昭和５６年度

サンシャイン計画補助事業
新エネルギー総合開発機構委託

成果報告書

石炭液化技術の研究開発
—溶剤抽出液化技術の開発—
「褐炭系溶剤抽出プラントの開発」

（要素研究）

一次水添技術の研究
脱灰技術の研究
二次水添技術の研究
脱水技術の研究
触媒面からの液化研究

昭和57年３月

新エネルギー総合開発機構
株式会社神戸製鋼所
三菱化成工業株式会社
出光興産株式会社
アジア石油株式会社

010017606-4

石炭液化技術の研究開発

ー溶剤抽出液化技術の開発ー

「褐炭系溶剤抽出プラントの開発」

（要素研究）

一次水添技術の研究
脱灰技術の研究
二次水添技術の研究
脱水技術の研究
触媒面からの液化研究

株式会社　神戸製鋼所
三菱化成工業株式会社
出光興産　株式会社
アジア石油　株式会社

昭和57年3月194頁

本研究は、50T/Dパイロットプラントによる豪州ビクトリア褐炭の液化開発研究を補完、支援する要素研究として行なうもので、56年度では、上記パイロットプラントの開発に必要な運転データ及び設計データを得るためにベンチスケールユニット等により各種研究を行なう。

昭和５６年度

サンシャイン計画補助事業
新エネルギー総合開発機構委託

成　果　報　告　書

石炭液化技術の研究開発
—溶剤抽出液化技術の開発—
「褐炭系溶剤抽出プラントの開発」

（要　素　研　究）

一次水添技術の研究
脱灰技術の研究
二次水添技術の研究
脱水技術の研究
触媒面からの液化研究

昭和57年３月

新エネルギー総合開発機構
株式会社神戸製鋼所
三菱化成工業株式会社
出光興産株式会社
アジア石油株式会社

目　次

Ⅰ　概　　要 …… 1
1. 研　究　項　目 …… 1
2. 研　究　目　標 …… 1
3. 研　究　内　容 …… 1
4. 従 来 の 経 過 …… 2
5. 研究成果の概要 …… 3
6. 研究項目と実施状況 …… 6
7. 研究実施場所 …… 9
8. 研究担当者氏名 …… 9
9. 今後の課題 …… 14
Ⅱ　研　究　内　容 …… 33
1. 一次水添技術に係る研究 …… 33
(1) 0.1トン/日・ベンチスケール試験 …… 33
(2) 物性試験 …… 39
2. 脱灰技術に係る研究 …… 59
(1) 脱　灰　試　験 …… 59
(2) 沈降槽のシミュレーション試験 …… 66
3. 二次水添技術に係る研究 …… 89
(1) 固定床連続テスト装置による研究 …… 89
4. 脱水技術に係る研究 …… 121
(1) 小型連続テスト装置による生褐炭オイルスラリーの脱水試験 …… 121
5. 触媒面からの液化研究 …… 147
(1) 試験設備の概要 …… 147
(2) 固定床二次水添触媒についての基礎研究 …… 153
(3) 懸濁床二次水添についての基礎検討 …… 169
(4) 液化生成物性状の分析的検討 …… 177
(5) 二次水添におけるＳＲＣの性状と反応性 …… 187
6. 今後の課題 …… 192

Ⅰ．概　　要

1．研究項目

大　項　目　　石炭液化技術の開発

中　項　目　　溶剤抽出液化技術の開発

小　項　目　　褐炭系溶剤抽出プラントの開発

（要素研究）

一次水添技術に係る研究

脱灰技術に係る研究

二次水添技術に係る研究

生褐炭脱水技術の研究

触媒面からの液化研究

2．研究目標

日豪エネルギーＲ＆Ｄ協議で合意をみた豪州ビクトリア褐炭の液化プラント開発を目標に、５０トン/日パイロットプラントを開発する。又、上記パイロットプラントの開発に必要な運転データ及び設計データを得るためにベンチスケールユニットによって要素研究を行なう。

3．研究内容

(1)　一次水添技術に係る研究

後続する脱灰、二次水添系への原料供給と最適化の研究を行なう。

(2)　脱灰技術に係る研究

二次水添系に入る前処理として脱灰技術の研究を行なう。

(3)　二次水添に係る研究

二次水添によりＳＲＣを軽質化する技術の研究を行なう。

(4)　脱水技術の研究

生褐炭を脱水する新プロセスの研究を行なう。

(5)　触媒面からの液化研究

一次水添、二次水添用の触媒の開発を中心として、液化の基礎研究を行なう。

4. 従来の経過（昭和５５年８月～昭和５６年３月）

(1) 一次水添技術の研究

イ. 0.1トン／日 ベンチスケールテスト

反応温度４３０～４７０℃、反応圧力２００～２５０ 気圧のもとで一次水添装置により、反応温度および反応圧力が反応生成物の分布に与える影響、反応温度と水素消費量との関係を調べる実験を行なった。また、この装置にいくつかの改造を加え、装置の性能を高めることができた。

ロ. 物性試験

なし

(2) 脱灰技術の研究

一次水添ベンチテスト装置に見合う脱灰ベンチテスト装置の製作、据付を完了し、運転テストを行なった。また、脱灰沈降槽の設計に必要なデータを採取するためのシミュレーション装置の製作、据付を完了し運転テストを行なった。他方、精製重質留分（ＳＲＣ）中の残留灰分量をどこまで下げられるかの見当をつける実験を行ない、５００ppm 又はそれ以下まで灰分を除くことが可能であるとの見通しを得た。

(3) 二次水添技術に係る研究

二次水添ベンチテスト装置の製作、据付を完了し運転テストを行なった。

(4) 脱水技術の研究

褐炭脱水小型連続テスト装置の製作・据付を完了し、運転テストを行なった。この装置により、操作条件（圧力、スラリー温度）と脱水率の関係を得、これらを基に脱水プロセスに関する５０Ｔ／日パイロットのプロセス検討を行なった。

(5) 触媒面からの液化研究

三菱化成では昭和47年頃より神戸製鋼所、日商岩井等と共にビクトリア褐炭の有効利用について基礎的な研究を行って来たが、昭和４８年に到り当社総合研究所で液化の研究を本格的に開始した。

その後コミニック・グループとしてビクトリア褐炭よりのＳＲＣ製造の基礎技術、触媒等の基礎的な分野の研究を一貫して実施して来た。

更に昭和５３年頃からＳＲＣの二次水添の基礎的研究を開始、引続き実施している。

今回ビクトリア褐炭液化プロジェクトがサンシャイン計画に取り上げられたのに伴い、当

社は触媒研究を中心に褐炭液化の基礎的な分野を担当する事となったものである。

5. 研究成果の概要

(1) 一次水添技術に係る研究

イ. 0.1トン/日ベンチスケールテスト

褐炭平衡溶剤の9回リサイクルによる製造実験を終了した。また、これまでに発生した装置上および運転上のトラブルについて原因を究明し対策を講じた。

主な結果は次の通りである。

(i) 9回のリサイクルにより、約300Kgの平衡溶剤と脱灰、2次水添用SRCサンプル約1000Kgを生産した。

(ii) 溶剤のリサイクル回数が5～6回以降では生成物の分布、溶剤の性状、SRCの性状はほぼ一定となる。

（図1－1、1－2参照）

(iii) H_2O、CO、CO_2、C_1～C_4などのガス生成量は溶剤の繰り返しの影響をほとんど受けない。

（図1－1参照）

ロ. 物性試験（気液平衡）

(i) 測定装置

高温高圧下（300℃、300kg/cm²G）での気液平衡測定装置を設計・製作し、研究に供しうるようにした。

製作に当り、特に高温域（200～500℃）における部材の選定及び構造決定のため、文献調査、国内大学の研究室の知見を加味すると共に、バルブ等については耐熱予備テストを実施した。

測定装置の概要を図1－3に示す。

(ii) 推算法の予備検討

石炭系の高温高圧気液平衡に関する推算法について文献調査を実施した。

推算法は大別して

① 活量係数に基づく方法

② 状態方程式に基づく方法

③ 対応状態原理に基づく方法

がある。

これらの推算法の中、取り扱い易い利点をもつ状態方程式に基づく方法によってまず検討を開始した。

又、推算に必要な物性定数の推算法についても調査検討した。

(2) 脱灰技術に係る研究

種々の溶剤を用いて、その溶解パラメータとＳＲＣ回収率および脱灰率の関係を回分式装置によりテストして求めた。

また、これと平行して連続式脱灰装置を運転し、スラッヂ沈降速度のデータを得た。

主な結果は下記の通りである。

イ. 溶剤の溶解パラメータを下げることにより、脱灰効率を向上させることができる。（図－３参照）

ロ. 適当な溶剤を選定することにより１０００～２０００ppm またはそれ以下の灰分レベルまでの脱灰が工業的に可能である。（図２－１、図２－２、図２－３参照）

ハ. 一次水添系で得られた軽質油は脱灰溶剤として使用可能である。（図２－２参照）

ニ. 操作温度は高温である程、脱灰効率が向上する。（図２－３参照）

(3) 二次水添技術に係る研究

固定床反応装置により、ニッケル・モリブデン系触媒を用いて、３６０℃ ２５０kg/cm² の条件下で水添反応のテストを行ない、一次水添系の重質留分であるＳＲＣ（＋４２０℃）を固定床反応器で処理しうる見通しのあることが分った。

このテストで得られた主要な成果は下記の通りである。

イ. テスト装置の操作性がほぼ確立され、触媒層の温度制御、物質収支など満足しうる結果が得られた。

ロ. 最も心配されていたコーキング等による閉塞トラブルもなく、750時間の長期安定操作が実証された。

ハ. 溶剤は繰返し使用するにしたがって、水添されて芳香族性が低下する等大巾に性質が変る事が判明した。（図３－１参照）

ニ. 300時間の連続運転で、６０％程度のヘキサン不溶分（ＨＩ）転化率が得られた。（図３－２参照）

(4) 脱水技術の研究

小型連続テスト装置により、市販のクレオソート油を溶剤として用い、蒸発器の操作条件を変えてテストを行ない伝熱に関するデータを得た。

その主要な結果はつぎの通りである。

イ. ９０～９５％の脱水率を達成した。（表４－１参照）

ロ。 予熱器および蒸発器の設計に必要な伝熱係数を算出するための諸データを得た。（表４－２参照）

ハ。 脱水により分離された廃水の水質に関するデータを得た。（表４－２参照）

(5) 触媒面からの液化研究

イ. 試験設備

(i) 固定床法二次水添用触媒に関する研究を取進めるために、触媒充塡容積100mℓ の小型流通連続反応装置（図５－１参照）を完成した。

(ii) 懸濁床法二次水添に関する基礎研究を取進めるために、反応器容積２ℓの誘導回転式小型流通連続反応装置（図５－２参照）を完成した。

ロ。 固定床法二次水添についての基礎検討

(i) 触媒の選定

ＳＲＣを二次水添してOilを得る反応の触媒の改良開発を取進めるための指針を得るために、現在市販されているNi－Mo 或はCo－Mo系の脱硫触媒をモデルにその物性と反応成績との関係について検討を行うと共に、Pilot Plant でのテストに用いる標準的触媒を選定した。

ＳＲＣの様な巨大分子を効率よく水素化分解するには触媒の細孔構造が重要な役割を担っていると考えられたので、触媒の細孔容量と活性の関係を調べた。その結果を図５－３に示すが、細孔容量が大きい程、高活性である事がわかり、又高い活性を示した触媒について、その細孔分布をみると図５－４にみられる様に大小二つのPeak から成っている事がわかり、反応の場を提供する小細孔とそこへＳＲＣを移送するための大細孔との組合せからなる構造をもつ触媒が有効に作用するものと考えられた。

(ii) 触媒の活性劣化要因

ＳＲＣは極めて芳香族性が高く又灰分も含まれているので、触媒充塡床を通した場合①灰分の蓄積による被毒作用又、②重縮合物による被毒或はCoking による触媒層の閉塞等の問題を生じる可能性が考えられる。

そこで、100～500時間程度の連続反応を行い、触媒への灰分の付着挙動を分析すると共に、ＳＲＣの成分別にそれらの反応挙動を調べた。

その結果は図５－５、５－６に示す様に、灰分の触媒層上部への付着はかなり進むが、その間の活性にはほとんど変化が認められなかった。

次に、ＳＲＣの性状の影響をみるために標準ＳＲＣとの比較で、その中のBenzen Soluble分、更にＢＳ分に Ash を添加したものを原料として、活性劣化の挙動をしらべた。結果を図５－７に示したが、Benzen Insoluble を含む標準ＳＲＣでは活性劣化

が認められるのに対し、ＢＳ分及びＢＳ＋Ash分ではほとんど経時変化のないことがわかり、活性劣化に対しては、ＳＲＣ中の重質物の影響が大きいことが判明した。

ハ. 懸濁床法二次水添についての基礎検討

ＳＲＣからの二次水添を、一次水添と同じ Fe系触媒をつかった懸濁床法にすれば、触媒の活性劣化や触媒層の閉塞といった問題を回避しうるし、脱灰も比較的安易でよいといった特徴をもつ。そこで、オートクレーブ及び連続流通装置を用いて、基礎的な反応条件と収率パターンについて検討を行った。その結果、図５－８に示す様に、反応温度400℃程度以上で高い転換率が達成される事が判明した。

ニ. 液化物性状の分析的検討

二次水添反応の進行に伴う化学変化及び生成Oilの性状を把握するために分析的検討を行った。

その結果を表５－１に示すが、これから①脱Ｓにくらべ脱Ｎ反応はかなり遅いこと、②固定床で用いたCo-Mo 触媒の方が懸濁床で用いた Fe 触媒より脱Ｓ、Ｎ活性が高いことがわかった。又、未反応ＳＲＣの性状が反応方式によってどの様に変っているのかをみるためにＮＭＲ、元素分析的解析を行いＳＲＣとの比較で表５－２に示した。

未反応ＳＲＣは原料とその性状を異にし、特にCo-Mo触媒を用いた顕著な差が認められた。

６. 研究項目と実施状況

(1) 一次水添技術に係る研究

イ. 0.1トン／日 ベンチスケールテスト

後続する脱灰・二次水添系への原料ＳＲＣを生産し、併せて定量的なテストの実施に必要な平衡溶剤を生産した。

ロ. 物性試験（気液平衡）

石炭水添物及び系内ガスの高温高圧下での気液平衡データを採取するための装置の基本設計と製作及び気液平衡推算式の文献調査を実施した。

(2) 脱灰技術に係る研究

現在最も有望と言われているKerr McGee 法の追試を行ない併せて独自のナフサ溶剤を用いるプロセスのテストを行なった。

(3) 二次水添技術に係る研究

コーキングによる閉塞等実施上解決すべき点を残すが、この問題を解決すれば、最も有望

な固定床法と、技術開発上一次水添技術と類似で開発が最も懸濁床法によるＳＲＣの軽質化の研究を行なっている。

(4) 脱水技術の研究

当面入手しやすいクレオソート油を溶剤に用いて生褐炭スラリーの脱水プロセスの開発研究を行なっている。

(5) 触媒面からの液化研究

ＳＲＣを二次水添して液化油を製造するプロセスを開発すべく、固定床法、懸濁床法の二つの反応方式について比較検討するとともに、それをバック・アップするための反応機構及び原料液化油の分析的基礎研究を取り進めている。

(6) 研究発表、講演、文献、特許等の状況

イ．特許出願

(i)「褐炭の液化法」

特願５７－　　（５７年４月　　日出願）

発明者　中子敬夫，松村哲夫
広幸信義，蔭山陽一

出願人　○ＫＫ神戸製鋼所，三菱化成工業ＫＫ
出光興産ＫＫ，アジア石油ＫＫ

(ii)「石炭の液化法」

特願５７－　　（５７年４月　　日出願）

発明者　中子敬夫，松村哲夫
広幸信義，蔭山陽一

出願人　○ＫＫ神戸製鋼所，三菱化成工業ＫＫ
出光興産ＫＫ，アジア石油ＫＫ

(iii)「石炭の転化法」

特願５７－　　（５７年４月　　日出願）

発明者　広幸信義，蔭山陽一
中子敬夫，松村哲夫

出願人　○三菱化成工業ＫＫ，ＫＫ神戸製鋼所
アジア石油ＫＫ，出光興産ＫＫ

(iv) 「石炭の転化法」

特願57－　　（57年4月　日出願）

発明者　蔭山陽一，並木輝夫，相浦真人，山浦孝久

出願人　○三菱化成工業KK，KK神戸製鋼所

アジア石油KK，出光興産KK

○印は出願業務を行う会社

ロ．講　演

(i) 「SRC水添分解触媒の研究」

並木　輝夫（三菱化成工業KK）

豪州第6回石炭学会（於モナッシュ大学）

1981.12.2～4

ハ．文　献

(i) 「褐炭の液化について」

中子　敬夫（KK神戸製鋼所）

燃料協会　褐炭利用に関する講演会

1981.8.28

(ii) 「石炭液化特集　（溶剤脱灰）」

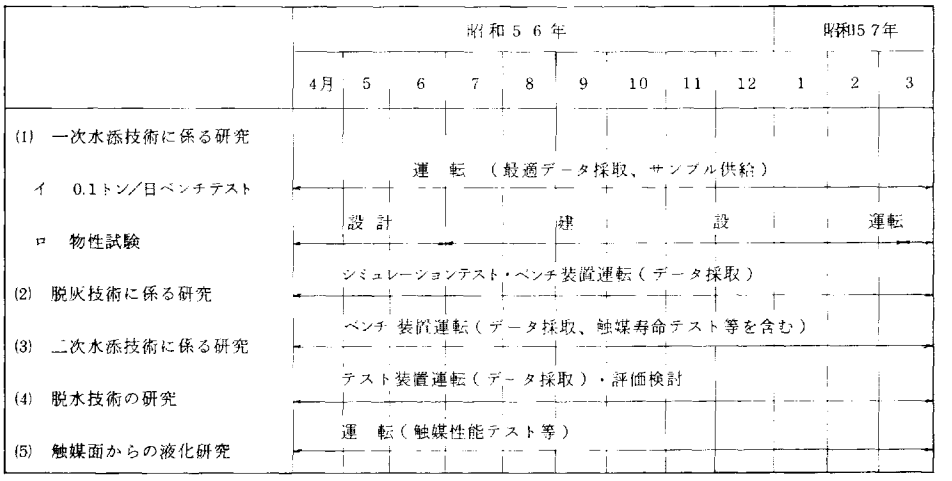
中子　敬夫（KK神戸製鋼所）

化学工学　1981年9月号

(7) 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況

特になし

・ 技術開発日程



7. 研究実施場所

兵庫県神戸市灘区岩屋南町２番１号

株式会社神戸製鋼所　技術開発本部　機械研究所

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地

三菱化成工業株式会社総合研究所

8. 研究担当者氏名

(1) 株式会社　神戸製鋼所

氏　名	役　職	研究項目
小浜弘幸	機械研究所　主席研究員	研究業務総括管理
松村哲夫	〃　次席研究員	〃　補佐
富坂　泰	〃　主任研究員	研究計画とりまとめ
石崎晃司	〃　〃	〃
長谷場　滋	〃　〃	〃
宇都民　啓	〃　〃	〃
船田一郎	〃　〃	〃
佃　淳二	〃　〃	〃
大沢寿夫	〃　〃	〃
坂本雄二郎	〃　〃	〃
田辺晴正	〃　研究員	研究実施担当
吉村　洋	〃　〃	〃
沢田羊助	〃　〃	〃
竹田忠義	〃　〃	〃
川嶋明広	〃　〃	〃
隅田修一郎	〃　〃	〃
大隈　修	〃　〃	〃
高橋知二	〃　〃	〃
沢田三郎	〃　〃	〃
美藤　裕	〃　〃	〃
平野竜夫	〃　〃	〃
立花茂夫	〃　〃	〃
杉野康雄	〃　〃	〃

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
矢内俊一	機械研究所　研究員	研究実施担当
斉藤海三郎	〃　〃	〃
増田　薫	〃　〃	〃
西口信彦	〃　〃	〃
酒井民春	〃　〃	〃
嶋崎勝乗	〃　〃	〃
山本正和	〃　〃	〃
三木宏悦	〃　〃	〃
佐藤正夫	〃　〃	〃
高尾正己	〃　〃	〃
徳満義照	神戸製鋼所	〃
中村千春	〃	〃
松山清作	〃	〃
光永義高	〃	〃
山之口哲雄	〃	〃
下山道生	〃	〃
金尾英典	〃	〃
西村喜男	〃	〃
西口一清	〃	〃
松ヶ野紀雄	〃	〃
有村幸治	〃	〃
渕田伸一	〃	〃
竹内誠志	〃	〃
江頭一紘	〃	〃
山本　弘	〃	〃
田渕充男	〃	〃
沓掛武司	〃	〃
大野　稔	〃	〃
林　征四郎	〃	〃
江口国雄	〃	〃
大田浩平	産業機械工場	〃

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
斉藤文夫	産業機械工場	研究実施担当
大塚東太郎	〃	〃
新治高三	〃	〃
岩野常昭	〃	〃
阪本博司	〃	〃
木戸口昇	〃	〃
岸川政太郎	〃	〃
宇都宮栄	〃	〃
安田堯年	〃	〃
徳川政臣	機械研究所　技術試験室係員	〃
山本邦二	〃　〃	〃
金子克司	〃　〃	〃
多田馨	〃　〃	〃
鶴山忍	〃　〃	〃
香月知志	〃　〃	〃
上田友則	〃　〃	〃
佐藤一郎	〃　〃	〃
岩崎新	〃　〃	〃
戸内良栄	〃　〃	〃
室屋禎司	〃　〃	〃
高畑克昭	〃　〃	〃
渡隆義	〃　〃	〃
岩本弘之	〃　〃	〃
井上康弘	〃　〃	〃
土田健久	〃　〃	〃
鈴木幸一	〃　〃	〃
金丸裕隆	〃　〃	〃
仁戸田敏光	〃　〃	〃
久住光太郎	〃　〃	〃
胡子崎五郎栄	〃　〃	〃
水野泰介	〃　〃	〃

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
曽　我　一　哉	機械研究所　技術試験室係員	研究実施担当
泊　里　治　天	中央研究所　〃	〃
永　川　和　幸	機械研究所　〃	〃
奥　野　茂　美	〃　〃	〃
細　見　岩　夫	〃　〃	〃
坂　口　清　司	〃　〃	〃
佐々木　喜多朗	〃　〃	〃
多　田　直　司	〃　〃	〃
後　藤　延　義	〃　〃	〃

(2)　三菱化成工業株式会社

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
目　崎　令　司	技術研究所　所長	研究業務総括管理
小　林　英　明	〃　主任研究員	研究計画とりまとめ
村　松　一　民	〃　研　究　員	研究実施担当
天　岩　照　夫	〃　〃	〃
岡　崎　慶　二	〃	〃
大　谷　裕　之	〃　主任研究員	研究計画とりまとめ
田　中　　保	〃　〃	〃
村　松　興　三	〃　〃	〃
荻　尾　昇　一	〃　研　究　員	研究実施担当
豊　田　　稔	〃　〃	〃
渡　辺　義　文	〃	〃
林　　則　夫	〃	〃
早　瀬　哲　郎	〃	〃
三　枝　洋　子	〃	〃
小野田　　武	理化研究所　所長	研究業務総括管理
蔭　山　陽　一	総合研究所 石炭液化研究室　主任研究員	研究計画とりまとめ
並　木　輝　男	〃	〃
影　山　博　徳		研究実施担当

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
相浦真人	総合研究所 石炭液化研究室　主任研究員	研究実施担当
山本　厳	〃　〃	〃
升永俊雄	〃　〃	〃
森谷喜久雄	〃　研究員	〃
山浦孝久	〃	〃
神岡一郎	〃	〃
武田正良	〃	〃
大島文一郎	〃	〃
大島　馨	〃	〃
山内康之	〃	〃
剣持光夫	水島工場	〃
磯部順二	〃	〃
岸本雅男	総合研究所施設部　部長代理	研究計画とりまとめ
佐久間速水	〃	研究実施担当
穂苅吉雄	〃	〃
布施昭彦	〃	〃
宮本　功	〃	〃
広幸信義	石炭液化開発室　部長	プロジェクトチームリーダー
滝　義宏	〃　部長代理	〃　補佐

(3)　出光興産株式会社

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
田中信夫	中央研究所	研究実施担当
渋谷忠夫	研究開発部	〃

