Commercial Plant

このような反応器は鍛造でつくられるが、一体物でタンジュンエニムの山元まで輸送することはできないため、3分割程度に分割して製造し、現地で溶接・焼鈍して完成させることになる。

5. 6 石炭液化プラントの全系物質収支の検討

商業規模液化プラントでは、上記で述べた液化工程の他に、ユーティリティーを含めた種々の工程が必要となる。また、液化工程に必要な水素の製造方法も重要となり、ここでは石炭ガス化法と天然ガス水蒸気改質法の2種類の方法を検討した。これらを含めた全系の物質収支を Fig. 5-7 に示す。

水素を石炭ガス化法で製造する場合は、液化工程を含めた石炭の必要量の合計が約81,000 トン/日となる。その他に、液化工程で使用する触媒（水酸化鉄系鉄鉱石）、電力（買電+自家発電）、工業用水、発電設備で使用する脱硫用石灰石等が必要となる。水素を天然ガス水蒸気改質法で製造する場合は、石炭必要量が50,000 トン/日となるが、別途天然ガスが7.2 百万 Nm³/日必要となる。

水素を天然ガス改質法で製造する場合は改質反応器で多量の燃料ガスが必要となり、石炭ガス化水素製造法と比較して液化プラントの熱バランスが変わる。燃料ガスにはプロセスのオフガスが使われるが、この中には液化油の軽沸分も含まれており、石炭ガス化水素製造を採用した場合はこれらの軽沸分も製品として回収できることから、両者で液化油の生産量にも差が生じる。石炭ガス化法の場合は13.3 万バレル/日、天然ガス水蒸気改質法の場合は12.6 万バレル/日の液化油が生産される。その他に、副産物としてアンモニア、フェノール、硫黄、LPG等も生産される。