(4)　アジア石油株式会社

氏　　名	役　　職	研　究　項　目
金子晋二	技術部	研究実施担当
湊　慶紘	〃	〃
今井　潤	〃	〃
渡辺正人	〃	〃

9. 今後の課題

(1) 一次水添技術。

イ. 反応器内の炭酸塩析出対策の補足実験。

ロ. プロセス条件の改善、最適化。

ハ. 物性定数データの採取。

(2) 脱灰技術

イ. 1次水添及び2次水添との組合せ条件の最適化。

(3) 二次水添技術

イ. 固定床二次水添法の3,000時間長期連続テスト及び反応速度等設計データの採取。

ロ. 懸濁床二次水添法の若干の補足データの採取。

(4) 脱水技術

イ. 新脱水法で得たスラリーの液化テスト。

ロ. 蒸発缶の構造の検討。

(5) 触媒面からの液化研究

イ. 一次水添用触媒の改良。

ロ. 二次水添用固定床触媒の改良。

【付　属　資　料】

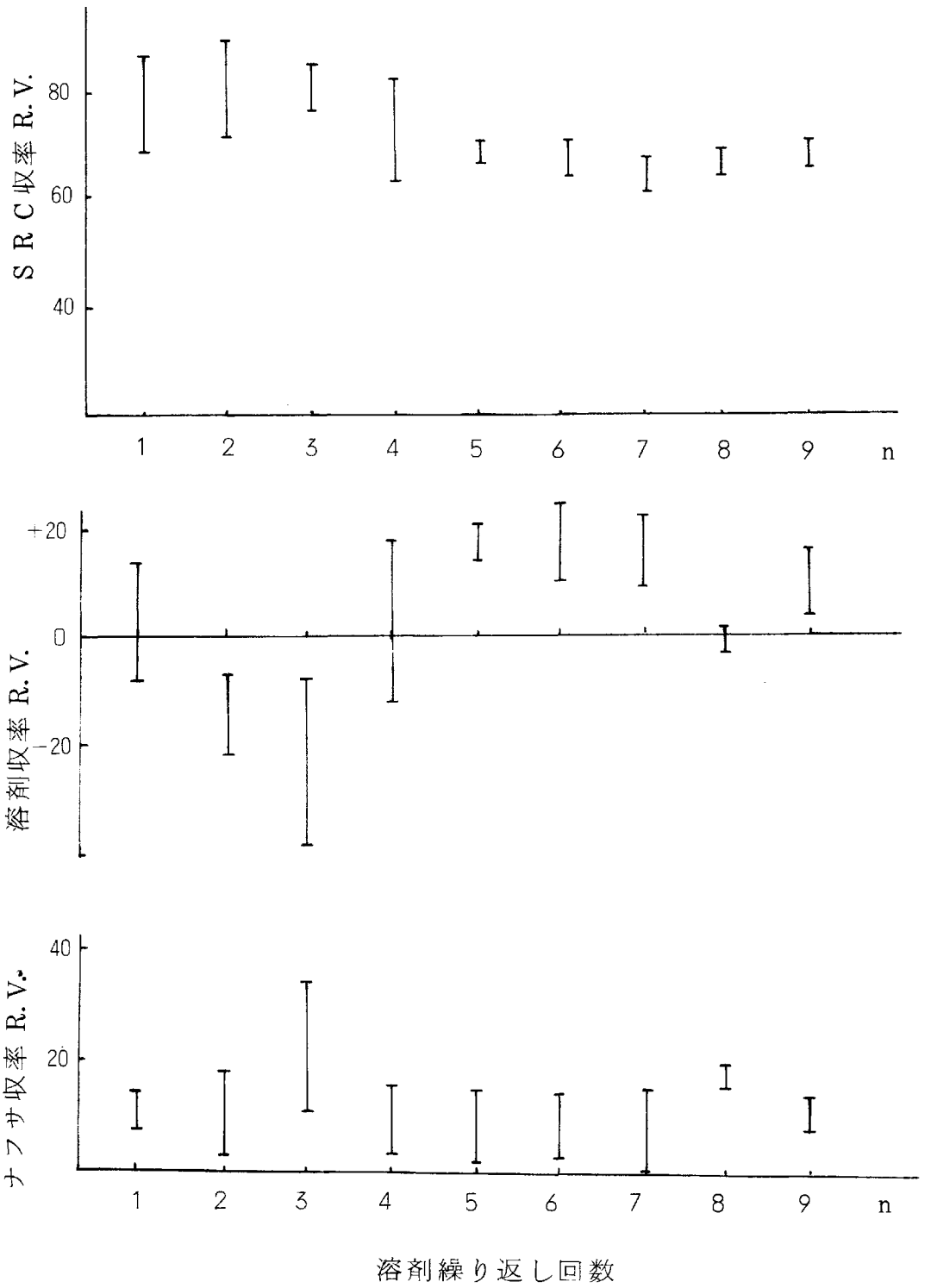


図１—１ａ　溶剤循環テストにおける生成物収率の変化

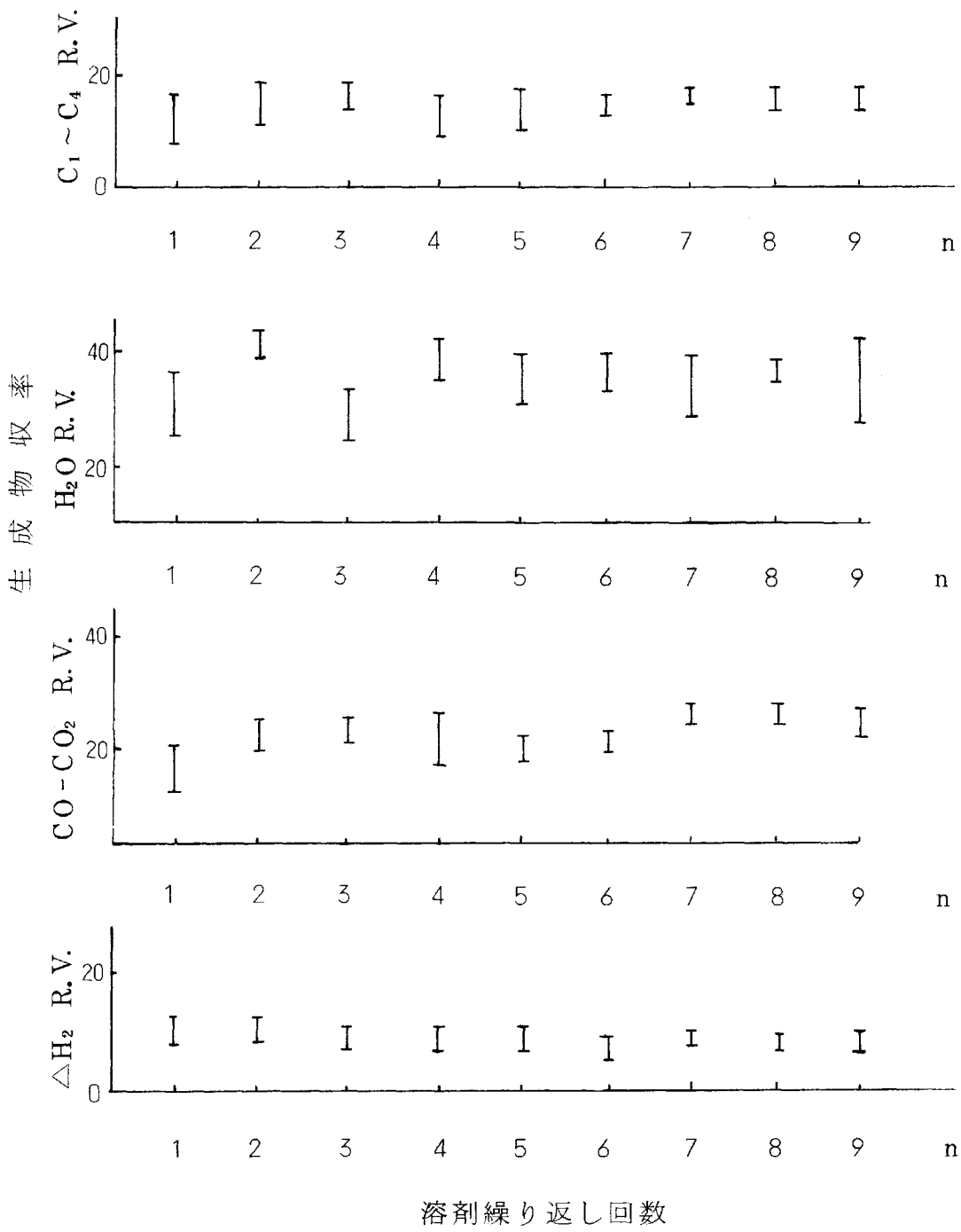


図1－1 b　溶剤循環テストにおける生成物収率の変化

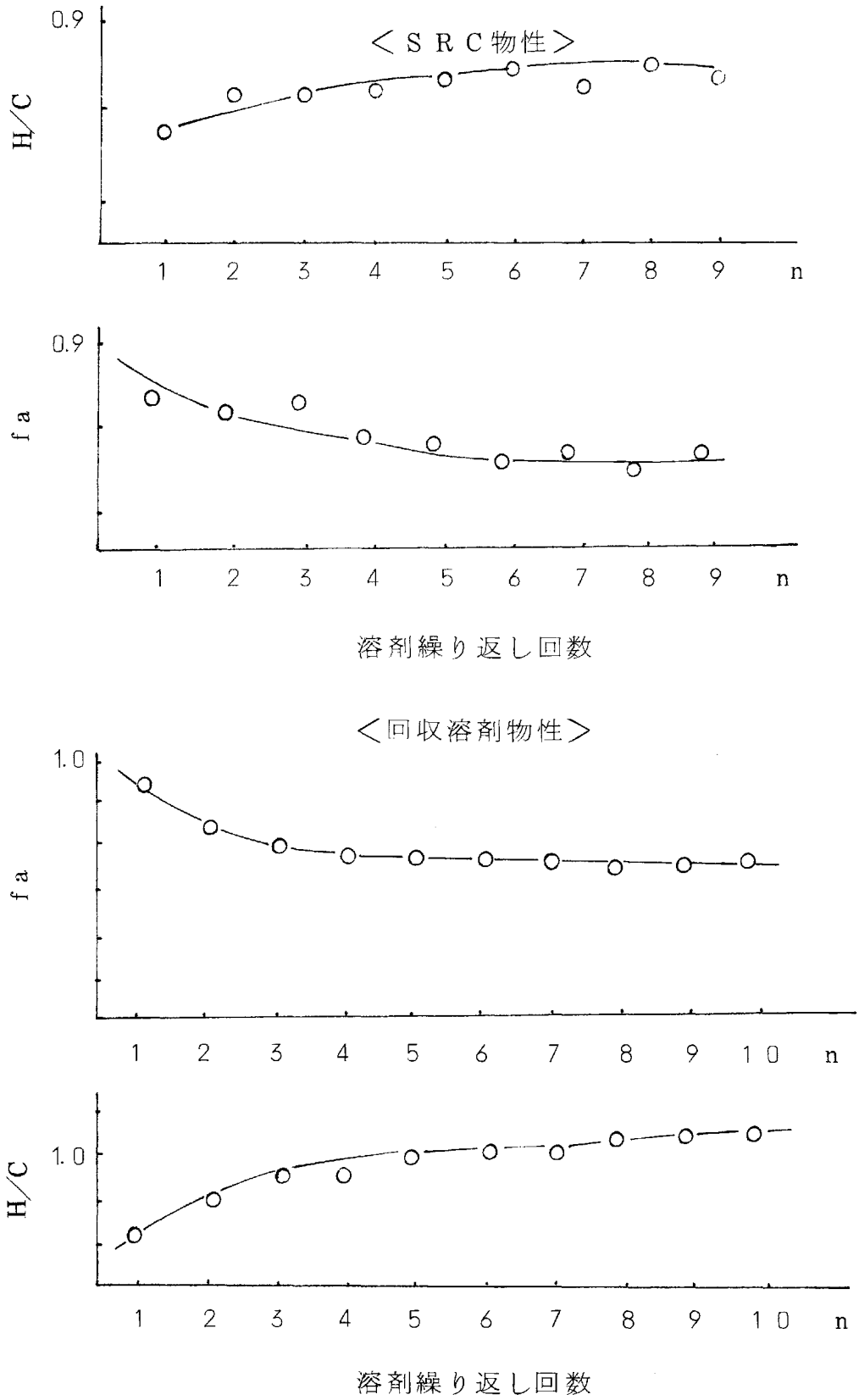
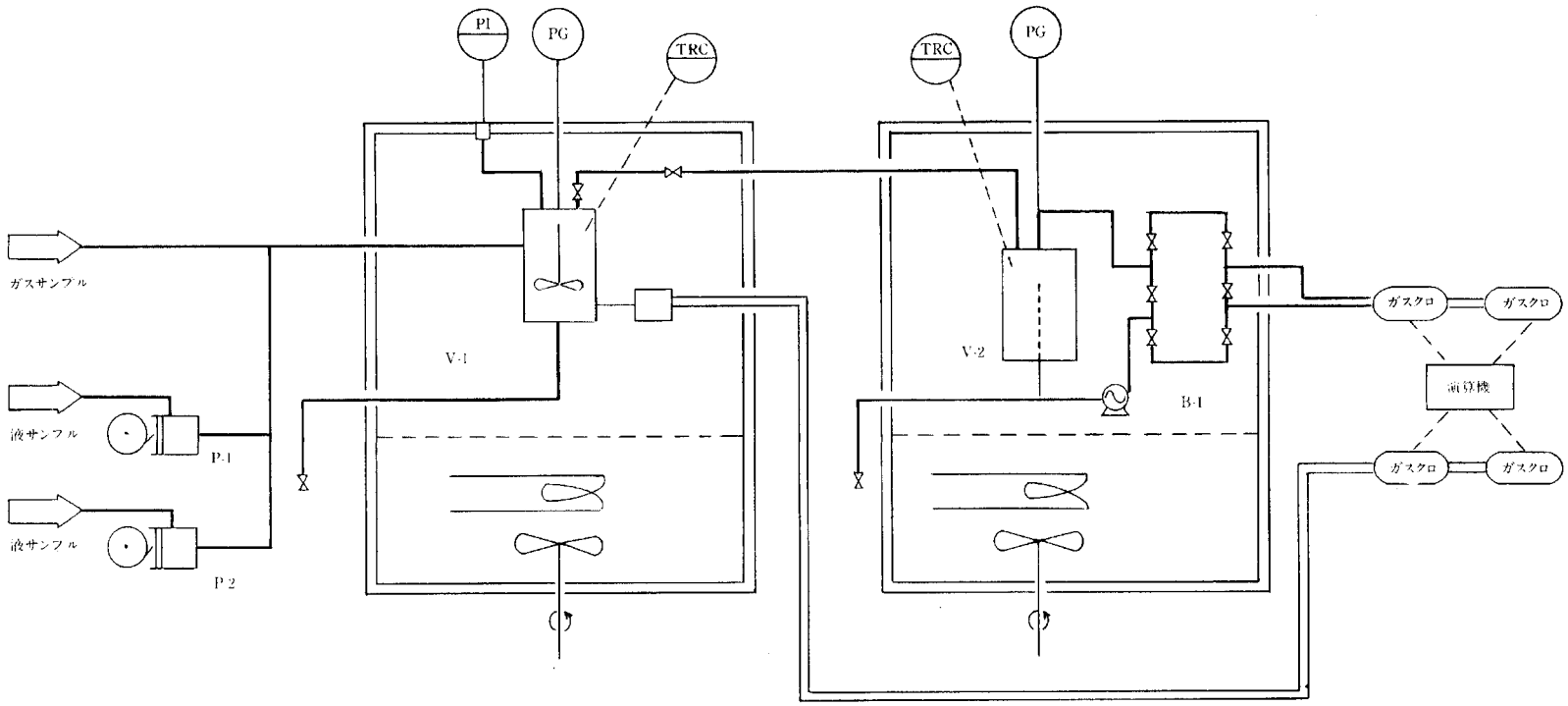


図１－２　溶剤循環テストにおける生成物物性の変化



P-1　液サンプル注入器　　V-1　平衡セル　　V-2　フラッシュタンク　　B-1　循環器

P-2　液サンプル注入器

図１－３　高温高圧気液平衡測定装置概略フローシート

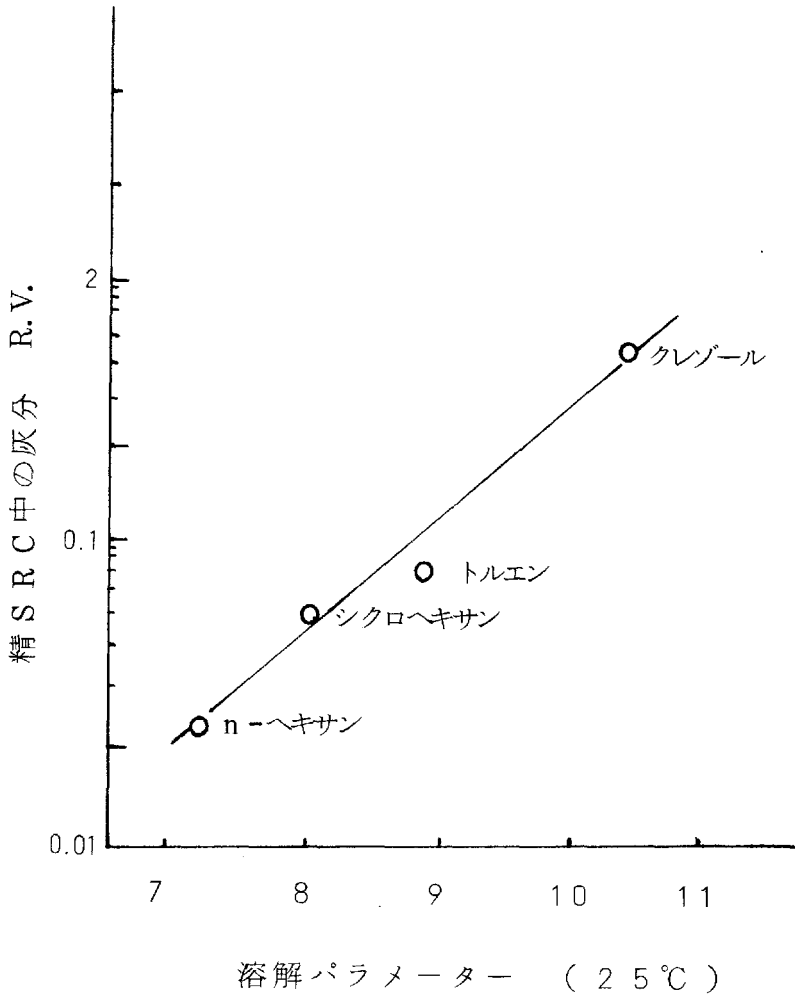


図２－１　溶剤種と脱灰特性

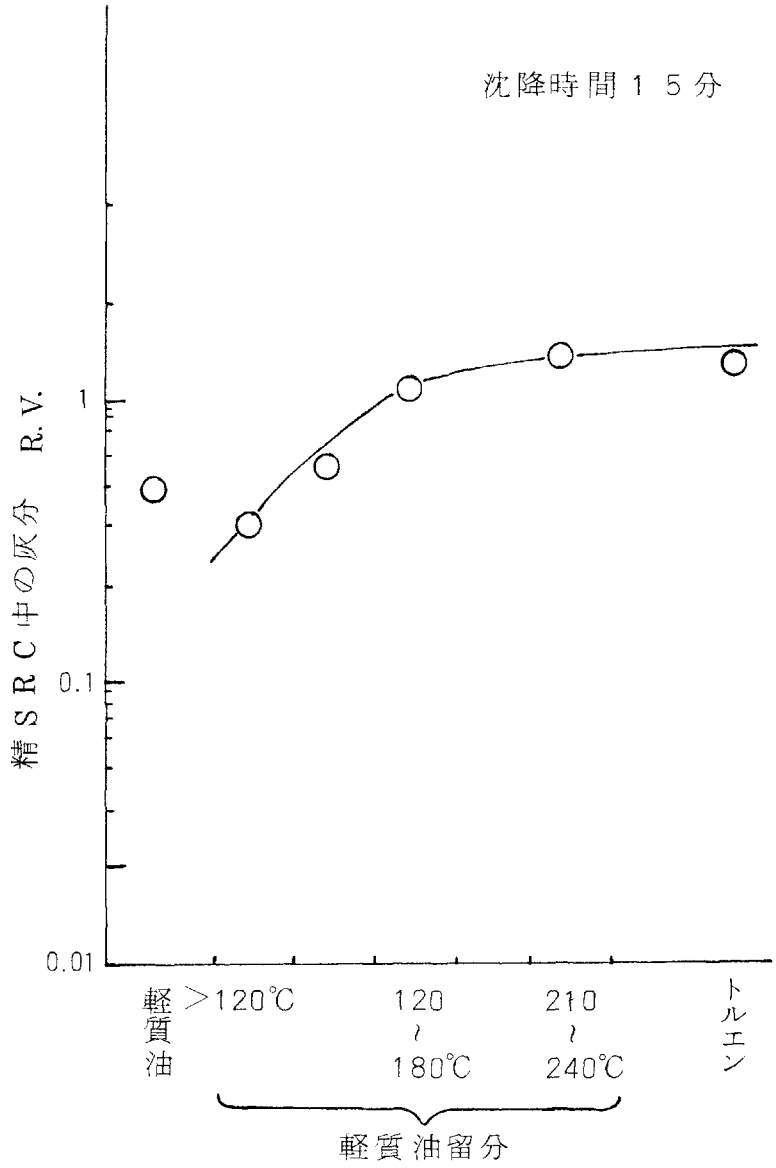


図２－２　１次水添系軽質油留分の脱灰特性

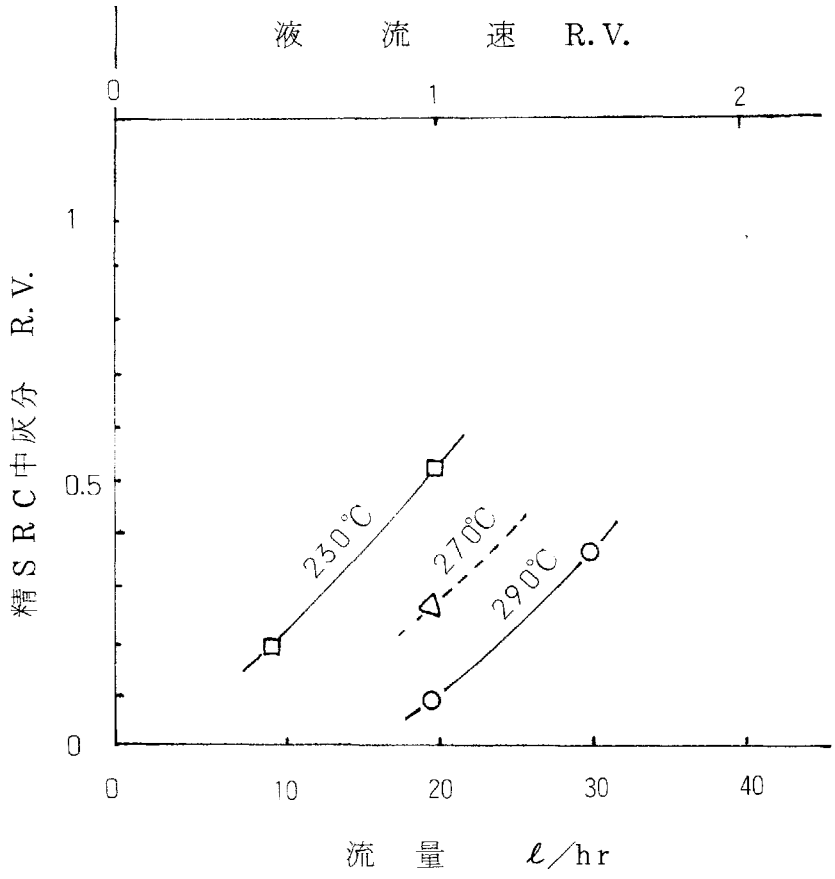


図2－3　連続脱灰テスト装置による
液流速および操作温度と脱灰率の関係

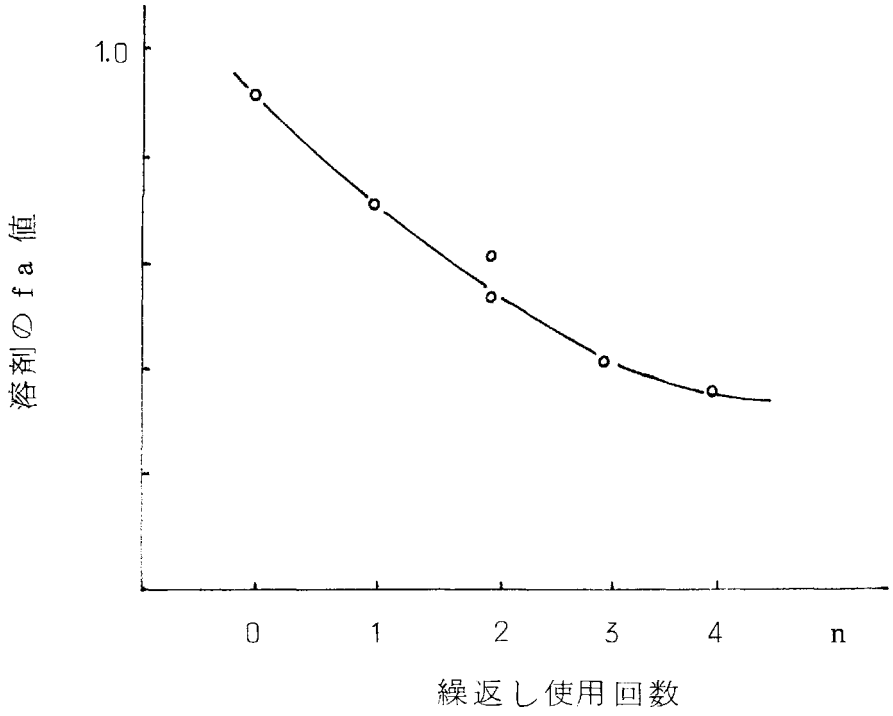


図3—1　溶剤の繰返し使用と物性（fa）の変化

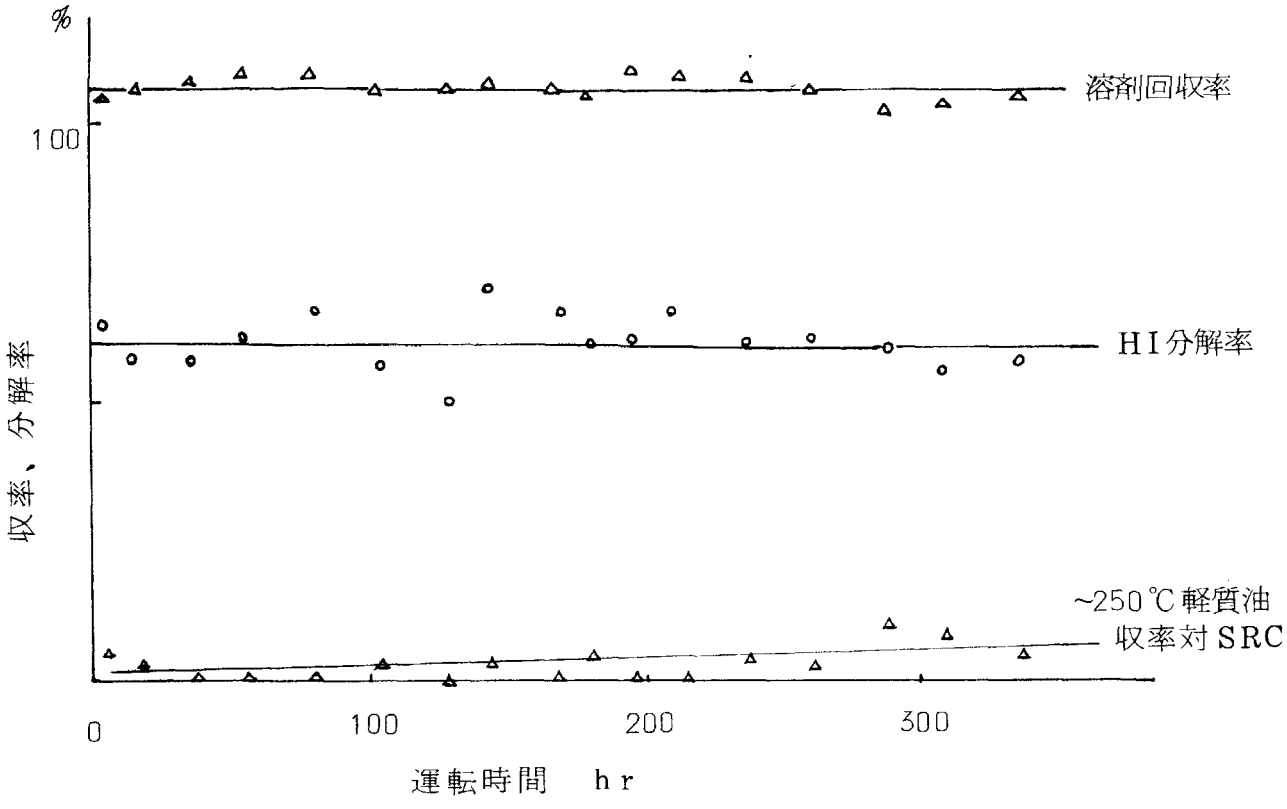


図3—2　水添溶剤によるSRC水添反応
（250気圧　360°C）

表4—1　テスト結果のまとめ

RUN No.	物質収支（出側／入側）		熱収支（出側／入側）	脱水率(%)		蒸発区間の伝熱係数（kcal／m²・h・℃）
	wp－1ベース	wv－1ベース		工業分析ベース	KF分析ベース	
25	1.00	1.00	0.60	91.2	89.0	480
29	1.04	0.99	0.55	94.8	90.2	390
30-1	0.98	0.98	0.74	70.9	69.7	960
30-2	0.99	0.99	0.71	80.4	78.3	330
33-1	0.98	0.97	0.69	87.3	90.8	790
33-2	1.01	1.01	0.79	95.7	88.5	440
34-1	1.04	1.04	0.76	80.3	73.9	410
26-1	0.93	1.00	0.75	70.2	69.9	450
26-2	0.96	0.97	0.75	72.8	75.2	340
26-3	0.94	0.98	0.72	91.7	78.2	310
26-4	0.94	0.98	0.71	90.2	85.7	280
36-1	0.89	0.96	0.62	59.4	56.7	240
35-1(再)	0.94	1.01	0.65	53.4	45.6	250
35-2(再)	0.94	1.01	0.64	53.6	49.7	140
34-2(再)	0.90	0.96	0.66	81.3	71.2	290
34-3(再)	0.93	0.99	0.71	82.4	77.8	210
34-4(再)	0.93	1.00	0.69	82.2	78.4	150
151-1	0.98	0.97	0.58	36.6	38.6	130
151-2	0.98	0.96	0.60	47.2	45.9	80

RUN No.	物質収支（出側／入側）		熱収支（出側／入側）	脱水率(%)		蒸発区間の伝熱係数（kcal／m²・h・℃）
	wp－1ベース	wv－1ベース		工業分析ベース	KF分析ベース	
150-1	0.83	0.93	0.66	51.3	46.0	90
150-2	0.88	0.99	0.60	60.2	52.8	60
104-1	0.90	0.96	0.69	15.0	22.6	80
104-2	0.94	1.01	0.60	16.0	18.3	50
104-3	0.97	1.04	0.61	30.6	25.0	80
104-4	0.98	1.04	0.60	35.4	28.2	70
105-3	0.89	0.93	0.57	11.4	16.0	80
105-4	0.97	1.01	0.60	16.0	10.9	60
106-3	0.96	1.04	0.61	14.0	12.3	60
106-4	0.95	1.04	0.53	17.9	14.0	60
106-1	0.97	1.00	0.71	20.4	19.4	120
106-2	0.99	1.03	0.71	21.7	16.0	110
105-1	1.03	1.03	0.59	20.8	18.1	120
105-2	1.01	1.01	0.62	23.8	23.7	100
110-1	0.96	1.00	0.68	94.2	83.2	640
110-2	0.99	1.03	0.72	94.3	85.4	340
110-3	0.90	0.95	0.66	100.	85.8	190
111-1	0.90	0.95	0.67	100.	89.6	590
111-2	0.93	0.99	0.58	98.5	92.0	380

表4－2　生成水の水質

RUN No.	pH (－)	NH_3-N (mg/ℓ)	NO_2-N (mg/ℓ)	NO_3-N (mg/ℓ)	BOD_5 (mg/ℓ)	TOC (mg/ℓ)	COD cr (mg/ℓ)	フェノール類 (mg/ℓ)	T-S (mg/ℓ)	S^{2-} (mg/ℓ)	SO_4^{2-} (mg/ℓ)	n-ヘキサン抽出物質 (mg/ℓ)
29	6.50	20.8	<0.5	<0.5	7250	3540	10200	3300	4.63	<0.5	<1	3.9
33-2	6.02	34.8	<0.5	<0.5	12960	5730	16670	6400	<0.3	<0.5	<1	75.6
26-3	6.15	36.2	<0.5	<0.5	13770	6480	16170	6700	<1	<0.5	<1	7.3
26-4	6.18	36.2	<0.5	<0.5	14120	6420	17570	6600	<1	<0.5	<1	11.6
34-4(再)	6.03				9310	4820	7490	4300	2.8			34
150-2	6.04				9740	4160	9910	3700	1.3			102
110-3	6.02				5100	2920	6070	2020	<2			28.8

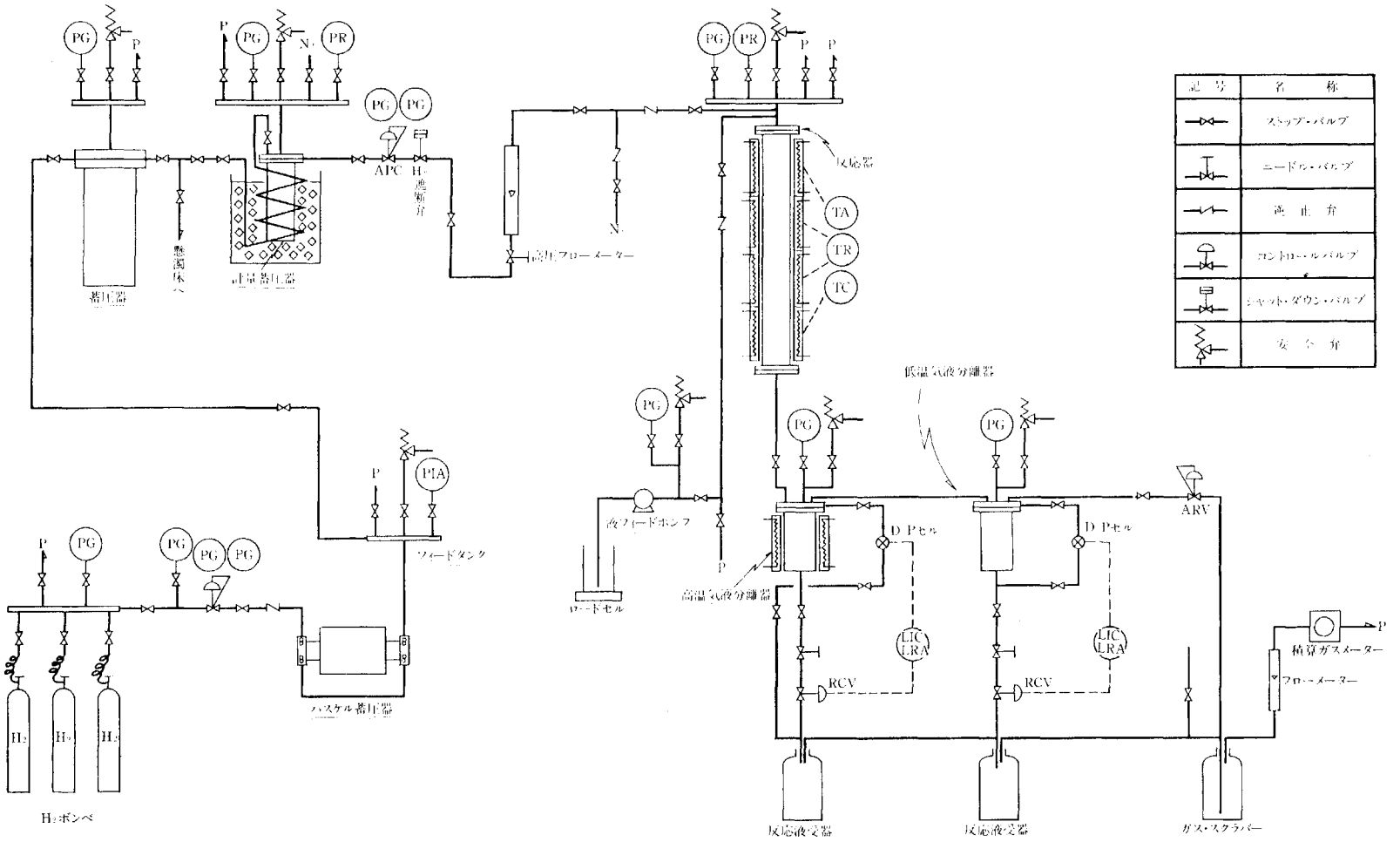


図5－1　固定床流通反応装置

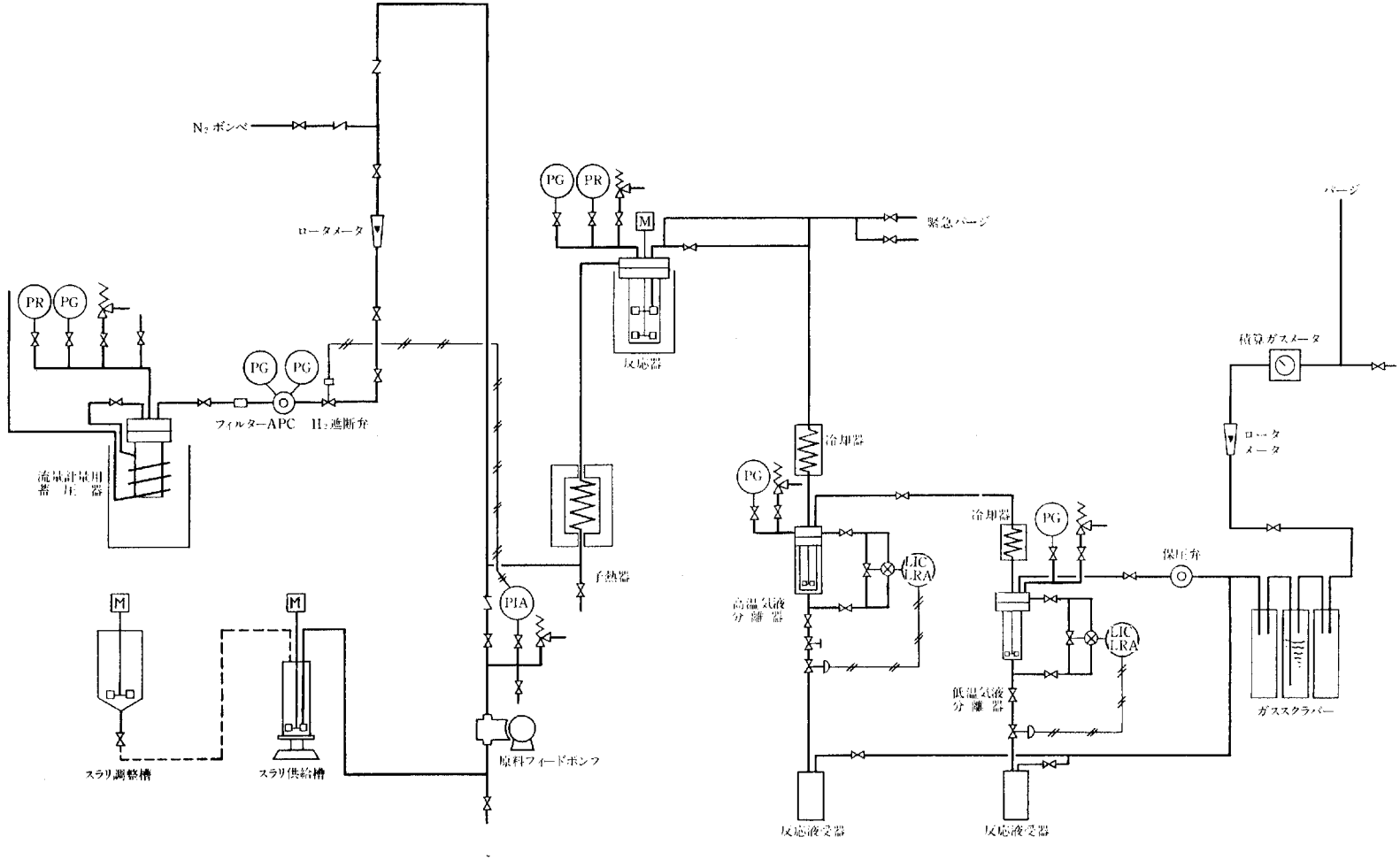


図5—2　懸濁床連続反応装置フローシート

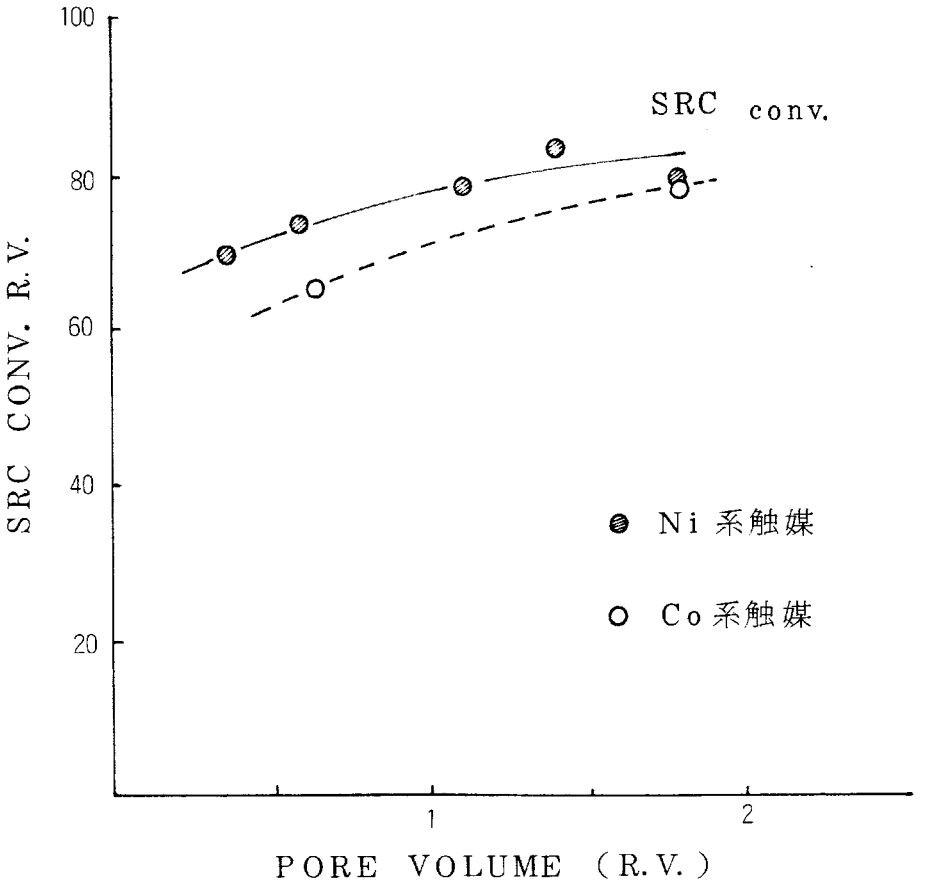


図5—3　触媒の細孔容量と活性

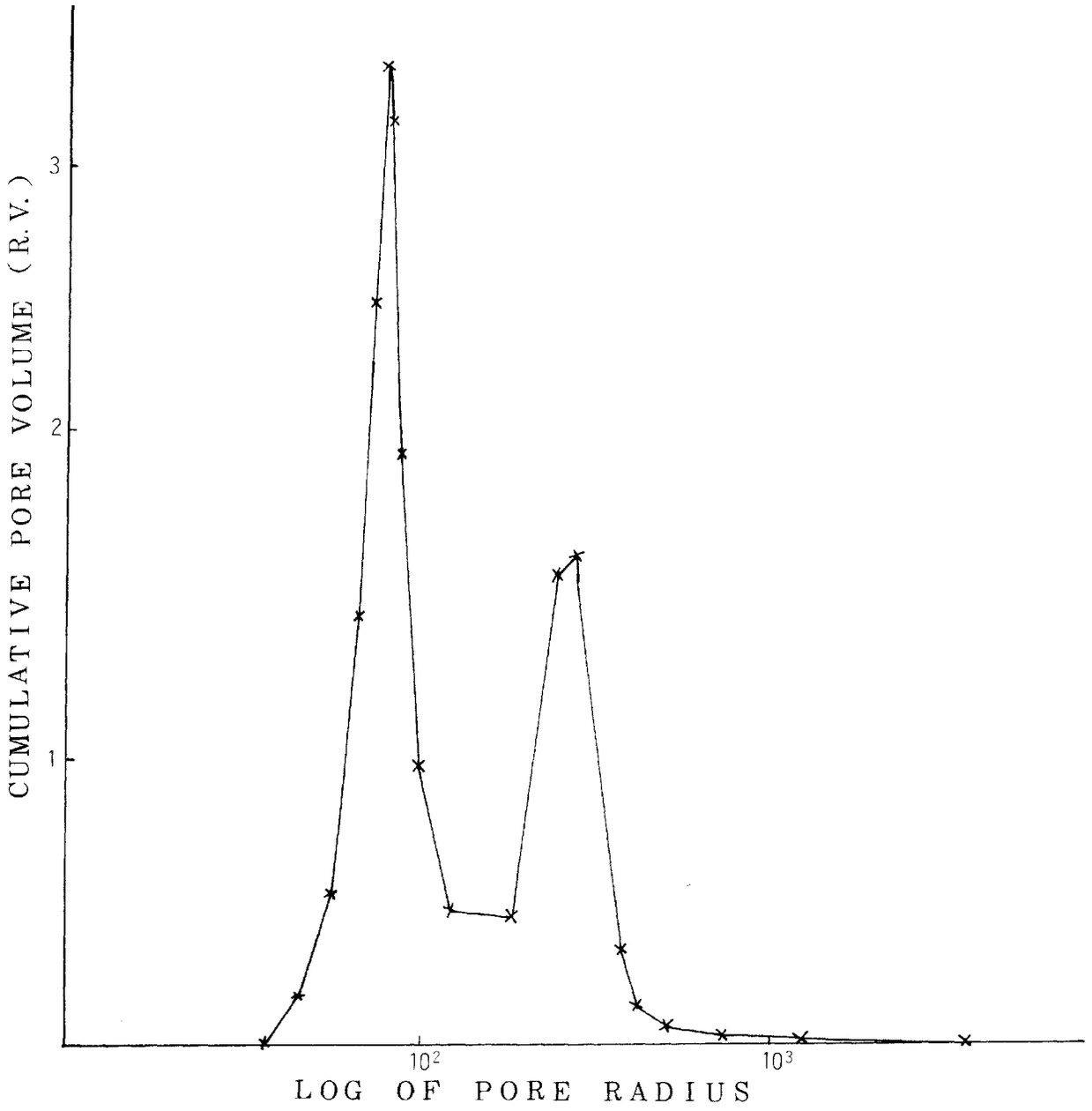


図5—4　触媒の細孔分布

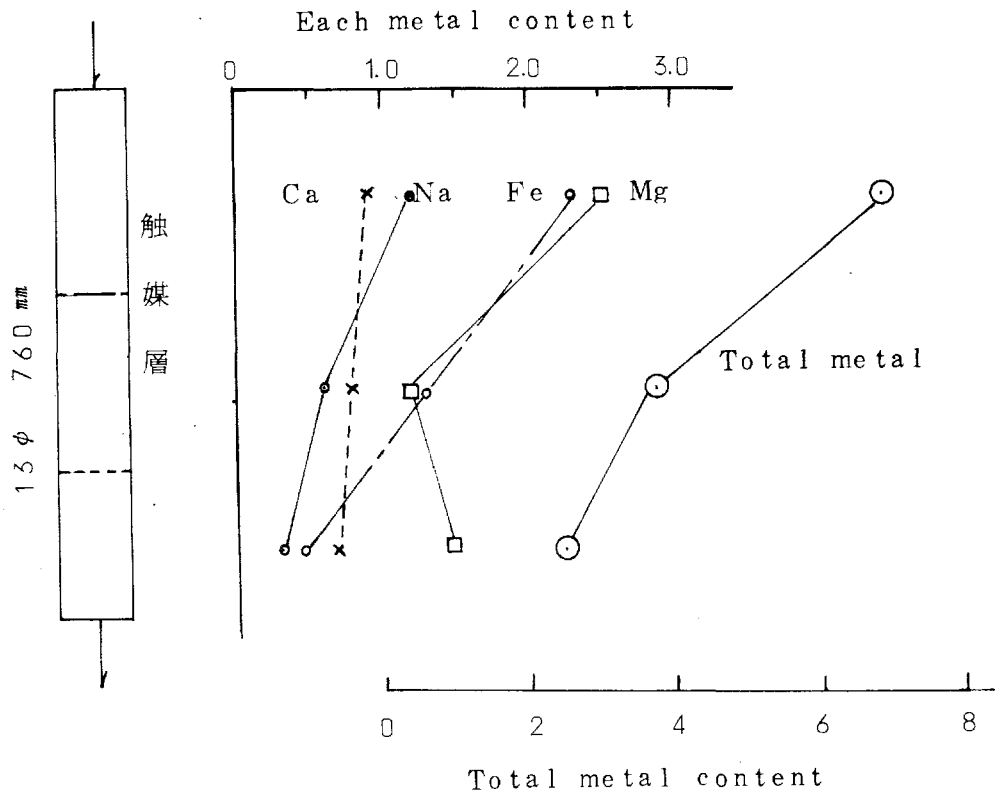


図5—5　触媒への灰分の付着挙動

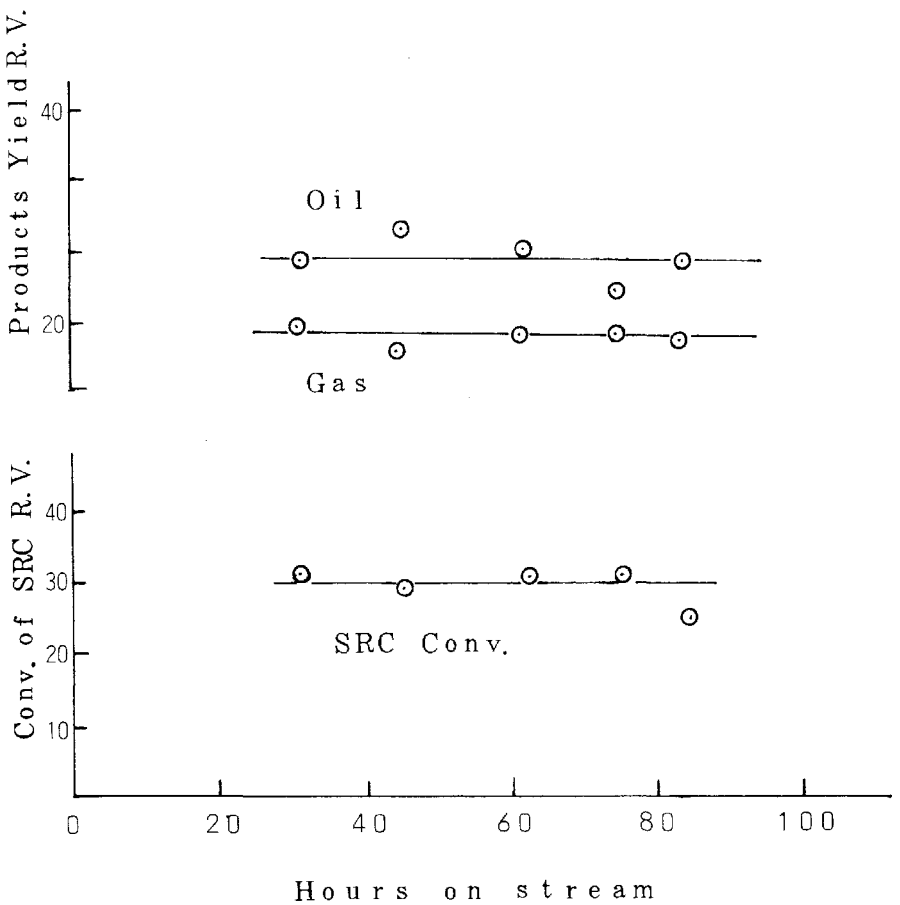


図5—6　活性の経時変化

SRC Properties.