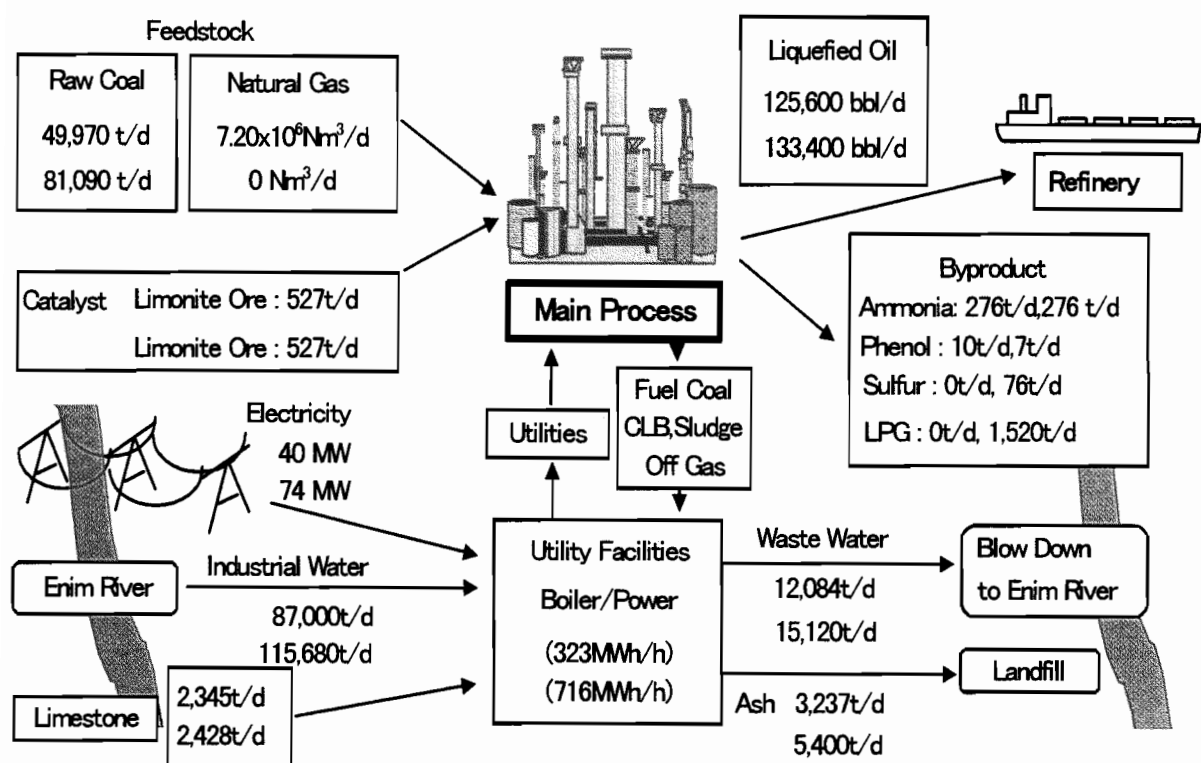


Fig. 5-7 Overall Material Balance of 30,000t/d Commercial Plant

Note : Upper figure : hydrogen by natural gas steam reforming

Lower figure : hydrogen by coal gasification

5. 7 石炭液化プラント建設費の算出

上記で得られたプロセス物質収支をもとに、必要な機器の設計・選定を行い、液化プラントの建設費を求めた。30,000t/d 規模（無水・無灰炭基準の液化原料に使われる石炭量）の商業プラントの総建設費は、天然ガスの水蒸気改質法を使って水素を製造する場合が 40.7 億ドル（約 4,884 億円）、石炭ガス化法で水素を製造する場合は 52.4 億ドル（約 6,288 億円）となる。

Table 5-8 Construction Costs of Coal Liquefaction Plant in Indonesia

Process	BCL Process (hydrogen from natural gas)	BCL Process (hydrogen from coal)
Hydrogen Source	Natural Gas Steam Reforming	Banko Coal Gasification
30,000t/d Plant	4,073 Million \$	5,239 Million \$

また、液化プラントで製造された製品油は、液化プラントからタンカーで出荷できる場所まで輸送する必要がある、その輸送費を考慮して F O B（Fee on Board）価格を算出す

る必要がある。Fig. 5-8 にそのイメージを示す。出荷ターミナルをパレンバン近郊のプラジュとした場合は、パイプラインの総延長は約 220km となり、途中の 4ヶ所にポンプステーションを設ける。パイプラインはこの液化プラント専用で、新たに設置する必要があり、これに要する建設と運転費用から、製品油の輸送費は 0.9US\$/バレルとなった。

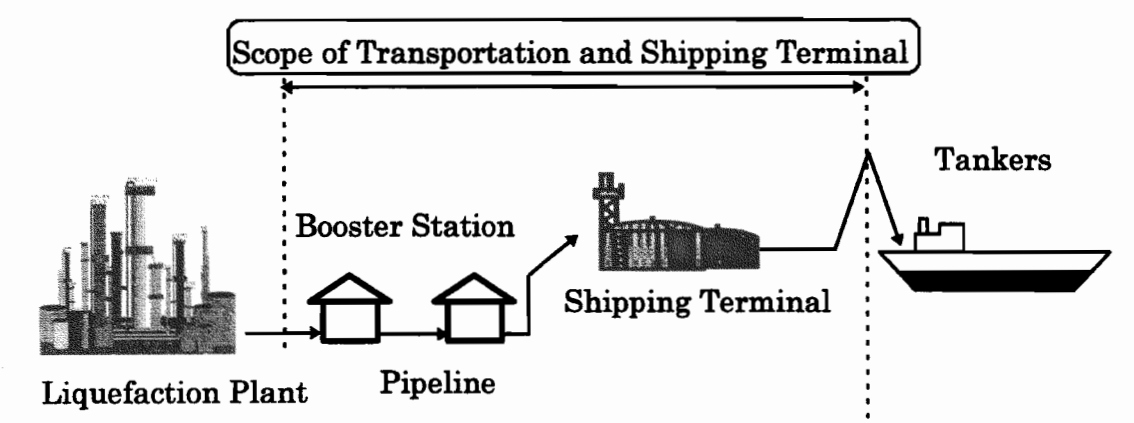


Fig.5-8 Procedure of Transporting Product Oil for Delivery

5. 8 石炭液化プラントの財務分析

財務分析には、長期のプロジェクトの収益性を評価するのに有効とされている多年度収益法 (Discounted Cash Flow 法) を使用し、一定の自己資本利益率 (ROE=IRR on Equity) のもとで、返済計画通りに元利金を返済したときのキャッシュフローと自己資本が一致する液化油製品販売価格を求めた。すなわち、下記に示す(1)式を満足する液化油販売価格を求めることになる。

$$\sum_{t=1}^n \frac{(\text{税引後利益} + \text{減価償却費})_t - \text{長短期借入金返済}_t}{(1+r)^t} - \sum_{t=1}^n \frac{\text{自己資本}}{(1+r)^t} = 0 \quad (1)$$

ただし、
t : 基準年からの経過年
r : 割引率

また、石炭液化プラントで製造される液化油は軽質油留分を主体としており、通常の原油と比較してガソリンや軽油など付加価値の高い留分の得率を高めることができる。そこで、原油と液化油の留分構成を比較して、付加価値の差を原油換算係数とし、上記の計算で得られた液化油販売価格をこの係数で除すことによって付加価値の差を補正することにした⁵⁾。ここでは、この係数を 1.3 に設定した。