Run No.	(SRC)	BI	ASH
L-56-5		33	0.42
L-56-6	BS	0	0.05
		1	
L-56-8	BS+Ash.	0	0.4

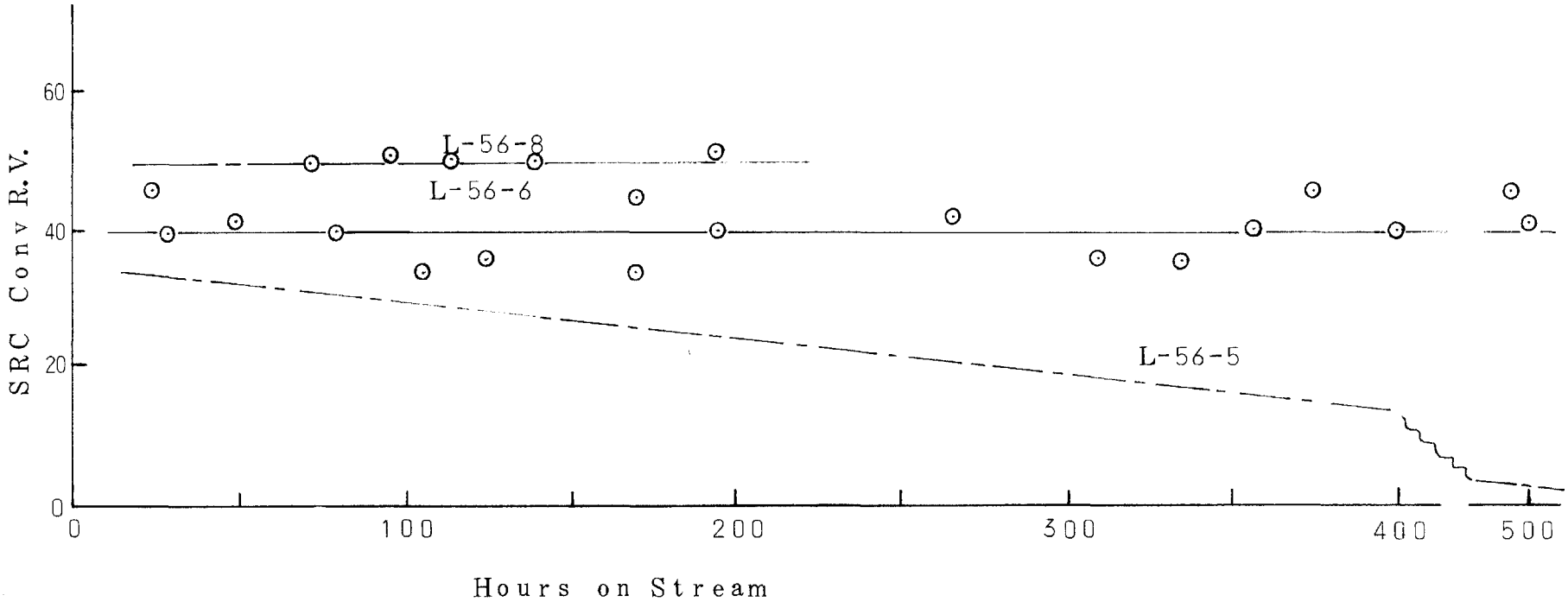


図5—7　SRC性状と活性の経時変化

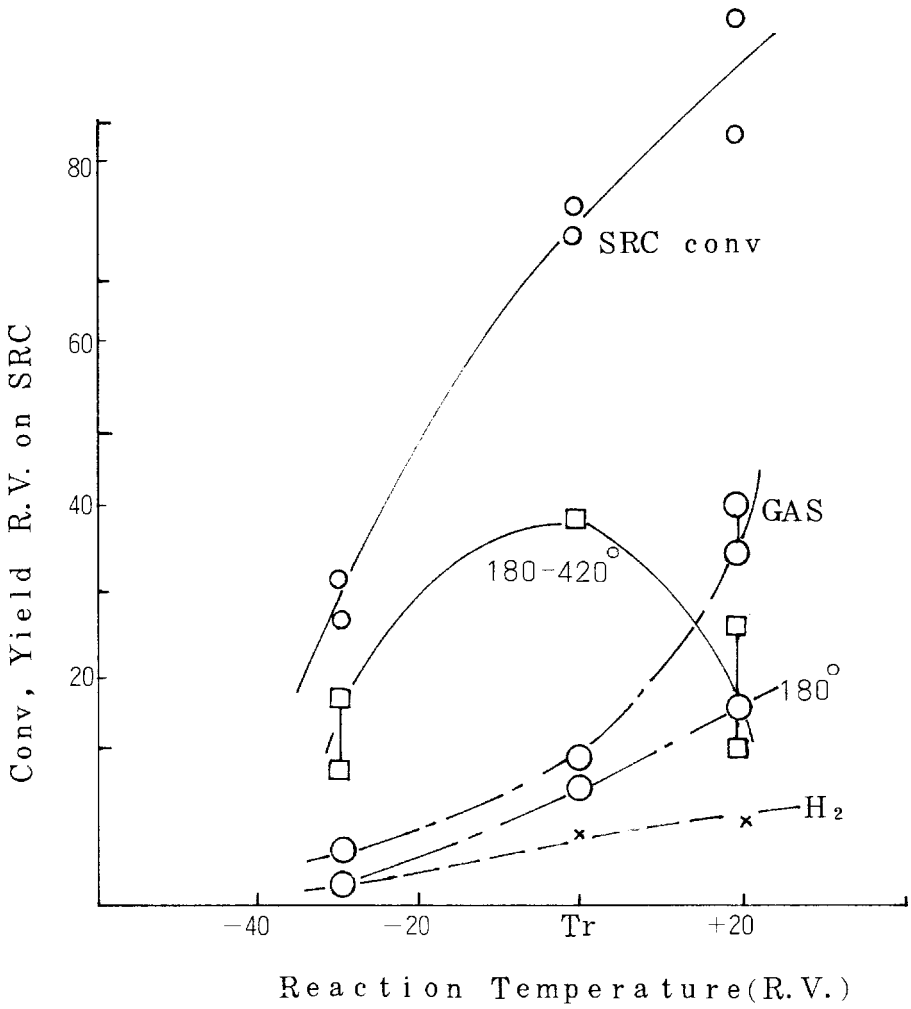

Conv, Yield R.V. on SRC
80
60
40
20
SRC conv
GAS
180-420°
180°
H₂
−40
−20
Tr
+20
Reaction Temperature(R.V.)

図5−8　反応温度の影響

表5－1　反応生成物の性状比較　　（単位：wt %）

	未反応SRC		180°/420°留分油		180°⁻留分油	
	S	N	S	N	S	N
原料SRC	0.21	1.1				
溶媒			0.21	0.58		
固定床生成物	0.02	0.69	0.01	0.32	0.002	0.1
懸濁床生成物	0.16	1.1	0.14	0.56	0.005	0.11

	HI	BI
原料SRC	76	33
固定床生成物	14	0
懸濁床生成物	59	14

表5－2　原料及び未反応・SRCの性状

	平均分子量	元素分析値				構造指標				
		H/C	N	S	O	Har	fa	σ	Hau/Ca	n
原料	460	0.90	1.07	0.21	1.88	41	0.78	0.35	0.73	2.0
固定床未反応	470	1.12	0.69	0.02	2.37	21	0.65	0.46	0.68	2.5
懸濁床未反応	500	0.84	1.11	0.16		47	0.81	0.21	0.66	1.8

II. 研究内容

1．1次水添技術に係る研究

(1) 0.1トン/日 ベンチスケール試験

イ. 実験装置と原料

実験に使用した装置のフローシートを図1－1に示す。

実験に使用した原材料は次の通りである。

褐炭は豪州ビクトリア州のモーウェル炭田で採取され、現地のブリケット工場で乾燥・粗粉砕後、ドラム缶に封入され、当研究所に送付された。当研究所でそれを微粉砕後、ふるい分けして実験に使用した。微粉砕した乾燥炭の分析結果を表1－1に、粒度分布の測定結果を図1－2に示す。

溶剤は市販クレオソート油を脱晶した後、繰返し使用した。

触媒は鉄系触媒にイオウを添加して使用した。

H_2 および N_2 は市販のガスボンベをそのまま使用した。

ロ. 実験方法

(i) 原料の調整

乾燥褐炭と溶剤・触媒を所定の比率でスラリー調製タンクに投入し充分に混合する。混合された石炭スラリーはフィードタンクに投入される。実験に使用した原料の量はフィードタンクのレベル変化により測定される。

(ii) 実験操作

装置の系内を予めソルベントタンクの溶剤（洗浄用溶剤）で洗浄し、系内を N_2 ガスで置換後気密テストを行う。次いで系内を H_2 ガスで置換して、再度、気密テストを行う。

H_2 ガスを所定の圧力で系内に流入させながら、ガス流量計の較正を行い、所定の流量に設定後、予熱器・反応器のヒーターのスイッチを入れて、所定の昇温速度で系内を昇温する。

系内温度が300℃に到達したとき、溶剤をソルベントタンクより送入して、H_2 ガス－溶剤の2相の系で所定の温度まで昇温する。

系内の温度が所定の温度に達したとき、溶剤を石炭スラリー（原料）に切替える。石炭スラリーに切替え後、系内の温度圧力などが一定時間保ち、オフガス濃度が一定値に達したとき、系内が一定の状態（定常状態と呼ぶ）に達したとみなして、データーの採取を開始する。

所定の実験時間が経過すると停止作業に入る。停止作業は石炭スラリーを溶剤に切替

え、溶剤のみを流入した状態でヒーターの電源を切り、降温を行う。

系内の温度が常温近くになったとき、H_2 ガス圧縮器を停止させて降圧し、圧力が充分に低下したらフィードポンプ、攪拌機類を停止させて実験が終了する。

装置停止後、必要に応じて装置を解体し、系内の状況を観察する。

ハ．実験条件

脱灰プロセス、２次水添プロセスの技術開発に必要なテストを行うために、その原料となるＳＲＣ（＋４５０℃留分）を製造することが主目的であり、その過程において溶剤を繰返し使用し、溶剤の質、生成物分布およびＳＲＣ（+450 ℃留分）の質がどのように変るかを観察した。

クレオソート油をスターティング溶剤とし、得られた石炭溶液を図１－３に示すように蒸留装置で分留し、次に回収した溶剤（１８０－４５０℃）をフィード溶剤として循環させ、以後このような操作を繰返した。溶剤を循環させたときの水添反応の条件を表１－２に示す。

実験が所定通り行なわれていることを確認するために、流量、レベルの変動量、温度および圧力などを測定した。

実施した主たる分析は次の通りである。

原料炭（乾燥褐炭）：工業分析、元素分析
原料溶剤　　：元素分析、蒸留曲線
生成ガス　　：組成分析

石炭溶液は単蒸留により分別し、各留分ごとに分析を行った。

＋４５０℃（SRC留分）　：溶剤分別、元素分析、灰分測定、ＮＭＲ
４５０～１８０℃（溶剤留分）：蒸留曲線、元素分析、ＮＭＲ
－１８０℃（軽質油分）　：元素分析
〃　（水分）　：水質分析

分析方法については表１－３に記述した。

ニ．実験結果

製造したＳＲＣはその性質を確認した後、脱灰プロセスおよび２次水添プロセスの技術開発のテスト原料に供した。その過程で得られたデータについて、次のごとき項目について検討した。

(i)　物質収支

流入側　F_1　：定常状態の期間中でのフィードタンクのレベルの変化（原料スラリーの減少）量

F_2 ：定常状態の期間中での H_2 ガスの供給量

流量×時間

流入＝$F_1 + F_2$

流出側　P_1 ：定常状態の期間中での受器より取り出した石炭溶液の量

P_2 ：定常状態の期間中での生成ガス量。

流量×時間

P_3 ：定常状態の期間中での凝縮器で凝縮生成した液量。

流出＝$P_1 + P_2 + P_3$

(ii) 生成物収率

物質収支の算出結果に基づきMAFC（無水無灰炭）を基準とした生成物の収率を算出した。

物質収支の算出結果は後に述べる理由などのために、流入＝流出とはならなかったので、流入側の値に流出側を合わせるように流出側を補正して、生成物収率の算出を行った。

(iii) 溶剤の性状

H／C 比、fa（芳香族性指数）、フェノール含有量などの溶剤の性状が、溶剤を繰返し使用することにより、どのように変化するかを見た。

(iv) ＳＲＣ（＋450℃留分）の性状

溶剤分別の結果、HS（ヘキサン可溶分）、HI－BS（ヘキサン不溶でベンゼン可溶分）、BI－PS（ベンゼン不溶でピリジン可溶分）が溶剤の繰返し使用の影響をどのように受けるかを見た。

(v) 固形物および生成水の性状

運転時間（通算）が異なるような場合は、装置解体点検時に固形物を採取し分析を行った。溶剤の繰返し回数が９回目のときの生成水について水質分析を行った。

ホ．考　　察

製造されたＳＲＣは脱灰プロセスおよび２次水添プロセスの技術開発のための実験資料として使用された。ここではニ項で述べた項目について考察を加える。

(i) 物質収支

定常状態のある期間をとって、物質収支をニ．(i)項で述べた要領で算出した。物質収支は表１－４に見られるごとく、異常に低いＦＡ－１Ａを除き、平均９８.２％（σ＝3.2％）の値が得られた。

物質収支がやや低値となる要因としては、装置の操作性が考えられる。物質収支を測定する開始時期と終了時期において系内の容器類（反応器、気液分離器および受器）の

保有液量ができるだけ一定となるように操作している。この点で、反応器はオーバーフロータイプであるので信頼性がある。又、受器は２台あり、それらを交互に使用するため、一方の受器を空より開始して空で終了するように操作している。このため、受器に関しても信頼性があると考えられる。しかし、気液分離器は、開始時と終了時を同一レベルに保つべくレベル計で監視しているため、レベル計の信頼性如何となる。

原料スラリーのフィードタンクの液表面は、必要に応じて実施した目視確認ではあまり変動していないこと、レベル計は実験開始毎に較正していること（同一実験においては、原料スラリーの物性はほとんど変らない）などから、原料フィードタンクのレベルの測定は信頼度の高いものと考えられる。

使用しているガス流量計は実験の開始に先立ち較正を実施しているので、ガス流量計の管理は充分であると考えられる。

従って、物質収支の結果が若干低値を示すものの、現有の設備では、満足すべき水準にあるものであり、これ以上の向上にはハードの改善が必要と判断される。

(ii) 生成物収率

表１－４に記載された各生成物の収率と溶剤の繰り返し回数との関係を図１－４に示した。

図１－４に示されているごとく、同一実験条件（原則として、同一溶剤…繰り返し回数が同じ…での実験は連続して実施された。）においても、生成物収率の挙動はかなりバラついており、その傾向は繰返し回数が少ない場合の実験において、より顕著であるように見受けられる。

生成物収率は、物質収支の結果を流入＝流出となるように補正した後算出しているので、物質収支の結果が良好である RUN のものは信頼性が高いものと考えられる。しかし、各生成物の収率はその計算の基礎となる分析用サンプル（単蒸留用石炭溶液、元素分析用各留分など）のサンプリング方法の影響を強く受ける。したがって、図に示されているようなバラツキはサンプリングを含めた蒸留法、分析法の誤差が複合された結果であり、明確な変動要因の指摘はむづかしい。

実験に使用する溶剤は、フラッシュ型の連続蒸留装置で製造している。フラッシュ型の特質として、留分のカットが精密でない。したがって、原料溶剤は軽質油分およびＳＲＣ留分の若干量を含有している。この含有量は装置特性に由来するものであり、両留分の量はほぼ同程度である。生成物収率の算出に際しては、これらの量を生成液量へ含める考慮はなされていない。原料溶剤中の軽質油分、ＳＲＣ留分が反応系内でみかけ上変化しないものと考えると、実験室で蒸留テストにより得られた各生成物の収率の内、軽質油留分・ＳＲＣ留分は高値目に、溶剤留分は低値目に表われている。

このような背景を考慮に入れて、溶剤の繰返し回数の生成物収率におよぼす影響を見ると、軽質油分、C_1～C_4 留分、水分、$CO \cdot CO_2$ ガスの各収率は繰返し回数の影響をほとんど受けていない。溶剤収率およびＳＲＣ収率は繰返し回数の影響を受けてはいるが、繰返し回数が５～６回以降となるとほとんど一定になっているとみなせる（図１－４）。

水素消費量は、繰返し回数が少ない内は、微量ではあるが高い傾向を示している。しかし、繰返し回数が５～６回目以降はほぼ一定の値となっている。これは繰返し回数が少ない内は、溶剤自身の水添が行なわれているものと考えられる。

(iii) 溶剤の性状

溶剤の繰返し過程における H／C 比、酸素含有量、ちっ素含有量、イオウ含有量、芳香族性（ｆａおよびＨａ）およびフェノール含有量の変化の程度を図１－５に示す。

溶剤のコルベン蒸留の結果得られた蒸留曲線（１回繰返し、５回繰返しおよび９回繰返し溶剤）を図１－６に示す。

溶剤の蒸留曲線は５回目以降は、溶剤の繰返し回数の影響をほとんど受けておらず、溶剤中の沸点留分別にみた構成内容は、マクロ的には変化していないとみなし得る。

溶剤中の酸素含有量は溶剤の繰返し回数が増すにつれて増加する傾向を示す。フェノール類の含有量も同様の傾向を示す。ちっ素の含有量は、初期繰返しで減少した後一定になり、後半で増加傾向を示す。他方、イオウ含有量は繰返し回数が少い内に減少した後ほぼ一定の値を示している。（図１－５）

H／C 比、全水素に対する芳香環に結合した水素の割合（Ｈａ）および全炭素中の芳香族炭素のフラクション（ｆａ）など、溶剤の平均構造を示す指標は、いずれも溶剤の繰返し１～３回目で大きく変動し４回目以降きわめて緩慢に変動する（図１－５）。

以上の結果をまとめると次のようになる。

溶剤（スターティング溶剤クレオソート油）は、この反応条件下で３回繰返し使用の間に水素化を受け急激な性状変化を起こす。４回目以降、水素化による性状変化の程度は著しく減じられるが、９回繰返しの中で一定値には達しない。水素条件が同一であるとしても、上述の指標のベースとなる溶剤の組成物質が、実際には繰返しの中で微妙に変動しているものと考えられる。

(iv) ＳＲＣの性状

ＳＲＣの溶剤分別を行った結果を図１－７に示す。

ＳＲＣのＨ／ＣおよびＰＳ（ピリジン可溶）ＳＲＣの芳香族性指数（ｆａ）を図１－８に示す。

溶剤の繰返し使用によるＳＲＣの性状の変化は、溶剤の性状変化に比べると顕著では

ない。

ＳＲＣ中のHS、HI－BS、BI－PS の割合は、ほぼ一定で、溶剤の繰返しによる変化の影響を受けていない。しかし、H／Cおよびｆa値は溶剤の繰返し回数が３回目までは変化し、４回ないし５回繰返し以降はほぼ一定となる。

これらの変化は溶剤の構造指数（H／Cおよびｆa 値）の変化ときわめて良い対応関係にある。すなわち、ＳＲＣの性状変化は、マクロ的分析である溶剤分別の結果の中に見い出されなかったが、ＳＲＣをミクロ的に分子レベルで見た場合、溶剤の質的変化に応じて変化していると考えられる。

(V) 固形物と生成水の性状

A 固形物の生成

褐炭に含まれているCa、Mgが、石炭の熱分解反応の際に発生するCO_2ガスと反応して炭酸塩を形成し、反応系内に蓄積する。モーウェル褐炭の灰分および金属成分の分析例を表１－５に、装置解体点検時採取した固形物の金属成分の分析値例を表１－６に、X線回折結果を表１－７に示す。

採取した固形物の粒度分布の測定結果（例）を図１－９、１－１０に、ＥＰＭＡの測定結果を図１－11、１－12に示す。固形物の量と運転時間の関係を図１－１３ に示す。

固形物の主成分は$CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$、SiO_2、$Fe_{1-x}S$であって（表１－６ 図１－11）、炭素の重合物ではない。$CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$ は、褐炭中の有機質と結合したCa、Mgの分解により生成したものであり、SiO_2 は石炭中の鉱物である。$Fe_{1-x}S$ は FeS_2（鉱物）および触媒の変化したものである。もっとも一般的なものは、$Fe_{1-x}S$ と $CaCO_3$（$CaMg(CO_3)_2$）が合体したものであり、SiO_2 の周囲に $CaCO_3$ が析出したものも見られる。

固形物の生成は水添反応の初期であって、第１反応器内の固形物は第３反応器内のそれより大きな粒径を有している（図１－９）。また、流動状態下で成長しているためか固形物の形状は球状である（図１－12）。

炭酸塩においても、カルシウム塩とマグネシウム塩とでは折出速度が異なり、カルシウム塩が初期に折出してくるものと考えられる（表１－７）。また、固形物の生成量は運転時間に比例して増加しており（図１－10、１－13）、反応系内への蓄積量は反応器内の流体の挙動、すなわち混合度合、液流速などの影響を受けている（図１－13）。

B. 生成水水質

得られた生成水の水質分析結果を表１－８に示す。

今回得られた水質分析の結果は、５６年度以前に得ている結果と比較しても顕著な差異はなく、現有の水処理技術で処理可能と判断される。

ヘ．今後の課題

反応系内で生成する固形物の蓄積は反応器の形状など、エンジニヤリング要素の影響を強く受けることが判明しているが、長期に連続的に操作するためには、反応系より固形物を抜き出すことが必要である。このことは戦前のドイツでの例はあるが、現有の装置を改造し、抜き出しシステムの操作性について検討を加えることが重要な課題である。

また、反応に供する石炭の粒径をより大きくすること（粉砕コストの低減）、触媒量を低下せしめること、などプロセスをより経済的に構成できるように改良することも残された課題と考えられる。

ト．ま　と　め

A．１次水添操作に後続する脱灰操作・２次水添操作の研究開発に必要なＳＲＣは満足に製造された。

B．４６０℃、２５０kg/cm²G、反応時間１時間の反応条件で、クレオソート油をスターティング溶剤として、溶剤を繰返し使用したときの生成物分布、溶剤の性状およびＳＲＣの性状などは、マクロ的に見ると溶剤の繰返し回数が５～６回以降において一定となる。

C．反応系内に生成するCa、Mgの炭酸塩を抜き出すために、現有の装置を改造し、固形物抜き出しシステムの操作性を確認することが今後の課題である。

(2) 物性試験（気液平衡）

イ．測定装置の概要

褐炭の液化プロセスにおいては反応後の減圧フラッシュ工程をはじめ、プロセスガスと生成油を含む系の気－液平衡関係を必要とする工程は多い。

このプロセスガスと生成油との系の気液平衡関係はこの系が従来あまり検討されていない物質を数多く含むため、石油系のデータを基にした推算法（例. BWRS法、Grayson－Streed 法）では精度が悪いといわれている。一方、石炭系物質に対する測定データ及びそれらに基づく推算法は発表され始めているが、未だ確立されていない。