本財務分析で計算に用いた前提条件を Table 5-9 に示す。

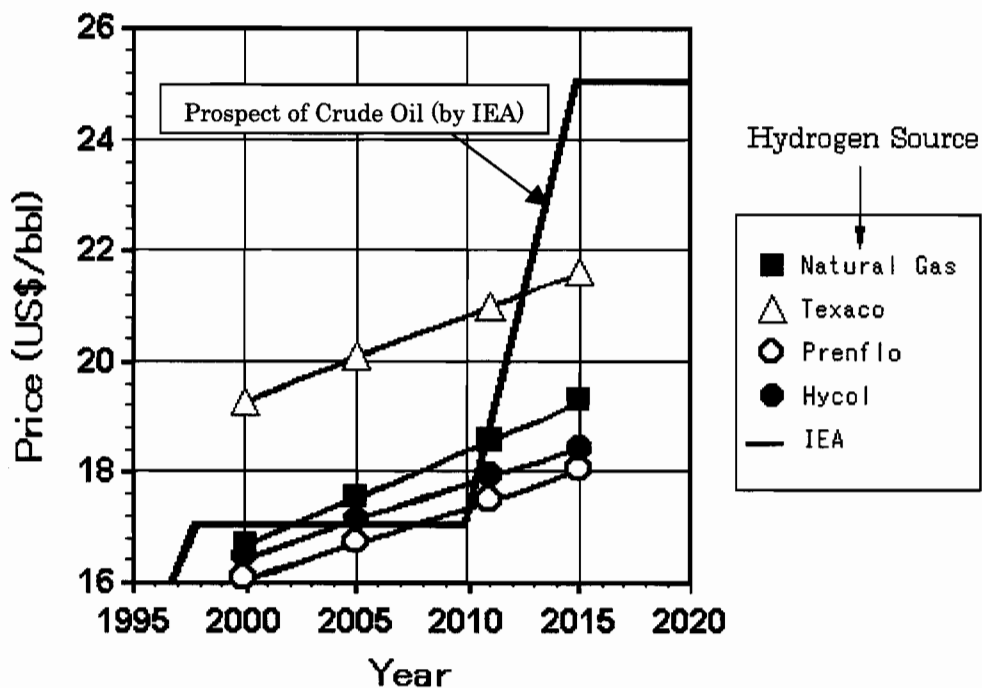
Table 5-9 Key Assumptions for Financial Analysis

Plant Capacity	30,000 t/d-dafc	Return on Equity (ROE)	10.0%/year
Price Settled Year	1998	Company Income Tax Rate	30.0%/year
Plant Site	Tanjung Agung	Location Factor ¹⁾ (Japan)	100.0
Feed Coal	Banko Coal	Location Factor ¹⁾ (Australia)	97.5
Coal Price	15.22 US\$/t-dc	Location Factor ¹⁾ (Indonesia)	84.2
Natural Gas Price	0.0734 US\$/Nm ³	LongTerm Interest Rate	7.0%/year
Plant Construction	4years	ShortTerm Interest Rate	5.0%/year
Operation Period	25years	General Inflation Rate	3.5%/year
Operation Days	310days/year	Feed Coal Price Escalation	4.0%/year
Crude Oil Equ. Factor	1.30	Liquefied Oil Price Escalation	5.0%/year
Exchange Rate	1US\$=¥135	Natural Gas Price Escalation	5.0%/year
Exchange Rate	1US\$=Rp.2,200	Construction Cost Escalation	4.2%/year
Equity Ratio	25%	Labor Wage Escalation	4.5%/year

Note : 1) for construction cost estimates

上記の方法で算出した液化油価格を Fig. 5-9 に示す。液化反応に必要な水素は、天然ガス水蒸気改質法を採用した場合と石炭ガス化法を採用した場合について検討している。また、石炭ガス化プロセスとしてテキサコ法（米国）、プレンプロー法（独国）、ハイコール法（日本）の3種類について検討した。2007年に液化プラント建設を開始して、2011年から液化プラントを操業すると、天然ガス水蒸気改質法で水素を製造した場合は2011年における液化油の原油換算価格は18.6US\$/bbl、ハイコール石炭ガス化法で水素を製造した場合は17.8US\$/bblとなった。Table 5-8に示したように、石炭ガス化法で水素を製造した場合は、天然ガス水蒸気改質法の場合と比較して建設費が高くなるが、天然ガス価格と石炭価格に差があることから、石炭ガス化水素製造法を採用した方が液化プラントの経済性が良くなる。