このような背景の下に、褐炭からの生成油とプロセスガスを含む系の高温高圧下の気液平衡データを採取し、さらにそれらを表しうる推算法を検討するためにプロセスの操作条件を勘案して、最高温度５００℃、最高圧力３００kg/cm²G の条件下で測定可能な装置を設計・製作し、研究に供しうるようにした。

装置の概要図を図１－１４に組立図を図１－１５に、写真を図１－１６ に示す。機器リストを表１－９に示す。

装置は大別して

A．ガス・液の供給系

B．平衡セル（５００mℓ、静置型）

C．サンプリング系

D．及び付属の分析装置

とから成る。

設計・製作に当っては、国内の平衡装置分野では未だ実績のない設計条件であるため、内外の文献調査及び国内大学の先生方の助言を参考とした。

又、バルブの選定及び攪拌機構の設計に当って、特に耐熱予備テストを実施した。

ロ．推算法についての予備検討

石炭液化生成物についての気液平衡推算法は近年、アメリカの研究者等の報告がある。

これら推算法を大別すると

A．活量係数に基づく方法

B．状態方程式に基づく方法

C．対応状態原理に基づく方法

があり、石炭系純物質とガスとの系で検討されている。

これらの推算法を対比検討した結果

A．構成・理論的内容が比較的簡単

B．推算精度が良好

C．広範な系、条件への適用例がある。

の特徴がある状態方程式に基づく方法の一種であるSoave-Redlich-Kwong式を基とする方法を参考に、第一次推算法をまとめ上げた。

この第一次推算法を用いて、H_2を含む石炭系純物質との１５の系についての気液平衡関係を温度５０～５００℃、圧力０～３００kg/cm²Gの範囲で推算し、約500の公表されている測定値と対比した。その結果、温度350℃以下、圧力250kg/cm²G以下の範囲では10％以内の精度、又、他の範囲を含めると３０％以内の精度であった。

今後、適用物質の拡大の検討、並びに推算精度の向上の検討を実測されるデータを折り込んで進めたい。

表一覧

表１－１　原料褐炭の分析値 ……
表１－２　水添反応条件 ……
表１－３　分　析　方　法 ……
表１－４－1, 2　物質収支および反応収率 ……
表１－５　Morwell 褐炭の灰分および金属成分 ……
表１－６　固形物と石炭溶液中のＰＩ分の組成 ……
表１－７　固形物のＸ線回折結果 ……
表１－８　生成水の水質分析結果 ……
表１－９　気液平衡測定装置機器リスト ……

表1－1　原料・褐炭の分析値

石炭名	工業分析値（Wt%）				元素分析値（Wt%daf）				
	水分	灰分	揮発分	固定炭素	C	H	N	S	O
モーウェル褐炭	11.1	3.2	43.7	42.0	68.8	4.7	0.4	0.3	25.8

表1－2　水添反応条件

温度	460 ℃
圧力	250 kg／cm²
反応時間	1 時間
スラリー濃度	溶剤：乾燥褐炭＝3：1
触媒	鉄系触媒＋イオウ

表1－3　分析方法

分析項目	分析方法
(1) 工業分析	JIS－M8812に準拠。
(2) 元素分析	JIS－M8813に準拠。
(3) ガス組成分析	全自動連続ガス分析計（柳本，AG－100TH型）オフガス中のH_2，CO，CO_2，C_1～C_4を分析した。
(4) 溶剤成分	JIS－K2425に準拠し、独自の方法で行なった。 SRC（25g）に対しn－ヘキサン（250mℓ）、ベンゼン（100mℓ）、ピリジン（50mℓ）を使用、順次可溶分と不溶分に分別した。
(5) 蒸留	単蒸留装置を用い、石炭溶液を次の3留分に蒸留分別した。 ① 水、軽質油分……室温～ボトム温度180℃留分 ② 溶剤留分……ボトム温度180℃～450℃留分 ③ SRC留分……ボトム温度450℃以上釜残
(6) NMR	^{1}H－NMR（日立，R－241型） ^{13}C－NMR（日本電子，JNM－FX60Q型）
(7) 生成水水質分析	
① PH	工場排水試験方法JIS－K0102（1981）、12，1ガラス電極法
② Mアルカリ度	同方法　15.1. 酸消費量（PH4.8）
③ TOC	〃　22. 有機体炭素
④ BOD_5	〃　21. 生物化学的酸素消費量
⑤ COD_{Mn}	〃　17.100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
⑥ COD_{cr}	〃　20. ニクロム酸カリウムによる酸素消費量
⑦ NH_4^+－N	〃　42,3, 中和滴定法
⑧ n－ヘキサン抽出物質	〃　24.2. 抽出法
⑨ フェノール類	〃　28.1.1. 前処理 28.1.2.4－アミノアンチピリン吸光光度法
⑩ TDS	〃　14.2 全蒸発残留物
VTS	〃　14.5. 強熱減量
SS	〃　14.1. 懸濁物質（GFP法）
色度	工業用水試験方法JIS－K0101（1979）10.1.色度（白金コバルト法）
Cl^-	〃　32.2 硝酸水銀(II)滴定法

表1－4a　0.1トン／日ベンチスケールテストにおける物質収支および反応収率

RUN NO.		FA−1A	FA−1B	FA−1C		FA−2A	FA−2B	FA−2C		FA−3A	FA−3B	FA−3C		FA−4A	FA−4B	FA−4C
物質収支	供給量（kg）															
	石炭スラリー	21.5	18.9	19.2		18.5	19.1	20.3		21.4	21.7	20.4		20.9	20.9	20.5
	H_2 ガス	0.48	0.48	0.48		0.48	0.51	0.48		0.48	0.51	0.48		0.47	0.48	0.51
	計	22.0	19.4	19.7		19.0	19.6	20.8		21.9	22.2	20.9		21.4	21.4	21.0
	生成量（kg）															
	石炭生成液	15.3	17.5	18.5		17.8	18.5	19.8		19.8	21.2	19.3		18.2	19.5	20.9
	凝縮液	1.94	0	0		0	0	0		0	0	0		0	0	0
	オフガス	1.05	0.94	0.50		1.06	1.15	0.99		1.17	1.15	1.13		1.23	1.12	0.78
	計	18.2	18.4	19.0		18.9	19.7	20.8		21.0	22.4	20.5		19.5	20.6	21.7
	生成量／供給量	0.830	0.949	0.967		0.992	1.00	1.00		0.960	1.01	0.980		0.910	0.966	1.03
反応収率（Wt%maf c）	$\triangle H_2$	−5.94	−5.32	−4.95		−4.83	−5.44	−4.94		−4.06	−4.30	−4.10		−4.17	−4.41	−3.88
	$CO+CO_2$	10.1	10.1	6.01		12.0	12.0	9.97		11.2	11.2	11.7		12.9	10.4	8.32
	H_2O	17.7	13.2	15.4		20.9	20.6	20.0		12.5	14.9	15.8		18.7	18.1	20.5
	C_1 ～C_4	7.26	7.17	3.78		8.81	8.70	5.79		8.08	8.27	8.22		6.95	7.53	4.89
	−180℃	15.0	16.6	14.5		18.9	15.7	11.0		27.2	25.6	15.5		14.4	11.6	17.6
	180℃～450℃	6.74	−4.20	−2.44		−7.65	−3.26	−8.88		−18.8	−16.4	−3.83		9.06	−4.57	−6.17
	＋450℃	48.0	62.9	67.1		51.1	50.8	69.1		63.9	60.8	56.6		42.5	61.8	58.8

表1－4b　0.1トン／日ベンチスケールテストにおける物質収支および反応収率

RUN NO.		FA-5A	FA-5B	FA-5C		FA-6A	FA-6B	FA-6C		FA-7A	FA-7B	FA-7C		FA-8A	FA-8B		FA-9A	FA-9B	FA-9C
物質収支	供給量（kg）																		
	石炭スラリー	22.1	21.4	22.4		20.1	20.4	20.0		20.5	21.2	19.8		20.1	20.7		21.7	21.1	21.2
	H_2 ガス	0.48	0.49	0.50		0.49	0.50	0.49		0.48	0.48	0.49		0.49	0.48		0.49	0.48	0.48
	計	22.6	21.9	22.9		20.6	20.9	20.5		21.0	21.7	20.3		20.6	21.1		22.2	21.6	21.7
	生成量（kg）																		
	石炭生成液	21.3	19.7	19.7		19.4	19.9	19.9		19.3	20.2	20.3		19.1	19.3		20.9	19.8	19.6
	凝縮液	0	0	0		0	0	0		0	0	0		0	0.		0	0	0
	廃ガス	1.01	0.97	1.30		1.07	1.06	1.06		1.25	1.35	1.24		1.19	1.20		1.25	1.25	1.18
	計	22.3	20.7	21.0		20.5	20.9	20.9		20.5	21.8	21.5		20.3	20.5		22.2	21.0	20.7
	生成量／供給量	0.987	0.945	0.918		0.995	1.00	1.02		0.979	1.00	1.06		0.986	0.971		0.997	0.975	0.955
反応収率（Wt%mafc）	$\triangle H_2$	−4.15	−4.42	−4.24		−3.19	−4.40	−4.51		−4.88	−4.41	−4.85		−4.26	−4.25		−5.01	−4.61	−4.26
	$CO+CO_2$	9.88	9.78	10.3		10.6	10.7	10.4		12.4	13.8	12.6		13.5	13.0		11.2	13.0	11.8
	H_2O	15.8	19.6	17.9		17.4	19.2	19.6		19.7	14.6	18.8		18.8	18.5		14.7	13.6	21.7
	$C_1 \sim C_4$	5.34	5.95	8.65		6.70	6.88	6.89		8.46	8.07	8.55		7.75	7.21		8.36	8.14	7.81
	−180℃	17.0	13.5	9.85		14.3	11.3	16.3		16.9	17.2	7.89		18.5	18.8		15.7	14.3	14.8
	180℃～450℃	8.98	7.96	9.11		4.84	11.9	6.98		4.87	4.95	10.4		−1.15	−0.12		7.37	5.74	2.16
	+450℃	47.2	47.6	48.4		49.4	44.4	44.5		41.8	44.9	45.7		46.5	46.5		46.6	48.8	45.5

表1－5　Morwell褐炭の灰分及び金属成分分析例

灰分(1)	灰分(2)	Ca	Mg	Na	K	Si	Al	Fe	Cl	S
3.92	6.53	0.701	0.333	0.141	0.009	0.170	0.260	0.407	0.036	0.734

Wt %　d. b　(1)工業分析　(2)低温灰化（プラズマ　アッシング）

表1－6　固形物と石炭溶液中のPI分の分析値例

	Ash(Wt%)	Ca	Mg	Si	Al	Fe
固形物	94.2	19.58	3.20	7.05	1.23	10.95
石炭溶液中　PI	48.8	2.74	2.49	9.11	2.37	13.74

・金属成分分析は　Ash　base　(Wt%)

表1－7　固形物のX線回折結果

	第1反応器			第3反応器		
粒　径（μ）	＞294	149～88	44＜	＞294	149～88	44＜
$CaCO_3$（Cal.）	+++	+++	+	±	±	+++
$CaCO_3$（Vat.）	tr	tr	tr	—	±	+
$CaMg(CO_3)_2$	+	+	+	+++	±	+
SiO_2	+++	++	+	+++	+++	+++
$Fe_{1-x}S$	++	++	++	+	+	+
NaCl	—	—	—	++	++	±

+++ V-ry Strong，++ Strong，+ middle.　± Weak　— not det

表1－8　一次水添生成水の分析結果

項　目		分析値
pH	（－）	9.65
Mアルカリ度	（mg/l）	9,380
TOC	（〃）	17,400
BOD_5	（〃）	22,320
COD_{Mn}	（〃）	20,540
COD_{Cr}	（〃）	27,900
NH_4^+－N	（〃）	2,970
n－ヘキサン抽出物質	（〃）	690
フェノール類	（〃）	4,420
TDS	（〃）	589
VTS	（〃）	582
SS	（〃）	35.0
色　度	（〃）	910
Cl^-	（〃）	55.8

表1—9　気液平衡測定装置機器リスト

容器，攪拌槽類 (1)

Tag NO.	機器名称	仕　　様
V－1	10ℓ蓄圧器	容量：10ℓ　　メーカー：圧力機器工業 材質：sus 304 型式：竪型円筒 常用圧力：300K　（設計圧力　525K） 常用温度：室　温 適用法規：高圧ガス特定設備
V－2	1ℓサージタンク	容量：1ℓ　　メーカー：圧力機器工業 材質：sus304 型式：竪型円筒 常用圧力：300K　（設計圧力　525K） 常用温度：室　温 適用法規：高圧ガス、特定設備
V－3	フラッシュタンク	容量：500mℓ　メーカー：圧力機器工業 材質：sus316　（2Bsus316TP＊sch20s） 型式：竪型円筒 常用圧力　5K　（設計圧力　8K） 最高使用温度　500℃ 適用法規：な　し
V－4	サンプリングボンベ	容量：100mℓ　　メーカー：圧力機器工業 材質：sus304 型式：竪型円筒 常用圧力　300K（設計圧力　525K） 最高使用温度　300℃ 適用法規：高圧ガス製造設備

容器，攪拌槽類 (2)

Tag−NO.	機器名称	仕　　様
V－5	水　封　器	型式：竪型円筒密閉式　　メーカー：多摩精器 材質：SS 使用圧力：常　圧 適用法規：な　し
N－1	平衡セル	容量：500mℓ　メーカー：圧力機器工業 材質：sus316 型式：竪型円筒 常用圧力：300K　　（設計圧力：525K） 最高使用温度：500℃ 攪拌装置：誘導攪拌式 翼：タービン1枚 モーター：200V，0.4KW4P防爆型（東芝） 伝達方式：Vベルト 適用法規：高圧ガス　特定設備

ポンプ，ファン類

Tag NO.	機器名称	仕　　様
P－1	液注入器 (1)	容量：300mℓ／ストローク　（圧力機器工業） 材質：sus304 ストローク：160mm（シリンダー径：Ø50） フィードスピード：60cc／min 設計圧力：350K モーター：200V，0.75KW，4P防爆型（東芝） 伝達方式：Vベルト
P－2	液注入器 (2)	基本的仕様P－1と同じ ・ ジャケット付（UTT 6K STM 用） ・ モーター：P－1と共用 ・ クラッチ切替方式（P－1と）
C－1	ガス循還器	容量：約1ℓ／min　（圧力機器工業） 型式：プランジャーポンプとほぼ同じ、竪型磁石誘導式 最高使用温度　500℃ モーター：200V，0.4KW，4P防爆型（東芝） 伝達方式：Vベルト

その他の機器類

Tag NO.	機器名称	仕　　様
Z－1	圧力基準器	型式：基準重錘型圧力計 メーカー：双葉測器製作所 最高限界圧力：500Kgf／cm² 最低限界圧力：2　〃
X－1	平衡セル恒温槽	型式：エヤー循環式　メーカー：圧力機器工業 外寸：1800H ＊ 800D ＊ 820W 内装：sus304＊12 断熱材：内側：セラミックファイバー（Al_2O_3 ＋ SiO_2） 外側：石　綿　（商品名イソフュルト） 厚さ各々　50mm ドア内面：セラミックファイバー（商品名カオウール） ヒーター容量：200V＊6KW　（国友電気） 攪拌機：200V，0.4KW，4P 防爆型（東芝） 伝達方式：Vベルト
X－2	フラッシュタンク恒温槽	同　　上
H－1	予熱ヒーター	型式：真鍮鋳込式　メーカー圧力機器工業 外寸：Ø280＊H350 ヒーター容量　200V＊1KW＊2ケ
H－2	保温ヒーター	型式：真鍮鋳込式　メーカー：圧力機器工業 外寸：Ø240＊H350 ヒーター容量　200V＊0.7KW＊2ケ

図一覧

図1－ 1　テスト装置フロート ……
図1－ 2　粉砕褐炭の粒度分布曲線 ……
図1－ 3　溶剤繰り返しテストのフロー ……
図1－ 4　生成物収率 ……
図1－ 5　溶剤の性状 ……
図1－ 6　溶剤蒸留曲線 ……
図1－ 7　ＳＲＣの溶剤分別結果 ……
図1－ 8　ＳＲＣの構造指数 ……
図1－ 9　固形物の粒度分布 ……
図1－10　固形物の粒度分布の変化 ……
図1－11　粒断面の元素分布 ……
図1－12　球状に成長した粒 ……
図1－13　反応器内固形物の蓄積量の変化 ……
図1－14　高温高圧気液平衡測定装置 ……
図1－15　高温高圧気液平衡測定装置　組立図 ……
図1－16　高温高圧気液平衡測定装置　（写真） ……