また、3種類の石炭ガス化プロセスの比較では、ハイコール法とプレンプロー法がほぼ同程度の価格となったのに対し、テキサコ法では収益性が悪くなっている。これはガス化炉に石炭を供給する際に、ハイコール法とプレンプロー法が乾式供給法を採用しているのに対し、テキサコ法がスラリー供給法を採用していることに起因し、バンコ炭のような水分の多い低品位炭を使う場合には、スラリー濃度を高めることが難しいこと、および、それに起因して熱効率が低下するためと考えられた。



IEA : Prospect of Crude Oil Price, World Energy Outlook (1998 Edition)

Fig. 5-9 Selling Price of Product Oil

Fig. 5-9 には I E A の原油価格の将来予測を併せて示す ⁶⁾。I E A の見通しでは、2010 年頃には石油の可採埋蔵量の約半量を掘り尽くすことから、世界的に石油需給に対するタイト感が顕在化すると考えており、石油価格もそれに連動する形で上昇すると考えている。したがって、2010 年頃に石炭液化プラントを操業させると、世界のエネルギー需給の緩和に貢献できるとともに、事業の採算面からも石炭液化プラントは十分に成立する可能性があると考えられる。

5. 9 石炭液化プロセスの熱効率

石炭液化プロセスの熱効率は石炭液化事業の経済性に影響を与えるのみならず、近年、とくに注目されている炭酸ガス排出量にも影響を与える重要な問題である。B C L プロセスの熱効率と炭酸ガス排出量を Table 5-10 に示す。液化プロセスで使用する水素の製造方法によってこれらの値は異なるが、エネルギー効率として 65%以上を達成することができると見込みである。

Table 5-10 Comparison of Energy Efficiency and
Green House Gas Emissions

Process	BCL Process	BCL Process
	(Hydrogen from natural gas)	(Hydrogen from coal)
Feed Coal	Banko Coal	Banko Coal
H ₂ Source	Natural Gas	Banko Coal
Energy Efficiency	68.0%	65.7%
g-CO ₂ /MJ-Product	57.6	75.3

石炭の間接液化法（石炭から一旦、合成ガスを製造し、Fischer-Tropsch 反応によって合成油をつくる方法）ではエネルギー効率は 40～50%とされており、それと比較すると BCL プロセスのような直接液化法は高いエネルギー効率が得られ、エネルギー転換に伴う炭酸ガス排出量の抑制にも貢献できると考えられる。

5. 10 まとめ

石炭液化プラントは巨大装置産業であり、また、高温・高圧の気液固三相流動条件下で操業する必要があることや投資金額が膨大なものになることから、スケールアップリスクは極めて大きい。したがって、このスケールアップリスクを少しでも低減するためには、反応器の精度の高いスケールアップ手法の確立が必要であり、本研究では反応器内における物理的挙動の把握とそれに基づく定量的な液化反応の評価を行うことにより、論理的なスケールアップ手法の確立に努めてきた。このような手法に基づく反応速度解析は、その複雑さから、これまでほとんど行われておらず、本研究はスケールアップリスクを低減する上で、大きく寄与するものと考えられる。

これらの結果の最終的な評価については、石炭液化商業化プラントの実現まで待つ必要があるが、最近の中国やインドネシアにおける動向を考慮すると、その実現も間近になってきたと言えよう。

【参考文献】

- 1) Yanai, S., Watanabe, T., Tamura, M., and Shimasaki, K., 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceedings, (2000)
- 2) Yanai, S., Watanabe, T., Tamura, M., and Shimasaki, K., Proceeding of the 9th Japan/Australia Joint Technical Meeting on Coal, (1999)
- 3) 矢内俊一、田村正明、嶋崎勝乗、日本学術振興会 石炭利用技術第 148 委員会 第 73 回研究会、18 (1999)
- 4) International Energy Agency Coal Research, Indonesian Coal Prospects to 2010, 10 (1994)

- 5) 新エネルギー・産業技術総合開発機構／（財）日本エネルギー経済研究所、褐炭液化プロセスの経済性評価(2), 138（1994）
- 6) OECD/IEA 編 通商産業省資源エネルギー庁長官官房国際資源課監訳、2020 年世界のエネルギー展望（World Energy Outlook 1998 Edition）、財団法人通商産業調査会（1999）

総括

総 括

我が国の一次エネルギーは化石燃料、とりわけ石油に大きく依存しており、この恩恵によって今日の経済的繁栄がもたらされてきた。しかしながら、二度にわたる石油危機において、日本のエネルギー安全保障問題の根幹が揺らいだにもかかわらず、20有余年を経過した今日においては、その記憶も人々の心の中から薄れつつあるのが現状である。

一方、炭酸ガス排出に起因する地球温暖化問題をはじめとする環境問題への対応については、ますますその重要性が高まりつつあるが、自然エネルギーを中心とした高度循環型社会の到来には、まだ時間を要するのが現状と言えよう。資源量を考慮すると、当面は化石燃料に頼らざるを得ないのが実情であり、とくに埋蔵量の豊富な石炭は、その重要性が高まっていくものと考えられる。したがって、石炭を如何にしてクリーンに利用するかが、今後ますます重要となり、石炭液化技術もそれに対応するための技術のひとつとして研究・開発を行ってきた。

石炭液化技術は、他のエネルギー産業と同様に装置産業の典型であり、スケールアップの際のリスクを如何に低減するかが実用化のための重要なキーポイントと言える。とくに、石炭液化反応器は高温・高圧の条件下で、水素から溶剤、石炭に至る気液固三相流体を取り扱う必要があることから、反応器内の物理的挙動の把握や液化反応における化学的挙動の把握は極めて困難であり、これらを解明していくために種々の課題を克服する必要がある。

本研究は、石炭液化反応器のスケールアップを行う際に不可欠な反応速度に関する推算手法の確立を目的として進めたが、既往の類似の研究と比較して、とくに下記の点において大きな進捗を達成し、新しい局面を開いた。すなわち、1) 反応器内の物理的状態（気液平衡、ガスホールドアップ、物性などに基づく滞留時間、反応物濃度、触媒濃度などの把握）に立脚した反応速度推算手法を確立したこと、2) 反応速度に対する物理的因子の影響だけでなく、石炭性状や溶剤性状などの化学的因子の影響を反応速度定数の頻度因子補正項として盛り込むことにより、汎用性を有する反応速度推算手法を確立したこと、3) 既往の研究では詳細な検討が行われてこなかった褐炭液化に関する精度の高い反応速度推算手法を確立したこと、さらに、4) 実験室規模の装置から大型パイロットプラントの運転研究を経て商業規模プラントへの適用に際し、一貫したスケールアップ手法を確立したことなどである。

第1章では、褐炭液化反応速度を算出する際に不可欠な、反応器内の物理的状態を把握

するための手法（気液平衡推算、ガスホールドアップ推算、液密度推算）について論じた。これらは、反応器内における実質滞留時間や反応物、触媒などの実質濃度を知る上で必須の情報であり、反応速度算出のための基礎となるため、精度の高い推算手法を確立する必要がある。本研究で開発した推算手法は反応速度推算に際して十分な精度を有している。

第2章では、褐炭液化反応に及ぼす反応因子の影響について論じた。石炭液化反応は反応温度、反応時間、触媒量など操作因子の他に、石炭や溶剤の性状など化学的因子にも影響を受け、種々の要素が絡み合う複雑な反応である。したがって、反応速度を推算する際に、このような因子を、どこまで考慮すべきかを判断するのは難しい課題であった。本研究では、それぞれの因子の影響を分離し、定量的に評価する手法を確立することにより、褐炭液化反応に対する反応因子の影響とその程度を明らかにすることができた。

第3章では、褐炭液化反応速度を求めるための反応モデルについて論じた。石炭液化反応は無数の反応物が関与する複雑な反応であるため、純物質の場合のように、個々の素反応を明らかにすることはできない。そこで、従来から石炭液化反応速度を定量化する際には、反応に関与する物質を一定の基準に従ってグルーピングを行う、所謂“ランピングモデル”が使われてきた。本研究でもこの手法を適用し、褐炭の化学構造に由来する液化反応特性を考慮して、褐炭液化反応工程を予熱器と反応器に分け、生成物収率や反応速度を推算するための反応モデルを確立した。

第4章では、前章で開発した褐炭液化反応モデルに基づき、反応速度を算出した結果について論じた。小型連続試験装置を用い、種々の反応条件下で実験を行った結果を使い褐炭液化反応速度を求めた。ここで求めた反応速度から算出した生成物の収率分布の推算値と小型連続試験装置による実験値は良好な一致を示し、本反応モデルならびに反応速度推算手法の妥当性が確認された。

また、この反応速度推算手法を大型パイロットプラントの運転条件に適用し、生成物の収率分布を推算した。この推算値とパイロットプラントの実測値は良好な一致を示し、本手法が褐炭液化反応器のスケールアップに適用できることが確認された。