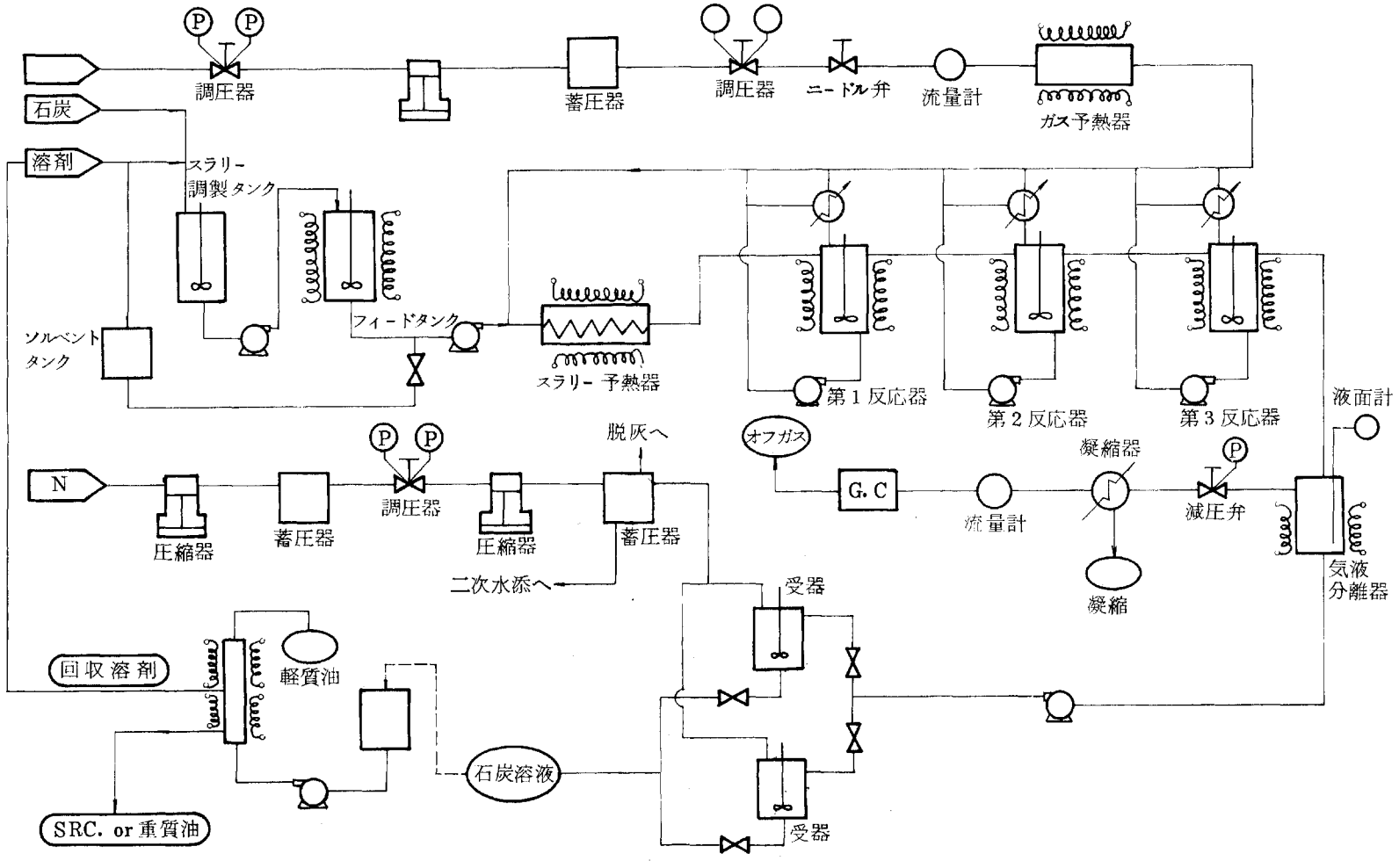


図1—1　一次水添小型連続テスト装置フローシート

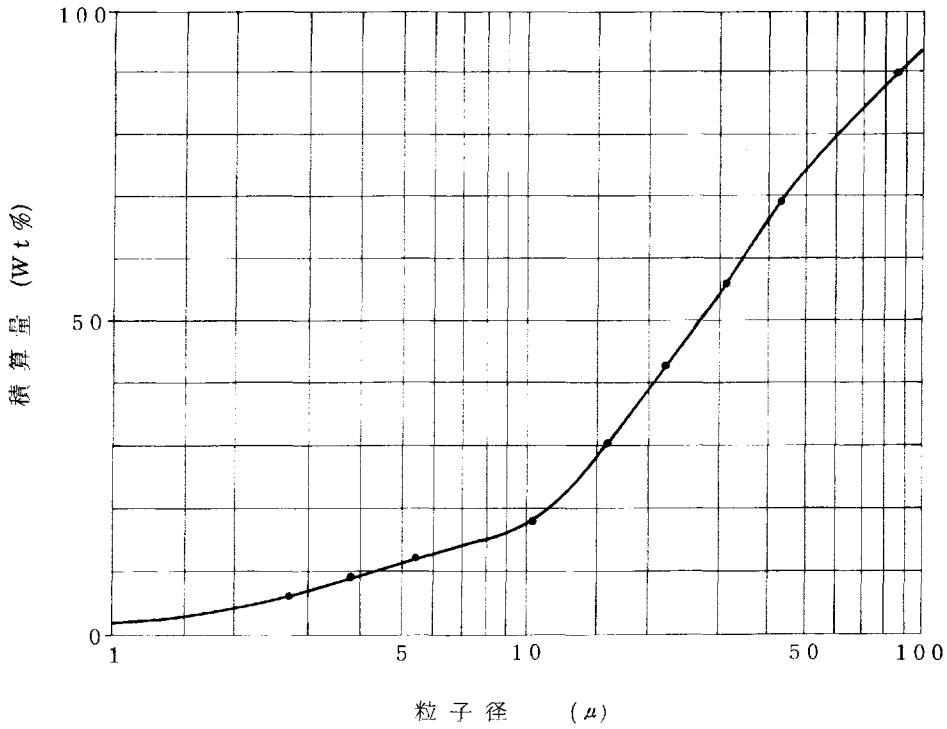


図1－2　粉砕褐炭の粒度分布曲線

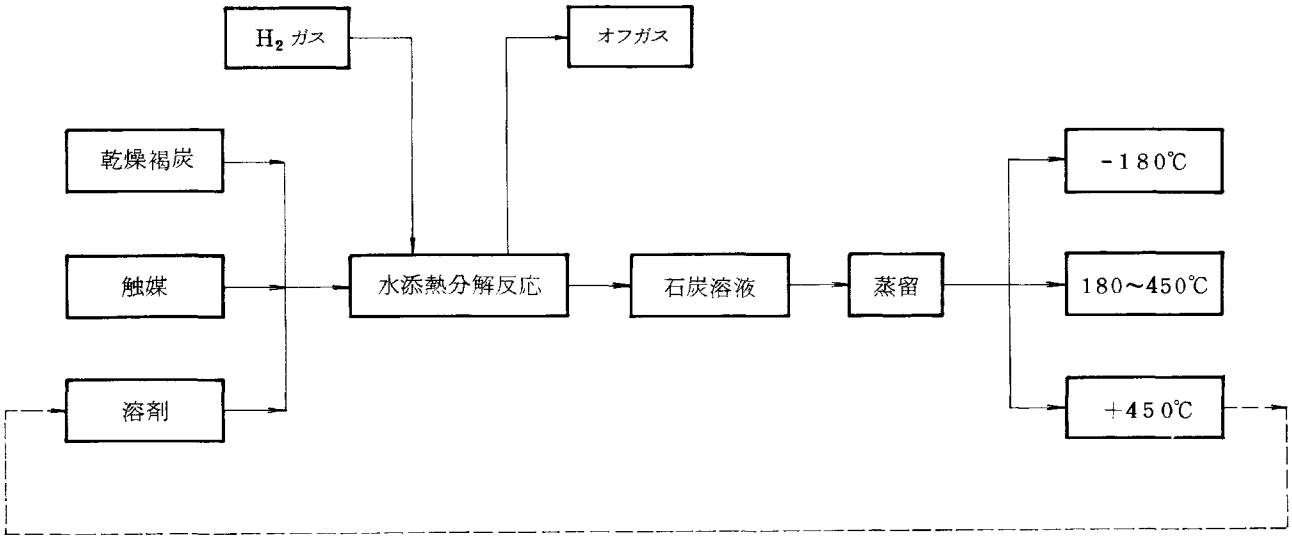


図1－3　溶剤繰り返しテストのフロー図

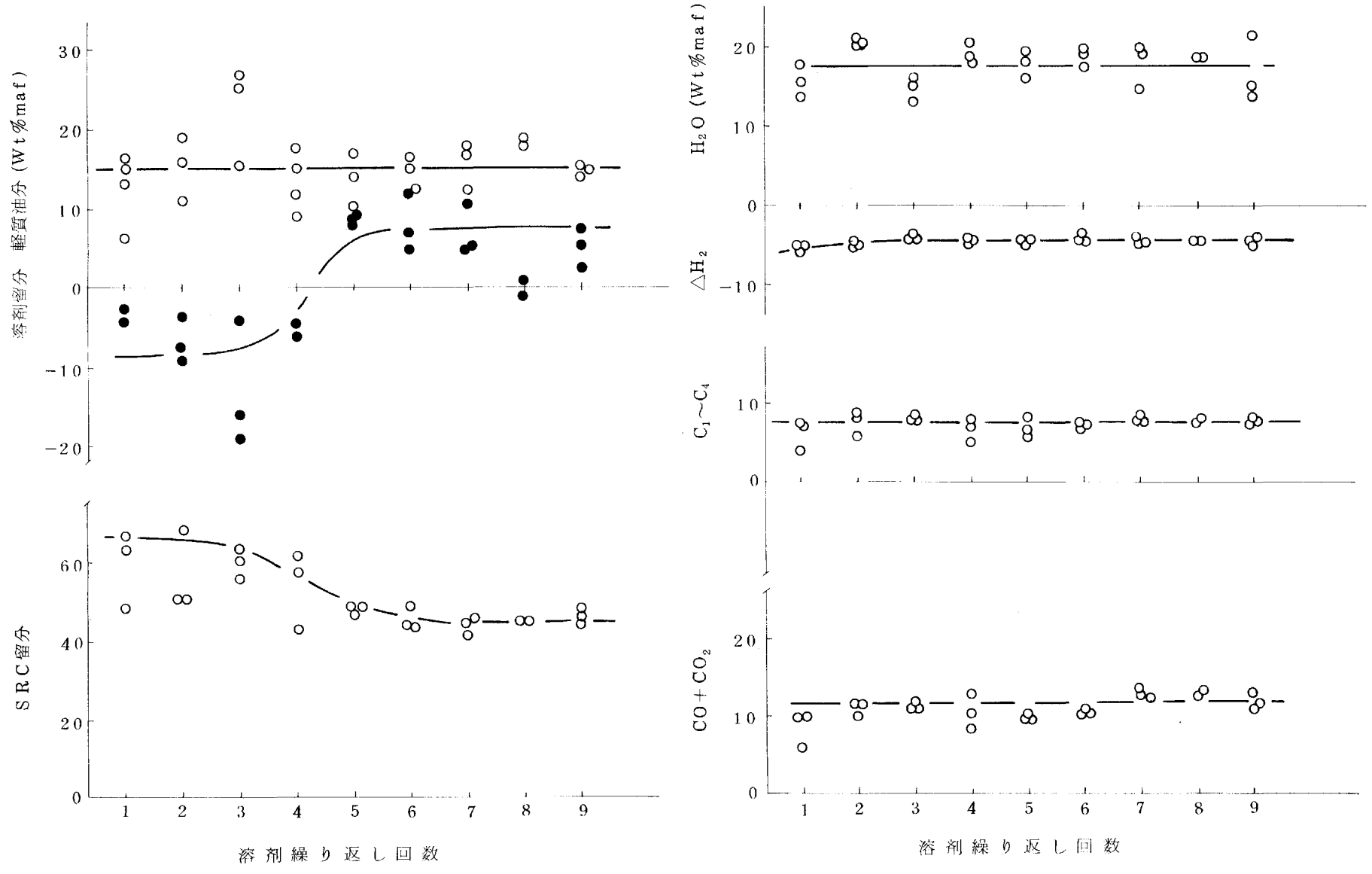

溶剤留分　軽質油分（Wt%maf）
SRC留分
溶剤繰り返し回数
H_2O（Wt%maf）
$\triangle H_2$
$C_1 \sim C_4$
$CO+CO_2$
溶剤繰り返し回数

図1－4　生成物収率

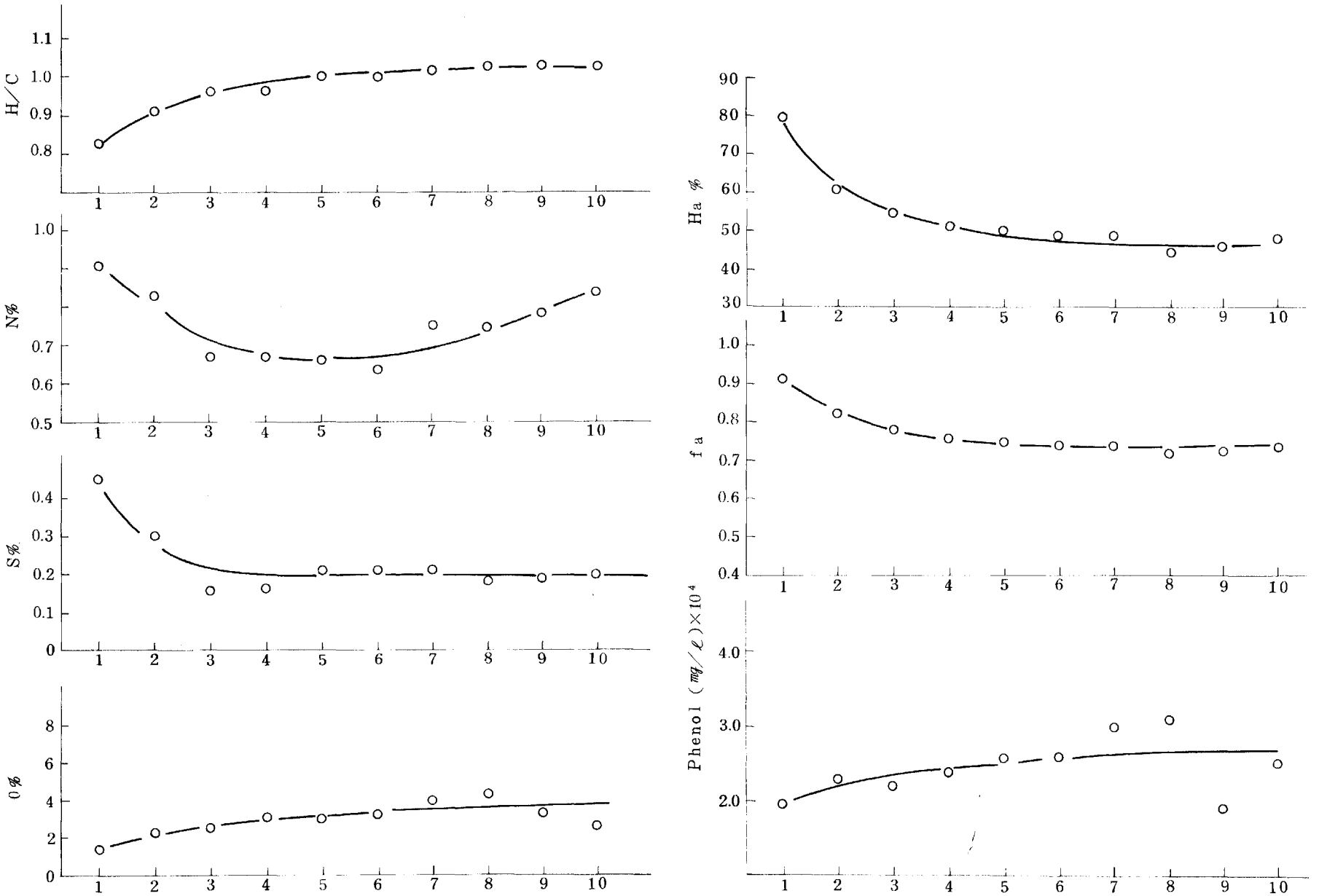


図1—5　溶剤の性状

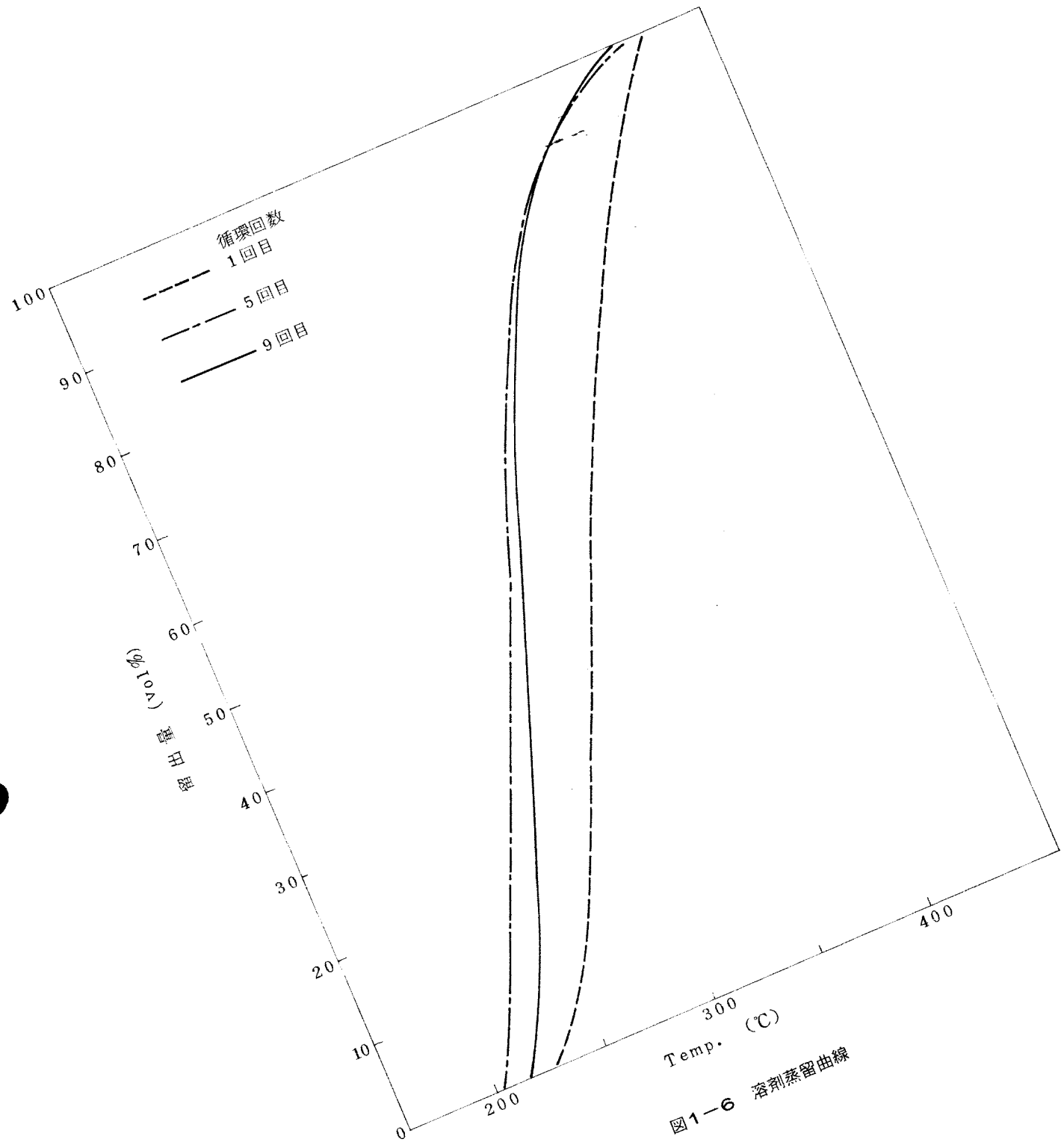

循環回数
1回目
5回目
9回目
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
留出量 (Vol%)
200
300
400
Temp. (℃)

図1－6 溶剤蒸留曲線

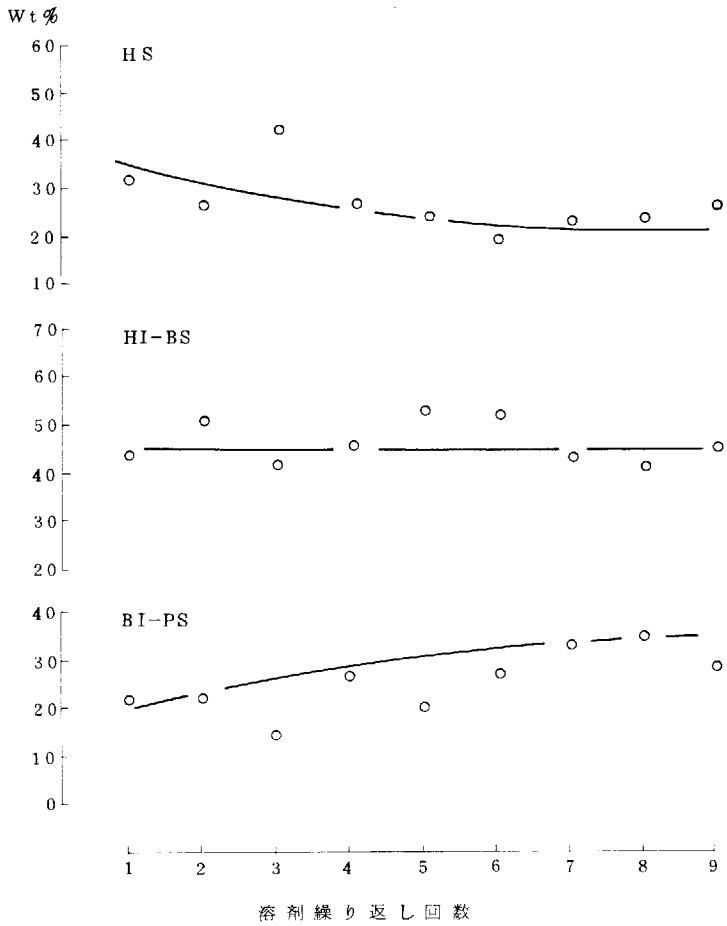


図1－7　SRCの溶剤分別結果

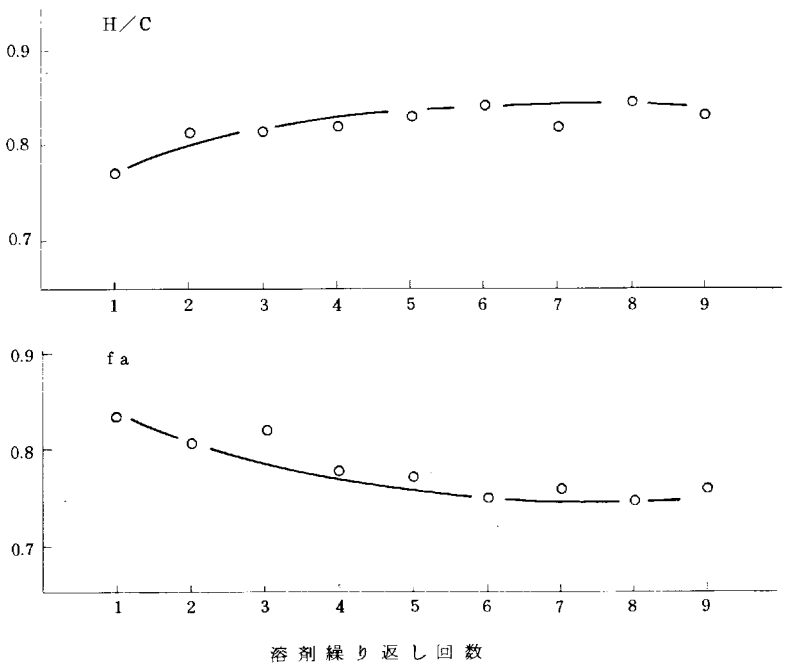


図1－8　SRCの構造指数

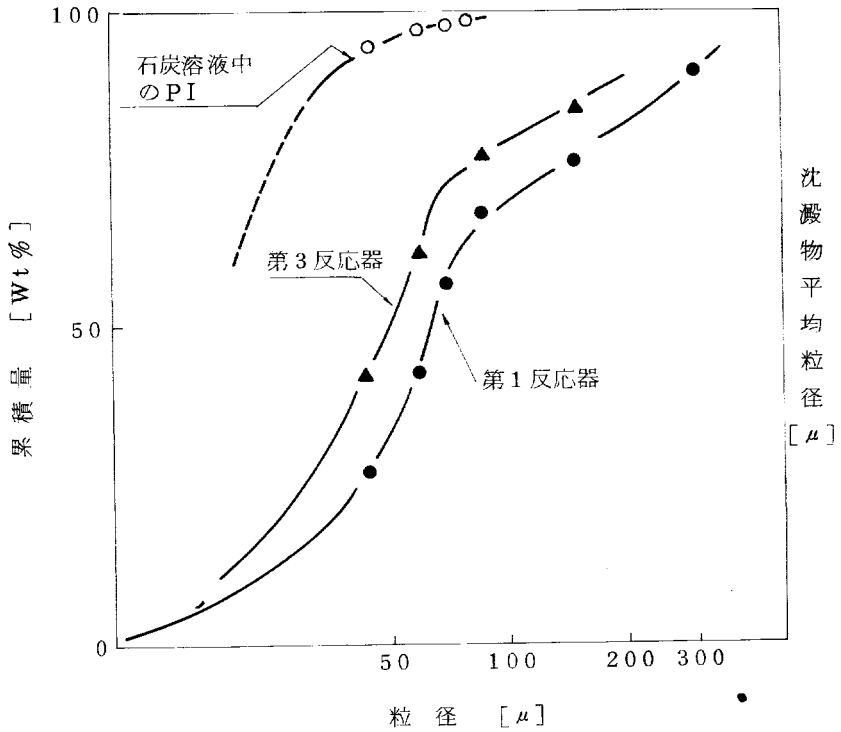


図1—9 固形物の粒度分布

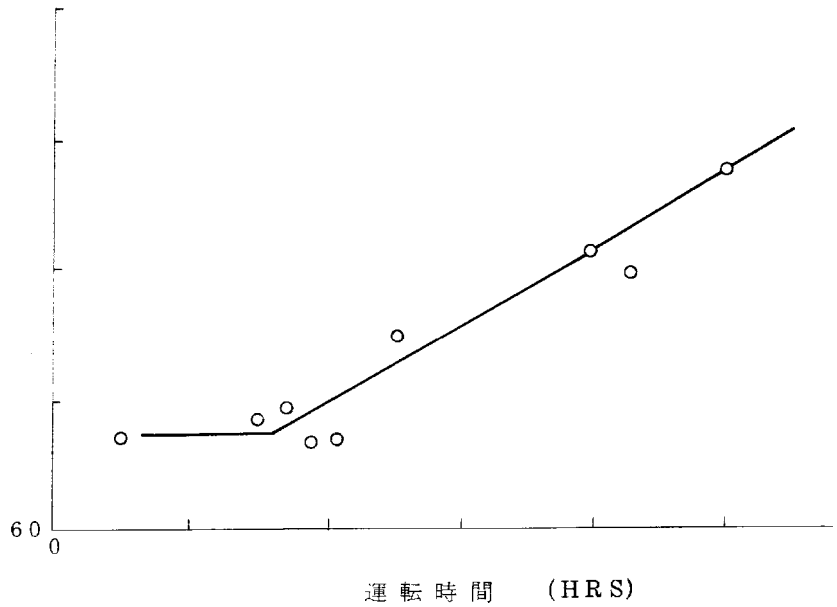


図1—10 固形物平均粒径の変化

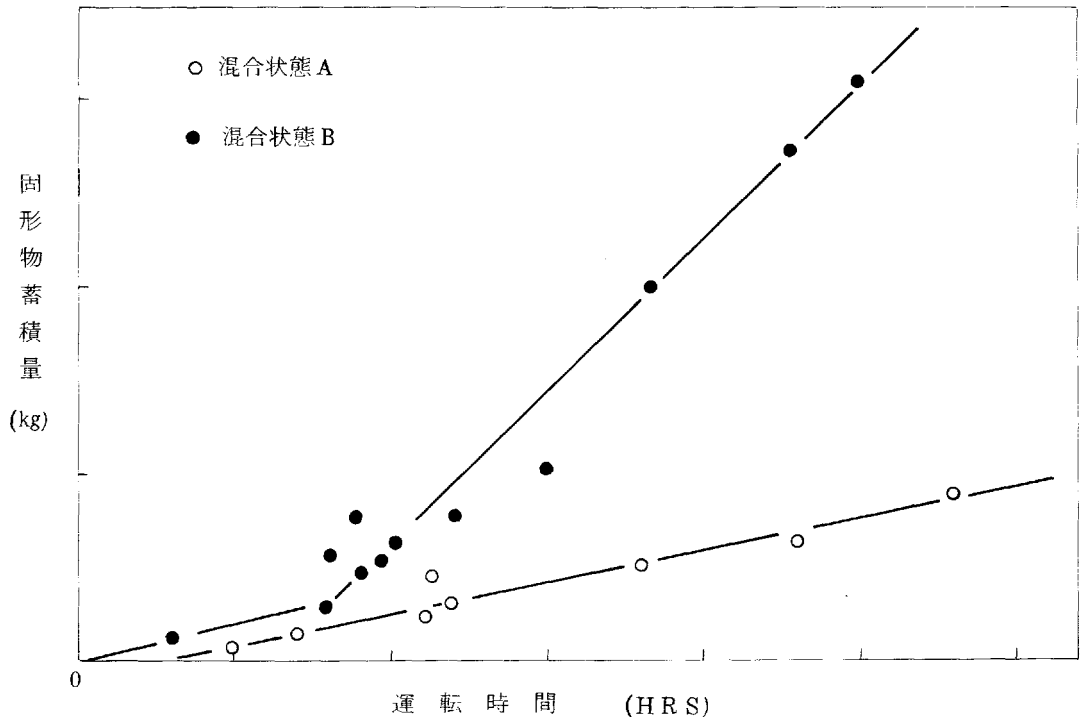
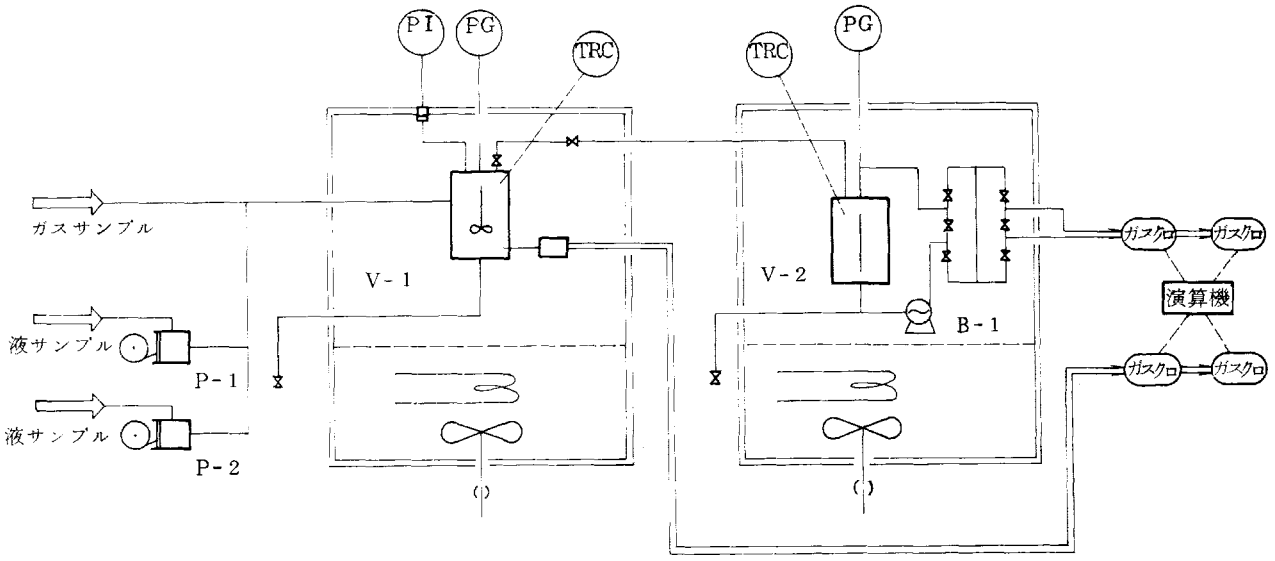