第5章では、本研究で開発した褐炭液化反応器スケールアップ手法の適用事例について述べた。インドネシアに石炭液化商業プラントを建設することを想定し、本手法を用いて反応器のスケールアップを行い、プラントの建設費やプラントの経済性等を評価した結果について考察した。

本研究の中で開発した褐炭液化反応速度の推算手法は高い精度を有し、商業規模反応器へのスケールアップに対して十分適用可能であると考えている。インドネシアや中国にお

いて、石炭液化商業化の足音も聞こえつつあり、本研究の成果が石炭液化商業化プラントの設計に役立つことを切に望む次第である。

後 記

後 記

これまでに発表した論文等の内容を下記に記す。

- 1) 石炭液化反応器における気液分配挙動
矢内俊一、奥井利明、嶋崎勝乗、大隈修、西山覚、鶴谷滋
日本エネルギー学会誌、**80**, (9), 864 (2001)
- 2) 石炭液化反応後の鉄触媒の形態と残存活性 —— 硫化水素濃度の影響
兼子隆雄、田澤和治、小山徹、佐藤光一、奥山憲幸、矢内俊一、嶋崎勝乗
日本エネルギー学会誌、**78**, (6), 416 (1999)
- 3) 褐炭液化反応時に生成するスケールと沈降物
—— 豪州 50t/d パイロットプラントの運転結果
大隈修、矢内俊一、安室元晴、牧野英一郎
日本エネルギー学会誌、**78**, (5), 332, (1999)
- 4) 連続装置によるビクトリア褐炭の液化 (3)
—— 溶剤／褐炭比とガス流量の液化反応に及ぼす影響
大隈修、安室元晴、矢内俊一
日本エネルギー学会誌、**76**, (6), 500 (1997)
- 5) 褐炭液化反応とスラリー粘度に及ぼす溶剤／褐炭比の影響
大隈修、清水孝浩、安室元晴、矢内俊一
日本エネルギー学会誌、**76**, (4), 297 (1997)
- 6) 褐炭液化反応における収率と水素移行に及ぼす鉄触媒添加量の効果と溶剤性状の影響
大隈修、井上聡則、安室元晴、矢内俊一
日本エネルギー学会誌、**75**, (5), 343 (1996)
- 7) 連続液化装置によるビクトリア褐炭の液化 (2) —— 反応時間と溶剤性状の影響
大隈修、矢内俊一、平野龍夫、松村哲夫
日本エネルギー学会誌、**72**, (3), 179 (1993)
- 8) ビクトリア褐炭の液化反応に及ぼす含水率の影響
大隈修、増田薫、村越浩二、矢内俊一、松村哲夫
燃料協会誌、**69**, (4), 259 (1990)
- 9) ビクトリア褐炭の液化反応に及ぼす溶剤性状と反応条件の影響
大隈修、増田薫、村越浩二、矢内俊一、松村哲夫
燃料協会誌、**46**, (1), 46 (1990)
- 10) 連続液化装置によるビクトリア褐炭の液化 (1)
大隈修、矢内俊一、斉藤海三郎、中子敬子

燃料協会誌、**66**, (12), 1011 (1987)

- 11) Effects of gas flow rate on brown coal liquefaction with a continuous reactor system
2. Effects of temperature and vaporization of solvent fraction
O. Okuma, M. Yasumuro, and S. Yanai
Fuel, **77**, (8), 797 (1998)
- 12) Viscosity of brown coal-solvent slurry
O. Okuma, K. Mae, S. Yanai, and Y. Nakako
Fuel Processing Technology, **22**, 73 (1989)
- 13) Cobalt(II) chelate catalyzed Oxidation of 3,5-Di-tert-butylcatechol
S. Tsuruya, S. Yanai, and M. Masai
Inorganic Chemistry, **25**, 141 (1986)
- 14) Kinetic study on brown coal liquefaction reaction
S. Yanai, T. Okui, O. Okuma, K. Shimasaki, S. Nishiyama, and S. Tsuruya
6th World Congress of Chemical Engineering Proceedings, (2001)
- 15) Investigation of Indonesian limonite ore for a direct coal liquefaction catalyst
N. Okuyama, M. Yasumuro, S. Yanai, M. Tamura, K. Shimasaki, T. Kaneko, E. Makino, Lambok H. Silalahi
Coal Tech 2000 Proceedings, 1 (2000)
- 16) Feasibility study on direct coal liquefaction in Indonesia
S. Yanai, T. Watanabe, M. Tamura, and K. Shimasaki
17th Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceedings, (2000)
- 17) Liquid products derived from brown coal in BCL process
O. Okuma, S. Yanai, and N. Komatsu
16th Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceedings, (1999)
- 18) Outline of advanced brown coal liquefaction process
N. Okuyama, N. Komatsu, S. Yanai, T. Kaneko, M. Tamura, and K. Shimasaki
Prospects for Coal Science in 21st Century, 629 (1999)
- 19) A highly dispersed limonite catalyst for direct liquefaction of brown coal
T. Kaneko, K. Tazawa, S. Yanai, M. Tamura, and K. Shimasaki
Prospects for Coal Science in 21st Century, 625 (1999)
- 20) Applicability study on coal liquefaction technology in Indonesia
S. Yanai, T. Watanabe, M. Tamura, and K. Shimasaki
Proceedings of the 9th Japan/Australia Joint Technical Meeting on Coal, (1999)
- 21) Applicability study on coal liquefaction technology in Indonesia