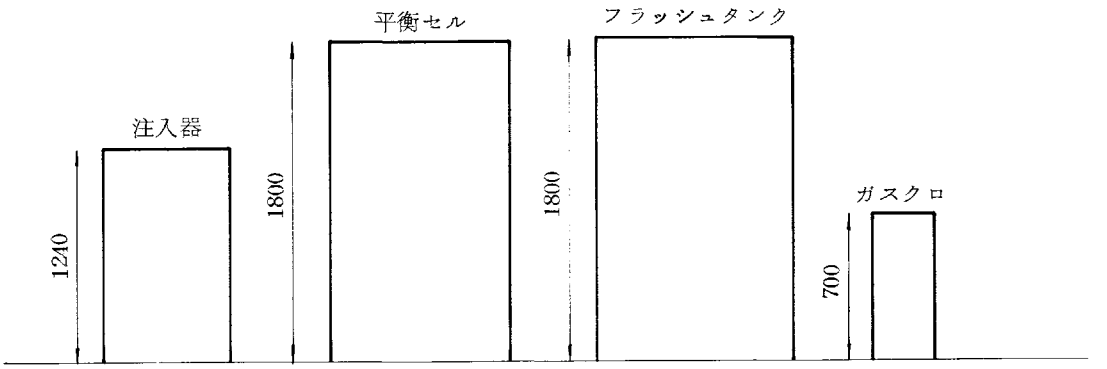
図1－13　反応器内固形物の蓄積量の変化



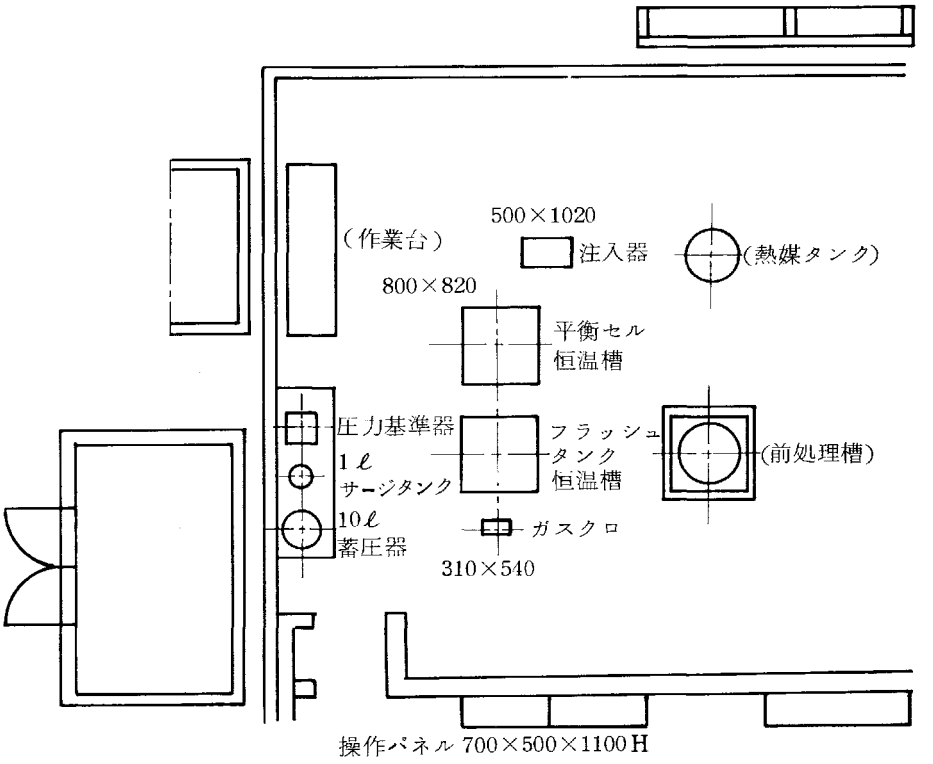
P-1　液サンプル注入器　　V-1　平衡セル　　V-2　フラッシュタンク　　B-1　循環器

P-2　液サンプル注入器

図1－14　高温高圧気液平衡測定装置概略フローシート



立　面　図



配　置　図

( )は他設備

図1－15　高温高圧気液平衡測定装置組立図

2．脱灰技術に係る研究

(1) 脱灰試験

イ．実験装置と原料

テストに使用した連続装置のフローシートを図２－１に、回分装置の概要を図２－２に示す。

実験に使用した原料はＳＲＣ、溶剤である。ＳＲＣは１次水添のＰＤＵ装置で製造されたものであり、溶剤は市販品（ベンゼン、トルエンなど）および１次水添ＰＤＵで製造された軽質油分である。

ロ．実験方法

(i) 原料の調整と装置

１次水添のＰＤＵで製造されたＳＲＣの中で製造条件が同じものを６０メッシュ以下に粉砕して１つのロットとする。

溶剤は、市販品の場合は特に精製しないが、１次水添系軽質油を用いる場合は沸点調整を行なう。

連続装置：粉砕ＳＲＣと溶剤を所定の割合で溶解槽に投入し、加温状態で溶解する。

回分装置：粉砕ＳＲＣと溶剤を所定の割合で沈降槽に投入する。

(ii) 実　　験

回分装置：沈降槽に原料を投入後所定の温度まで昇温する。その後昇圧し、所定の圧力に達すればその圧力を維持する。所定の温度・圧力の下で攪拌をつづけ、所定の時間維持する。所定の時間経過すれば攪拌を停止し、所定の時間放置する。

所定の時間放置後、清澄液部を所定の抜出し比で受器に、沈降槽内の内圧を利用して移送する。清澄液を受器に移送後、降圧、降温し常温になると沈降槽を解体し、残留物を取り出す。

連続装置：系内を N_2 ガスで置換し、系内を所定の圧まで昇圧して気密テストを実施する。加圧下で洗浄用溶剤を流通させて加温する。所定の温度まで昇温後、その溶剤をＳＲＣ溶剤に切り替えて実験を開始する。

実験終了後、ＳＲＣ溶液を洗浄用溶剤に切り替えて、降圧しながら降温する（系内の洗浄作業を兼ねる）。系内が常圧、常温になり、洗浄が充分になされたと判断されれば装置を停止する。必要に応じて解体し、内部の状況を点検する。

ハ．実験内容

(i) 回分装置：溶剤種、原料ＳＲＣ種（１次水添反応において水素消費量が異なるＳＲＣ）、

沈降温度の影響を確認するためのテストを実施した。実施したテストの条件を表２－１に示す。

溶剤種としては、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ｎ－ヘキサン、ｍ－クレゾールの単一化合物又はこれらの混合物および１次水添の実験で製造された軽質油分を使用した。

溶剤として使用した化合物の物性値を表２－２に示す。

１次水添の実験で製造された軽質油の蒸留曲線、元素分析の結果及び各沸点留分の芳香族性指数、ｆａ値をそれぞれ図２－3, 4, 5に示す。

(ii) 連続装置：連続実験装置の実験目的は操作性の確認と沈降速度などエンジニアリングに関与する定量的データの採取である。

溶剤は、回分装置のテスト結果に基づいて、市販されているトルエンを用いた。１次水添又は２次水添系で生成した軽質油分を脱灰溶剤として選定するに際して、予め定性的傾向を回分装置で把握後、連続装置で確認することとした。

実施したテスト条件を表２－３に示す。

回分および連続装置の実験で使用したＳＲＣの製造条件および性状を表２－4, 5に示す。

(iii) 分　　析：実施した分析は次の通りであり、各分析法については表２－６にまとめて示す。

原料ＳＲＣ：元素分析、溶剤分別、灰分分析、Fe分析

溶剤軽質油：蒸留曲線、元素分析、ＮＭＲ

清澄液（上部抜出液）：単蒸留で沸点が450℃以下のものに分留した後
450℃以上留分（ＳＲＣ）は溶剤分別、灰分分析
450℃以下留分（溶剤相当）は蒸留曲線。

溶剤分別によって得られる成分のうちピリジン可溶分をＰＳ、ピリジン不溶分をＰＩ、ベンゼン可溶分をＢＳ、ベンゼン不溶分をＢＩ、同様ヘキサン可溶分および不溶分をそれぞれＨＳ、ＨＩ と表記する。

ニ．実験結果

(i) 物質収支

回分装置：流入側＝沈降槽投入液量（実測値）

流出側＝$P_1 + P_2$

P_1 ：受器への清澄液抜出量（実測値）

P_2 ：沈降槽への残存量（実測値）

連続装置：流入側＝溶解槽への投入量（実測値）

流出側＝$P_1 + P_2 + P_3$

P_1　：清澄液受器よりの抜出量（実測値）

P_2　：懸濁液受器よりの抜出量（実測値）

P_3　：系内残存量

物質収支の算出結果を表２－７（回分実験）、表２－８（連続実験）に示す。

(ii)　精ＳＲＣ中の灰分

清澄液を単蒸留して得られた沸点450℃以上留分（ＳＲＣ）中に含まれる灰分量に影響を与える因子について整理した。

図２－　６　溶剤種の影響

図２－　７　１次水添で得られた軽質油分の影響

図２－　８　温度の影響

図２－　９　抜出比の影響

図２－10　ＳＲＣ濃度の影響

図２－11　ＳＲＣ種の影響

図２－12　静置時間の影響

(iii)　回収率および溶剤性状

溶剤およびＰＳ分、ＳＲＣの清澄液側への回収率をそれぞれ図２－１３、１４、１５に示す。

原料溶剤と清澄液側回収溶剤中の結合形態別水素原子の分布を図２－16に示す。

(iv)　連続装置での結果など

沈降速度が精ＳＲＣ中の灰分量に与える影響を図２－１７に示す。

また、溶剤の粘度測定結果を図２－１８に示す。

ホ．考　　察

(i)　物質収支

回分実験、連続実験ともに良好な結果が得られている。

回分実験は、容器・配管内壁への付着量の影響を避けることはできない。取扱い流体が粘着性のある流体であるが故に、その影響は強くあらわれる。このことを考慮すると満足し得る結果が得られたと判断できる。

連続実験は操作性の影響を強く受け、良好に操作できた実験においては満足し得る結果が得られている。

操作のむずかしい箇所は、スラリーフィードポンプ、予熱器周辺、沈降槽下部であり、各々操作性を改善すべく次年度業務に計画している。

スラリーフィードポンプはスラリー流体のハンドリングに固有な問題であり、小規模装置に不可避の欠点であるが、循環ラインを設けて吸入側の流速を高めることが必要である。予熱器は炉温を高くすると水素不在のため縮重合反応が起こり、管内を閉塞させる。この現象は高温実験に多く経験した。従って、炉温と被加熱流体の温度差を小さくできるように伝熱面積を大きくする必要がある。沈降槽下部は保温し、水平部分を少くするように改造する必要がある。

上述のような装置上の問題があるため、実験中に洗浄などを行なうと入側の量が不明確となり、物質収支が算出できなかった実験があった。

(ii) 精ＳＲＣ中の灰分

清澄液中に含まれる精ＳＲＣ中の灰分量の測定は、試料のサンプリング、分析法などの誤差の影響を強く受ける。精ＳＲＣ中の灰分量は、溶剤種、静置時間（沈降速度に対応）、ＳＲＣ種の影響を強く受けるが、温度、抜出比、ＳＲＣ濃度などの影響は今回の実験範囲では余りない。

溶剤種としては、溶解度パラメータで整理した場合、この値の小さい溶剤ほど、精ＳＲＣ中の灰分量が少なく、脱灰溶剤として好ましい傾向を示している。１次水添系で製造される軽質油分は、低い沸点留分と顕著な差異はなく、トルエン程度の能力を有していると判断できる（図２－７）。

温度が高くなると溶剤の粘度が低下することから考えて、高温になるに従い固体粒子の沈降速度が早くなる。このことは回分実験の結果には表われていない（図２－８）が、連続装置での結果には現われている（図２－７）。これは後述するように、装置特性の影響によるもので、回分実験においては把握しにくいパラメーターであると考えられる。連続装置でトルエンを用いた高温実験により、１０００ppm　程度まで脱灰が可能であることが判明した。

抜出比を大きくする（抜出管を沈降槽底部に近づけ、清澄側への抜出量を増す）と固形物の沈積表面を抜出流体が攪拌し沈降した固形物が清澄液側に混入する可能性が大となると考えられる。清澄液／懸濁液＝９／１のとき灰分含有量が増加している（図９－２）のはこの傾向があらわれているとみられる。

脱灰特性は原料ＳＲＣ種によって異なるが、その差異はＳＲＣの溶剤分別結果（表２－３、４）では説明できない。このことはベンゼン、ヘキサンなどに同じように抽出されるものでも、その物質の性状が異なっており、その差異は１次水添反応での水添分解され方に由来していると考えられる。

(iii) ＳＲＣ中の成分の挙動

前述のように、ＳＲＣの性状が脱灰特性に影響を与えており、しかもベンゼン、ヘキ

サンなどの抽出物に基づき、特性を類別することはむずかしい。ＳＲＣ組成のＢＩ－ＰＳ（ベンゼン不溶でピリジン可溶分）は溶解度パラメーターの大きい溶剤を用いると清澄液側に回収することは可能であるが、精ＳＲＣ中の含灰量は多い。他方、溶解度パラメーターの小さい溶剤は清澄液の灰分含有量から見れば好ましい溶剤であるが、ＨＩ－ＢＳ、ＢＩ－ＰＳ　成分を懸濁液側に含む（溶解しない）傾向があるので、ＳＲＣ中の有効成分の回収という面から見れば好ましい溶剤ではない。

(iv)　回収率および溶剤性状

沈降槽の槽内濃度が上下方向に均一であるとすれば、抜出比に応じた割合で回収される。トルエンおよび１次水添系で製造される軽質油は、物質収支の誤差を考慮すれば、理論通り回収されており、溶剤として適切なものであると判断できる（図２－１３）。

ＳＲＣのＰＳ成分も理論値に近い値で回収されており、沈降槽内での上下方向の濃度分布はほとんどないと推定できる（溶剤がトルエンの場合図２－１４）。ＳＲＣの回収率は、理論値の約８５％であり、これはＰＩ成分の影響（塔底の方が濃度が高い）があらわれていると考えられる。

溶剤（１次水添系の軽質油分）の性状は、プロトンＮＭＲによる分析結果（結合形態別水素原子の分布）を見る限り、脱灰操作による熱的履歴を受ける前後で変化していない（図２－１６）。従って、１次水添系の軽質油は脱灰溶剤として適切であるとみなせる。

(v)　連続装置での結果

回分実験の結果では脱灰特性（精ＳＲＣ中の灰分量）は静置時間の影響を受けている（図２－１２）。回分装置の沈降槽の上下方向の長さを静置時間で除して単位時間当りの沈降距離を算出した値を回分装置での沈降速度とするならば、この値は連続装置の沈降槽内の流体速度を沈降速度とした値と大幅に異なる。

回分装置で２５分間静置したときの精ＳＲＣ中の灰分量は連続装置での１５～１０ℓ/hの場合とほぼ等しい。これは連続装置と回分装置との差異、すなわち装置に固有の特質の差によるものと考えられる。このことは、温度因子の影響とともに、この種の技術分野では定常状態を取扱う連続操作の方が、非定常状態を取扱う回分沈降よりも解析が簡単であることを示している。

ヘ．今後の課題

１次水添反応で製造されるＳＲＣの性状（１次水添系の操作条件の影響を受ける）により、脱灰の操作特性が異なる。一方、２次水添反応に係る技術の研究開発の成果より、２次水添操作においても原料ＳＲＣ（脱灰されたＳＲＣ）の性状により、２次水添系の反応成績が異なる事が言われている。脱灰技術は、１次水添技術と２次水添技術をつなぐ機能

を有しており、単独の単位操作分野の成果だけで技術を一義的に評価できない。全体的な評価が必要である。従って、脱灰操作特性を基にして、1次水添系、2次水添系との組合せによる最適化を図ることが今後の最大の課題である。

清澄および沈降濃縮の技術分野の特性（連続沈降の計画に必要な情報はすべて回分沈降より得る）および液化系内での製造される溶剤は量的に制約があるため、現在、回分実験が中心となっているが、装置特性を考慮すると連続操作での確認が必要であることも課題の一つである。

ト．ま　と　め

A．1次水添反応で製造される軽質油が脱灰用溶剤として使用し得ることが判明した。

B．清澄液中の灰分量を1000 ppm 程度（溶剤トルエン）まで除去し得る見通しを得た。

C．脱灰の操作特性は原料ＳＲＣ（含灰）の性状の影響を受けるので1次水添系、2次水添系の反応成績、操作特性を加味して、全体としての技術評価（最適化）を行なうのが今後の課題である。

(2) 沈降槽のシミュレーション試験

このシミュレーション試験は、効率的な沈降槽の構造の検討を目的とし、特に原水導入部について、その形状と沈降性能との関係を求めた。

イ. 試験装置

試験装置の概略フローを図－１９に、沈降槽の構造を図２－２０－１に示す。

ロ. 試験方法と試験条件

試験は水－砂系で行なった。砂粒子径は、脱灰工程での灰分の沈降速度を１ m/min 前後と想定し、この沈降速度に見合う粒径範囲のものとして 0.06～0.22 mm（密度 2700 kg/cm³）のものを用いた。ストークス式によって求めたこの粒子の沈降速度は 0.2～2.7 m/min である。

(i) 試験方法

原水槽内の砂粒子濃度を所定の濃度に調整したのち、原水ポンプにより沈降槽内に導入する。原水中の砂粒子（灰分）は、沈降槽内で水と分離され、スラッジとして排出される。分離した砂粒子は砂貯留槽にためておき、試験終了後これを原水槽へ戻す。原水は、沈降槽内で上向きの流れに変り、槽最上部から処理水として排出される。原水流量は処理水ラインの流量計で監視する。

沈降槽の入・出口からサンプル採取し、砂粒子濃度を測定する。

(ii) 試験条件

A. 砂　濃　度：0.4～0.6％（低濃度）、1.5～3（高濃度）

B. 温度、圧力：常温（７～34℃）、常圧

C. 液上昇流速：２3.6～４7.2 cm/min（1、２型槽）　１1.5～２3.0 cm/min（３型槽）

D. 沈降槽の種類：１～３型槽＝計１２種類

ハ. 試験結果

(i) 原水砂濃度が低い（0.4～0.6％）場合、沈降槽での液上昇流速（以下ＯＦＲとす）が比較的低いところ（ＯＦＲ＝２3.6 cm/min）では、原水導入方法の違いによる処理性能の違いが若干認められ、２型槽の方が処理水中の砂濃度の変動が大きく、また砂の除去率も約１％程低い値である（表－２－９）。

ＯＦＲの値が高くなるにつれて、沈降槽の原水導入部形状の違いによる処理性能の差が現われる。ＯＦＲ＝４7.2 cm/min　の時の結果は次のとおりである。

１型槽：原水導入管の先端を傘形に広げたことの効果は認められず、処理水質は原水管の口径の影響が大きく、ある程度原水管を太くして原水流入による槽内の液の乱れを小さくする必要がある。

２型槽：この場合は、原水管の口径よりも原水導入部の内筒長さの影響が大きく、内筒

長さが短い時の方が安定した処理水が得られる。また、内筒長さが同じ場合には原水管の口径を太くして原水の流入速度を小さくした方が処理性能が向上する傾向が見られた。

(ii) 原水の砂濃度が高濃度（1.5～3%）の場合について、1型槽3種類（1－1、1－2、1－5型）、2型槽2種類（2－2、2－6型）、および3型槽の比較試験を実施した。

ＯＦＲと処理水中の砂濃度の関係で比較すると、原水砂濃度が低い時と同じ傾向であるが、高濃度の場合には図２－２１に示すように、原水導入管の先端を傘形に広げることの効果が表われている。

２型槽の場合は低濃度試験時の結果と逆に原水導入管の口径が小さい２－６型槽の方が砂除去率が高く（９８～９９%）安定した処理水が得られた。

(iii) 高濃度試験時の１型槽と２型槽の処理性能の比較結果を表２－１０に示す。

ＯＦＲ＝２3.6cm/min の条件では、いずれの型式の槽もその処理水の砂濃度は200～600 ppm、砂の除去率９７～９９%であり、１型槽と２型槽では大きな相違はない。

高ＯＦＲ時（４7.2cm/min）は、表２－１０のように処理成績が大きく異なってくる。この原因としては、必ずしも沈降槽構造のみによるものではなく、水温の影響や沈降槽内に堆積する砂の影響も考えられる。

(iv) 傘型沈降槽（１および３型槽）でのＯＦＲと処理水砂濃度、砂の除去率の関係を図２－２２に示す。

ＯＦＲ３０cm/min 以上では、沈降槽形状の違いによる処理性能（処理水砂濃度、砂除去率）の差が大きいが、ＯＦＲが２3cm/min 以下になると、槽の形状による差はほとんどなくなってくる。沈降槽の液上昇流速が低いところでは、砂粒子の沈降分離は、原水導入部の形状に大きく左右されず、粒子の沈降速度と液の上昇流速によって決定する。

(v) 原水中の砂粒子は、試験期間中において粒子の機械的摩耗や小粒径粒子の流出などによる粒径分布の変化は認められなかった。

表一覧

表２－　１　脱灰実験一覧（回分実験）……
表２－　２　脱灰溶剤物性値……
表２－　３　脱灰実験一覧（連続実験）……
表２－　４　ＳＲＣの製造条件、分析結果（回分実験）……
表２－　５　ＳＲＣの製造条件、分析結果（連続実験）……
表２－　６　各分析法……
表２－　７　物質収支（回分実験）……
表２－　８　物質収支（連続実験）……
表２－　９　１型槽と２型槽の比較……
表２－１０　１型槽と２型槽の比較……

表2－1　脱灰実験一覧（回分実験）

RUN－No	実験条件						
	静置温度	圧力（静置　）	静置時間	抜出比	SRC/溶剤	溶剤種	SRC種
	℃	kg/cm²	min	上/下			
DA－504	230	52	5	76.9/23.1	1/4	ベンゼン	PP12－3
505	230	50	5	79.1/20.9	〃	〃	〃
508	228	34	1	71.1/28.9	〃	トルエン	〃
509	290	37	1	71.6/28.4	〃	〃	〃
510	310	40	1	73.1/26.9	〃	〃	〃
513	290	40	1	70.9/29.1	〃	〃	5－1S（⊿H：6%）
514	260	30	1	68.4/31.4	〃	シクロヘキサン	PP12－3
515	200	29	1	66.6/33.4	〃	n－ヘキサン	〃
518	392	45	1	72.7/26.3	〃	m－クレゾール	〃
519	310	50	1	72.3/27.7	〃	トルエン＋m－クレゾール	〃
520	290	43	1	71.7/28.3	〃	トルエン	5－5S（⊿H_2：3.5%）
521	291	43	1	70.7/29.3	〃	〃	6－2S－2（⊿H_2：4.7%）
522	190	31	1	69.0/31.0	〃	〃	PP12－3
524	286	51	1	90.1/ 9.9	〃	〃	〃
525	290	43	1	79.3/20.7	〃	〃	〃
526	290	44	30	72.6/27.4	〃	〃	〃
527	290	45	30	71.0/29.0	〃	〃	5－5S（⊿H_2：3.5%）
529	292	43	1	73.2/26.8	2/5	〃	PP12－3
530	292	60	1	72.2/27.8	1/4	〃	〃
533A	292	43	5	74.0/26.0	〃	〃	〃
533B	294	40	15	74.4/25.6	〃	〃	〃
533C	296	41	25	73.2/26.8	〃	〃	〃
534	292	44	1	74.5/25.5	〃	〃	〃
537	238	41	1	72.0/28.0	〃	〃	〃
538	296	40	25	75.7/24.3	〃	ナフサ分画B 120℃以下	FA6－1
539	296	40	25	72.5/27.5	〃	ナフサ分画A 210～240	〃
540	333	45	25	72.1/27.9	〃	ナフサ分画A 150～180℃	〃
541	220	40	1	70.3/29.7	〃	トルエン	PP12－3
542	368	40	25	73.6/26.4	〃	原ナフサ FA6－1	FA6－1
543	282	40	25	73.9/26.1	2/5	ナフサ分画B 120℃以下	〃
544	315	40	25	74.3/25.7	1/4	ナフサ分画A 120～150	〃
545	292	41	25	71.9/28.1	2/5	トルエン	〃
551	297	40	25	72.6/27.4	1/4	〃	FA7－1
553	288	40	25	71.6/28.4	〃	〃	FA9－1
554	291	40	25	71.2/28.8	〃	〃	〃

表2－2　脱灰溶剤物性値

	名　　称	分子量	融点 ℃	沸点 ℃	K値	溶解パラメーター δ（沸点から計算）	臨界値 温度（tc）	臨界値 圧力（pc）	比重	粘度 cp	誘電率
1	ベンゼン	78.1	5.53	80.1	7.8	9.2	288.9℃	48.3 stm	0.8737 25℃	0.601 25℃	2.283 (20℃)
2	トルエン	92.1	−94.77	110.63	10.21	8.9	320	40	0.8623 25℃	0.5866 20℃	2.24 20℃
3	シクロヘキサン	84.16	6.541	80.7	11.04	8.1	280.4	40.2	0.7785 20℃	0.898 25℃	2.052 20℃
4	n－ヘキサン	86.18	95.3	68.7	12.9	7.3	234.1	29.9	0.659 20℃	0.307 25℃	1.890 20℃
5	m－クレゾール	108.13	11.95	202.7	9.00	10.5	426	47.4	1.0344 20℃	16.9 cp 20℃	11.8 25℃

表2－3　脱灰実験一覧（連続実験）

RUN－NO	運転条件						
	温度	圧力	流出	抜出比	SRC/溶剤	溶剤種	SRC種
	℃	kg/cm²	ℓ/h	上/下			
DA－4′	230	54	24.6	86/14	1/4	トルエン	FAシリース混合
5	270	53	12.3	85/15	〃	〃	〃
8′	290	53	12.2	85/15	〃	〃	〃
10	230	53	11.8	91/ 9	〃	〃	〃
11－2	230	53	5.0	67/33	〃	〃	〃
12	290	52	18.7	84/16	〃	〃	FA 7－1
16	230	55	12	85/15	1/19	〃	FA 9－1
17	〃	〃	〃	85/15	1/9	〃	〃
18	〃	〃	〃	85/15	1/4	〃	〃
19	〃	〃	〃	85/15	1/9	〃	〃