- M. Tamura, T. Watanabe, S. Yanai, and K. Shimasaki
US/Japan Joint Technical Workshop, (1999)
- 22) Improving quality of liquefied oil from coal — vapor phase in-line hydrotreating
S. Yanai, N. Komatsu, and K. Shimasaki
The 6th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry Proceeding, 196 (1998)
- 23) The evaluation of liquefaction residue using microscopic analysis
T. Takekawa, S. Yanai, H. Yoshida, K. Imada, K. Inokuchi, J. Corcoran, J. Saxby,
and S. Ueda
Proceedings 1997 International Conference on Coal Science, 1361 (1997)
- 24) Simulation of primary hydrogenation reaction in the brown coal liquefaction (BCL)
process
S. Yanai, S. Ueda, T. Okui, Y. Kageyama, and T. Matsumura
Proceedings of the 7th Australian Coal Science Conference, 599 (1996)
- 25) Possibility of staged temperature coal liquefaction process
T. Takekawa, S. Yanai, and S. Ueda
Proceedings of the 7th Australian Coal Science Conference, 189 (1996)
- 26) Hydrogen transfer in brown coal liquefaction in BCL process
— Influence of catalyst and feed solvent properties on liquefaction performance
and hydrogen transfer
O. Okuma, M. Yasumuro, T. Matsumura, and S. Yanai
Coal Science and Technology 24 — Coal Science (Volume 2), 1235 (1995)
- 27) Kinetic study of primary hydrogenation reaction in brown coal liquefaction (BCL)
process
S. Yanai, M. Makino, S. Ueda, T. Okui, O. Okuma, Y. Kageyama, T. Matsumura
Coal Science and Technology 24 — Coal Science (Volume 2), 1223 (1995)
- 28) Kinetic study of primary hydrogenation reaction in brown coal liquefaction (BCL)
process
S. Yanai, T. Yoshida, S. Ueda, T. Okui, Y. Kageyama, and T. Matsumura
Proceedings of the 6th Australian Coal Science Conference, 448 (1994)
- 29) Operation summary of brown coal liquefaction pilot plant and effect of reaction
conditions on yield
S. Yanai, T. Okui, S. Oya, and T. Ozawa
Proceedings of the 5th Australian Coal Science Conference, 117 (1992)
- 30) Study on liquid phase in continuous reactors under liquefaction conditions
O. Okuma, S. Yanai, S. Tachibana, T. Hirano, T. Ida, and T. Matsumura
Proceedings 1989 International Conference on Coal Science, 701 (1989)

- 31) Effects of liquefaction conditions on vaporization of solvents and liquefaction of Victorian brown coal in reactors
O. Okuma, S. Yanai, K. Mae, K. Saito, and Y. Nakako
Proceedings 1987 International Conference on Coal Science, 307 (1987)
- 32) Dewatering and liquefaction of Victorian brown coal in BCL process
O. Okuma, Y. Sugino, S. Yanai, H. Yoshimura, K. Saito, and Y. Nakako
Proceedings 1995 International Conference on Coal Science, 27 (1985)
- 33) 褐炭液化反応速度に関する検討 (2)
矢内俊一、奥井利明、大隈修、嶋崎勝乗、鶴谷滋、松村哲夫
化学工学会第 65 年会、(2000)
- 34) インドネシアにおける低品位炭液化立地可能性調査
矢内俊一、田村正明、嶋崎勝乗
日本学術振興会 石炭利用技術第 148 委員会 第 73 研究会、(2000)
- 35) 褐炭液化反応速度に関する検討 (1)
矢内俊一、奥井利明、大隈修、嶋崎勝乗、鶴谷滋、松村哲夫
化学工学会第 32 回秋季大会研究発表講演要旨集、P108 (1999)
- 36) 石炭液化触媒の実用化検討 —— リモナイト鉄鉱石の性状と液化活性
兼子隆雄、田澤和治、矢内俊一、田村正明、嶋崎勝乗
第 8 回日本エネルギー学会大会講演要旨集、39 (1999)
- 37) 石炭液化油の水素化処理に関する検討 —— 共存ガス存在下における触媒活性低下挙動
小松信行、奥山憲幸、矢内俊一、田村正明、田澤和治、兼子隆雄
第 35 回石炭科学会議発表論文集、78 (1998)
- 38) 石炭液化プロセスの経済性・環境調和性向上に関する検討
矢内俊一、田村正明、嶋崎勝
化学工学会第 63 年回研究発表講演要旨集、78 (1998)
- 39) インドネシア褐炭液化の商業化予備検討 —— 石炭液化プロセスの経済性・環境調和性向上に関する検討
矢内俊一、田村正明、嶋崎勝乗
第 7 回日本エネルギー学会大会講演要旨集、27 (1998)
- 40) 褐炭液化反応時に生成するスケールと反応器内沈降物 (2) —— 豪州 50t/dP.P. の運転とスケール及び沈降物の生成
大隈修、安室元晴、松村哲夫、矢内俊一、牧野英一郎
第 28 回石炭科学会議／第 91 回コークス特別会 発表論文集、149 (1991)
- 41) 褐炭液化反応時に生成するスケールと反応器内沈降物 (1) —— 小型連続装置において

て生成したスケールと沈降物

大隈修、安室元晴、平野龍夫、松村哲夫、矢内俊一

第28回石炭科学会議／第91回コークス特別会 発表論文集、141 (1991)

42) ビクトリア褐炭の液化 (9) 重質液化生成物の循環効果

安室元晴、矢内俊一、井田徹、平野龍夫、大隈修、松村哲夫

第27回石炭科学会議発表論文集、75 (1990)

43) ビクトリア褐炭の液化 (8) 液化反応に与える溶剤の気相移行の影響

矢内俊一、大隈修、平野龍夫、斉藤海三郎、松村哲夫

第25回石炭科学会議発表論文集、64 (1988)

44) ビクトリア褐炭の液化 (6) 直列連続槽型反応器における液化反応の挙動

矢内俊一、大隈修、村越浩二、斉藤海三郎、中子敬夫

第23回石炭科学会議発表論文集、234 (1986)

45) ビクトリア褐炭の液化 (5) 溶剤品質と反応条件の液化物収率に与える影響

村越浩二、大隈修、矢内俊一、斉藤海三郎、中子敬夫

第22回石炭科学会議発表論文集、92 (1985)

46) ビクトリア褐炭の液化 (3) 油中脱水法におけるスラリー粘度変化と水添反応性

大隈修、杉野康雄、矢内俊一、吉村洋、斉藤海三郎、中子敬夫

第51回燃料協会大会／第21回石炭科学会議発表論文集、64 (1984)

47) ビクトリア褐炭の液化 (2) スラリー粘度と水添反応に与える褐炭濃度の影響

矢内俊一、大隈修、村越浩二、前一広、斉藤海三郎

第51回燃料協会大会／第21回石炭科学会議発表論文集、60 (1984)

謝 辭

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始御懇篤なる御教示と御指導を賜りました神戸大学大学院自然科学研究科教授 鶴谷滋先生に心から感謝申し上げます。

また、本論文の執筆にあたり、適切な御助言と御指導を賜りました神戸大学大学院自然科学研究科教授 薄井洋基先生ならびに神戸大学大学院自然科学研究科教授 竹内寛先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、多大なる御助言と御指導をいただきました元神戸大学自然科学研究科教授（元（株）神戸製鋼所 化学研究所所長） 松村哲夫先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の当初から現在に至るまで、多大なる御助言と終始あたたかい御指導をいただきました（株）神戸製鋼所（現（財）新産業創造研究機構） 大隈修博士に深く感謝いたします。

さらに、本研究の完成に向けて、御指導ならびに多大なる御理解を賜りました（株）神戸製鋼所 石炭・エネルギープロジェクト室専門部長 田村正明氏、同室主任部員 奥井利明氏に深く感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたり（株）神戸製鋼所 石炭・エネルギープロジェクト室や試作実験室、（株）コベルコ科研に所属する方々に支えられてまとめ上げることができました。ここに深く感謝を申し上げます。

末尾になりましたが、本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託による研究開発の成果の一部であり、本論文の発表を許可いただきましたNEDOに深く感謝申し上げます。