表2－4　原料SRCの製造条件・分析結果（回分実験）

		PP12－3	5－5S	6－2S－2	5－1S	FA6－1	FA7－1	FA9－1
水添反応条件	温度　℃	430	430	470	470	460		
	圧力　kg/cm²	150	200	250	200	250		
	反応時間　h	0.9	1.0	1.5	1.0	1.0		
溶剤別結果	HS	15.9	10.6	15.7	22.6	33.8	23.0	11.5
	BS・HI	38.6	37.2	37.8	36.6	30.4	13.8	25.6
	PS・BI	38.3	31.6	16.2	14.8	20.4	37.4	40.8
	PI	7.2	20.7	30.3	26.1	15.4	25.8	22.1
灰分分析	灰分	6.8	20.0	25.7	19.7	14.0	22.4	21.2
元素分析	C	80.1				74.9	69.7	70.8
	H	5.5				5.2	4.5	4.9
	N	1.20				0.92	0.91	0.96
	S	1.14				3.53	4.92	5.54

表2－5　SRCの製造条件・分析結果（連続実験）

原料＼RUN・NO		DA4'	5	8'	10	11－2	12	16	17	19
原料	SRC	FAシリーズ混合品						FA9－1		
水添反応条件	温度 ℃	460								
	圧力 kg/cm²	250								
	反応時間 h	1.0								
SRC分析結果	HS		27.6	30.2					11.5	
	BS・HI		34.9	38.0					25.6	
	PS・BI		23.6	22.5					40.8	
	PI		13.0	9.8					22.1	
	灰分 %	13.7	11.9	8.8	13.5		12.9		21.2	

表2－6　各分析法

分析法	概要
元素分析	
C，H，N	ヘリウム＋酸素気流中で900℃加熱し、それぞれ（O，H_2O，NO＋NO_2とし、ガスクロで検出する。
S	酸化してSO_2，SO_3とし、H_2O_3に吸収させてNaOHで滴定
Ash	試料を815℃の温度で2時間焼成し、残重量を測定する。
Fe	原子吸光
溶剤分別	
HS	n－ヘキサンで抽出した後、溶媒を除いて重量測定
HI	n－ヘキサンで抽出した後、抽出残を沪別して重量測定
BI	ベンゼンで　〃　〃　〃　〃
PI	ピリジンで　〃　〃　〃　〃

表2－7　物質収支（回分実験）

RUN－NO	沈降槽仕込量〔kg〕	清澄液抜出量〔kg〕	沈降槽残量〔kg〕	OuT/iN
DA－504	4.00	2.73	0.82	88.9
505	4.00	2.55	0.67	80.5
508	4.00	2.73	1.11	96.0
509	4.00	2.71	1.08	94.6
510	4.00	2.77	1.02	94.7
513	4.00	2.73	1.12	96.1
514	3.63	2.33	1.06	93.6
515	3.13	1.97	0.98	94.4
516	3.81	2.42	1.16	93.8
517	3.76	2.29	1.05	88.6
518	4.00	2.87	1.02	97.2
519	4.00	2.80	1.07	96.7
520	4.00	2.70	1.07	94.1
521	4.00	2.70	1.12	95.3
522	4.00	2.59	1.16	93.8
524	4.00	3.38	0.37	93.8
525	4.00	2.99	0.78	94.3
526	4.00	2.73	1.03	94.0
527	4.00	2.69	1.10	94.8
529	4.00	2.78	1.02	95.1
530	4.00	2.75	1.06	95.3
533A	4.00	2.87	1.07	97.0
533B	4.00	2.90	1.00	97.6
533C	4.00	2.85	1.04	97.3
534	4.00	2.85	0.97	95.6
537	4.00	2.77	1.08	96.1
538	4.00	2.80	0.90	92.4
539	4.00	2.80	1.06	96.7
540	4.00	2.81	1.09	97.5
541	4.00	2.73	1.15	97.0
542	4.00	2.86	1.02	97.0
543	4.00	2.83	1.00	95.8
544	4.00	2.88	1.00	97.0
545	4.00	2.80	1.10	97.5
551	4.00	2.85	1.08	98.0
553	4.00	2.81	1.11	98.1
554	4.00	2.78	1.13	97.8

表2－8　物質収支（連続実験）

RUN－NO	溶解槽仕込量〔kg〕	流出側〔kg〕			OUT／IN
		清澄液受器	懸濁液受器	納残存	
DA－5	65.3	18.8	3.4	40.8	96.3
8′		18.3	3.3		
10		19.5	2.0		
12	54.4	26.3	5.1	19.7	94.1
16	45.8	20.4	5.3	20.1	99.9
17	48.3	28.0	7.6	12.5	99.4
19	48.3	33.7	7.2	6.6	98.3

表2－9　1型槽と2型槽の比較（OFR＝23.6 cm／min）

槽形状	水温 (℃)	原水砂濃度 (%)	処理水砂濃度 (ppm)	砂の除去率 (%)
1型槽	27.5～33.7	0.41～0.60	34～67	98.7～99.3
2型槽	27.1～37.9	0.00～0.59	61～150	97.4～98.3

表2－10　1型槽と2型槽の比較（OFR＝47.2 cm／min）

槽の形状	処理水砂濃度 (ppm)	砂の除去率 (%)	水温 (℃)
1型槽	1,300～1,900	90～94	18～21
2型槽	300～700	96～99	24～25

図一覧

図２－　１　脱灰小型連続テスト装置フローシート ……
図２－　２　回分装置の概要 ……
図２－　３　一次水添軽質油の蒸留曲線 ……
図２－　４　軽質油各沸点留分の組成・物性 ……
図２－　５　軽質油各沸点留分のｆａ値及び^{1}H−NMR分析結果 ……
図２－　６　溶剤種の影響 ……
図２－　７　一次水添で得られた軽質油分の影響 ……
図２－　８　温度の影響 ……
図２－　９　抜出比の影響 ……
図２－１０　ＳＲＣ濃度の影響 ……
図２－１１　ＳＲＣ種の影響 ……
図２－１２　静置時間の影響 ……
図２－１３　溶剤回収率 ……
図２－１４　ＰＳ回収率 ……
図２－１５　ＳＲＣ回収率 ……
図２－１６　溶剤性状の変化 ……
図２－１７　精ＳＲＣ中の灰分量に与える沈降速度および温度の影響 ……
図２－１８　溶剤の粘度 ……
図２－１９　脱灰沈降槽シミュレーションテスト設備 ……
図２－２０－１,２,３　沈降槽の原水導入部形状 ……
図２－２１　ＯＦＲと処理水砂濃度 ……

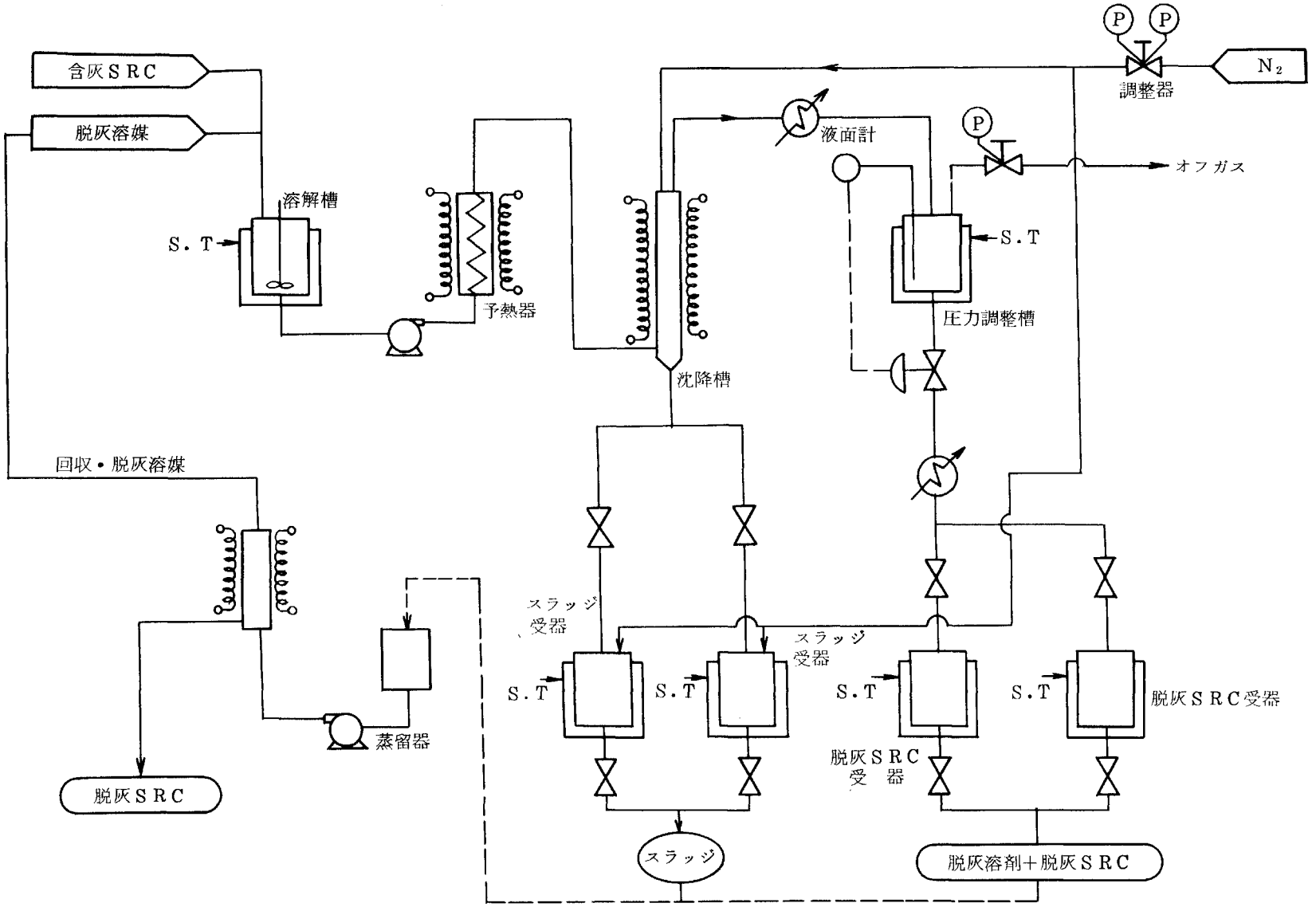


図２－１　脱灰小型連続テスト装置フローシート

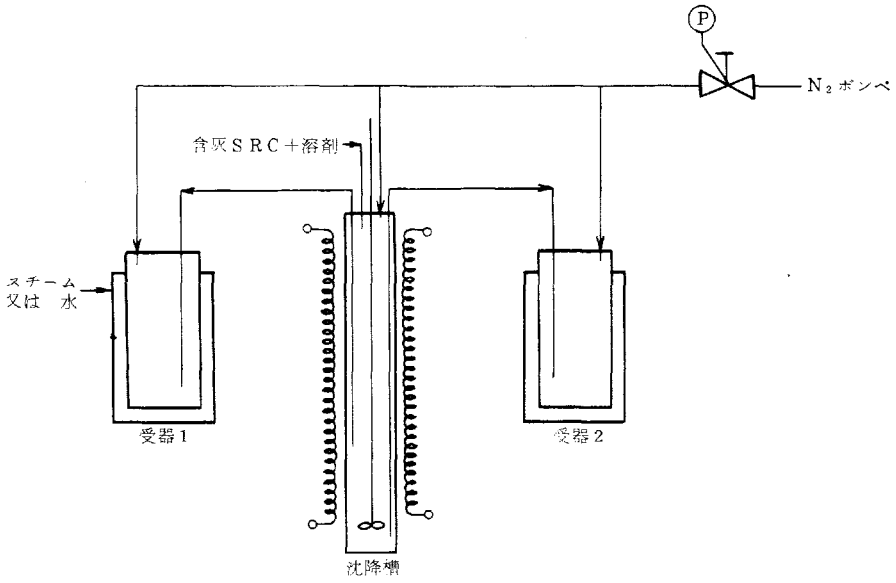


図2－2　回分装置の概要

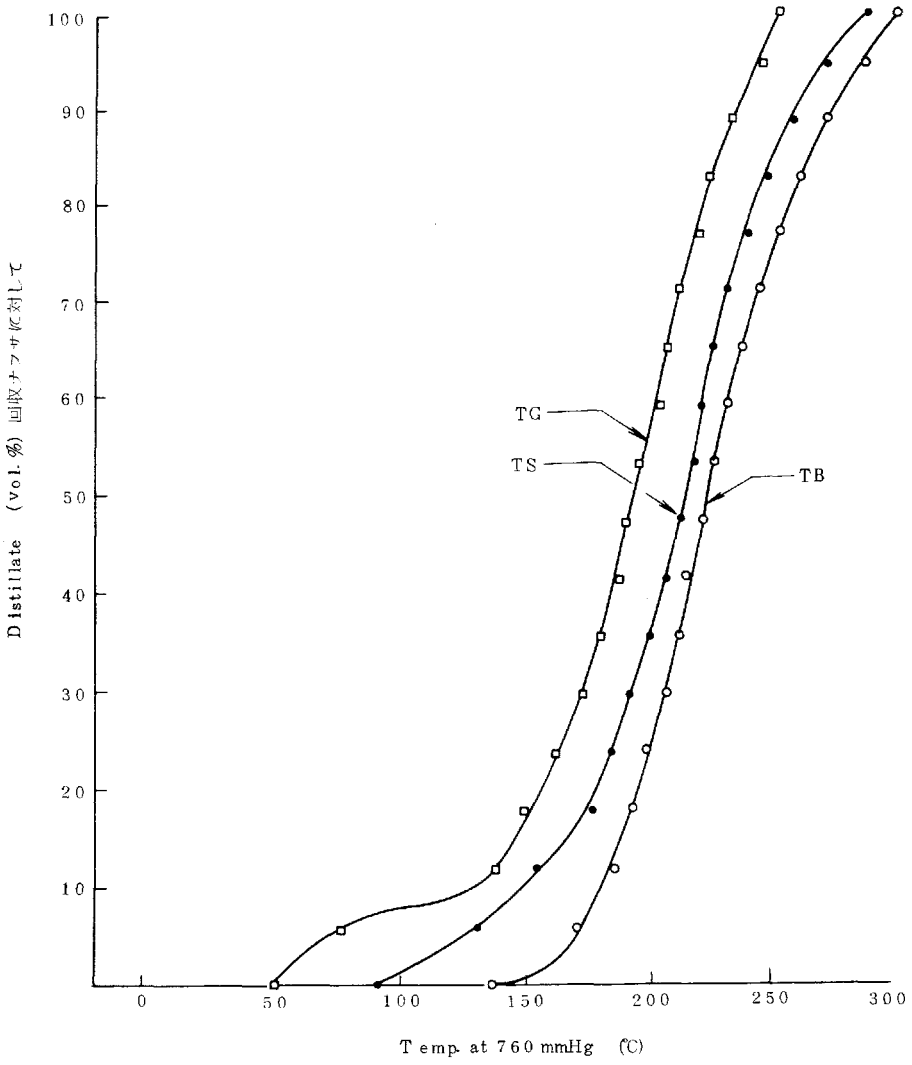


図2－3　一次水添軽質油の蒸留曲線

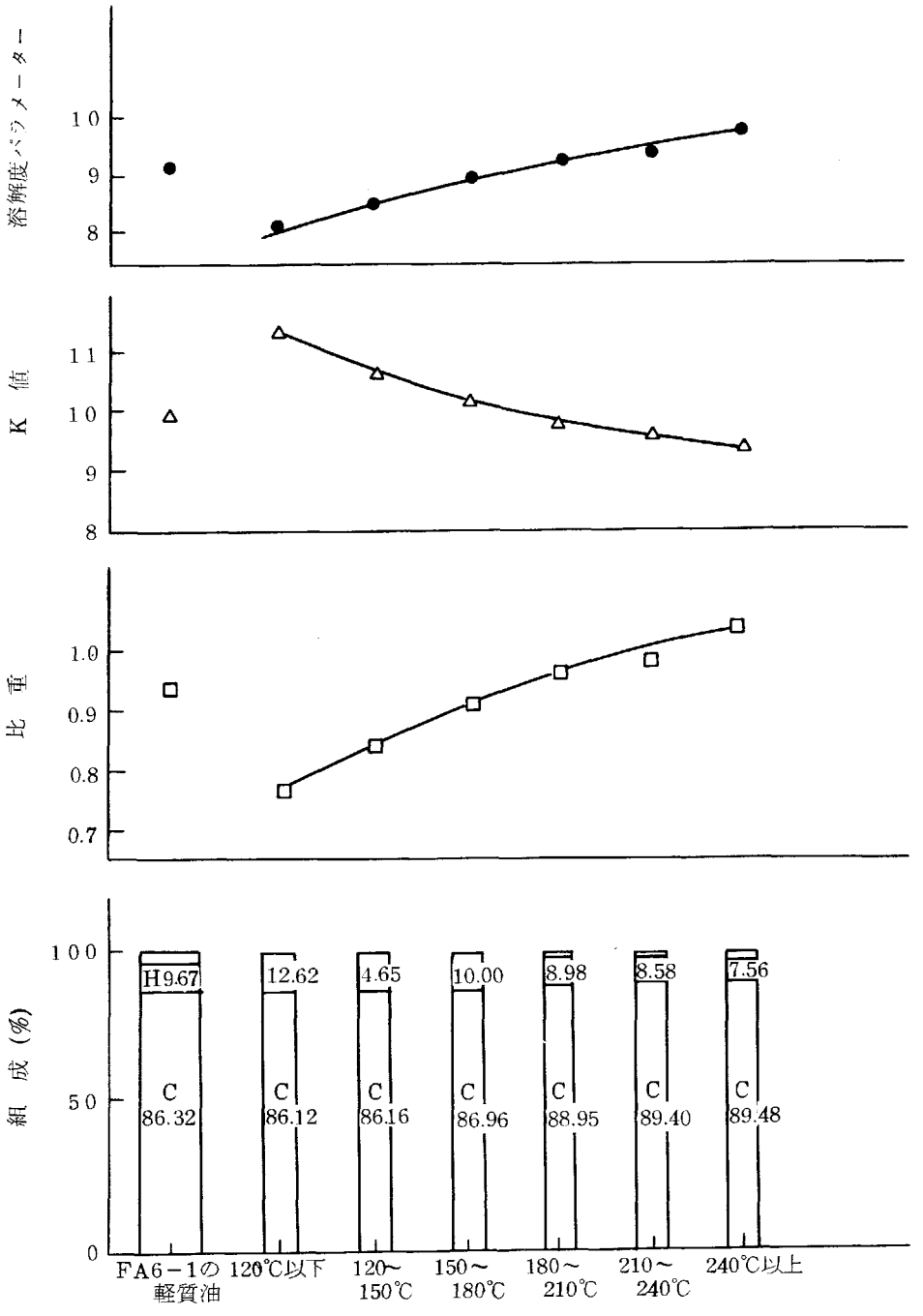


図2−4　軽質油各沸点留分の組成、物性

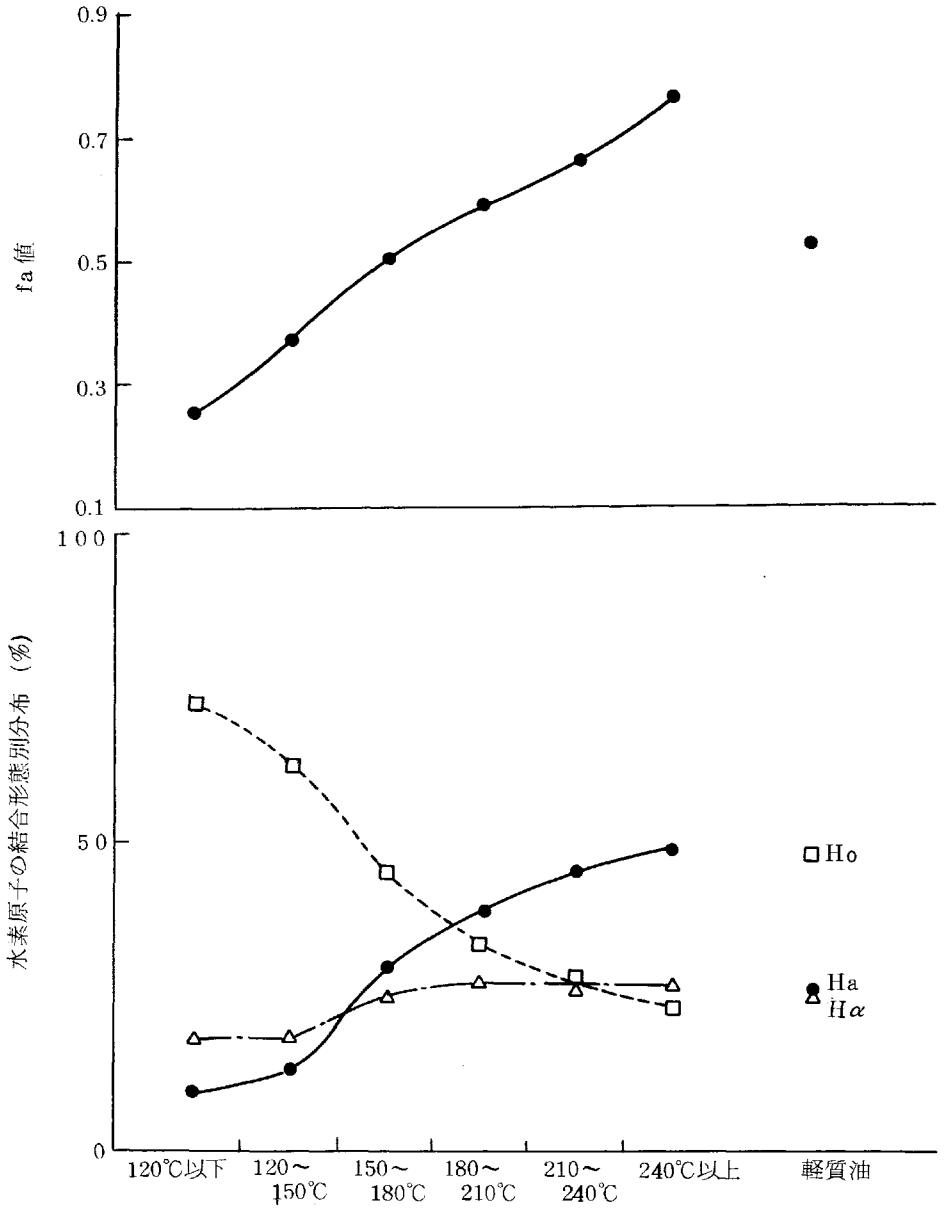


図2－5　軽質油各沸点留分のfa値及びH-NMR分析結果

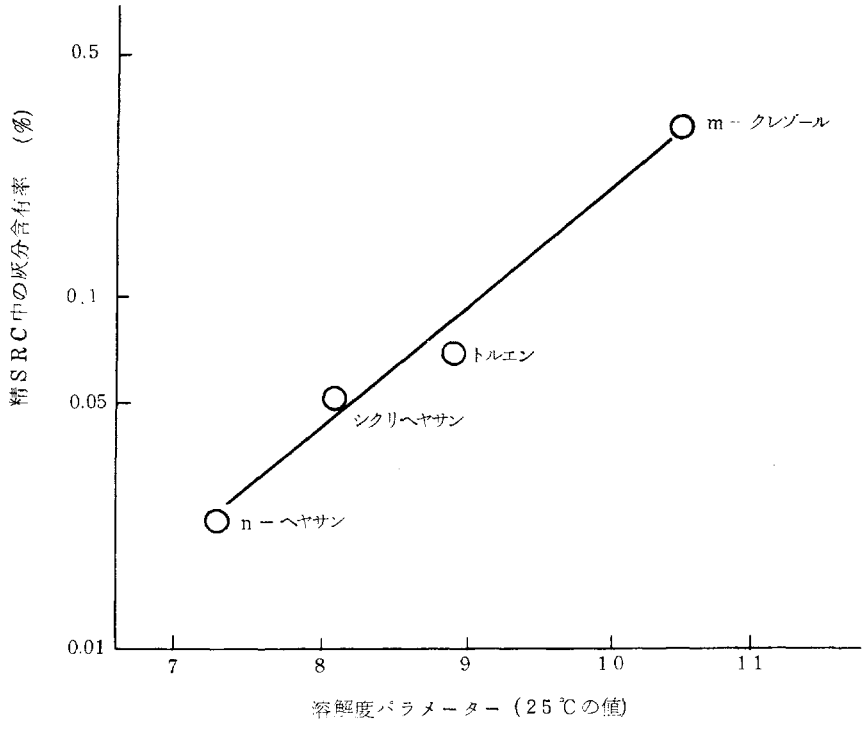


図２－６　溶剤種の影響

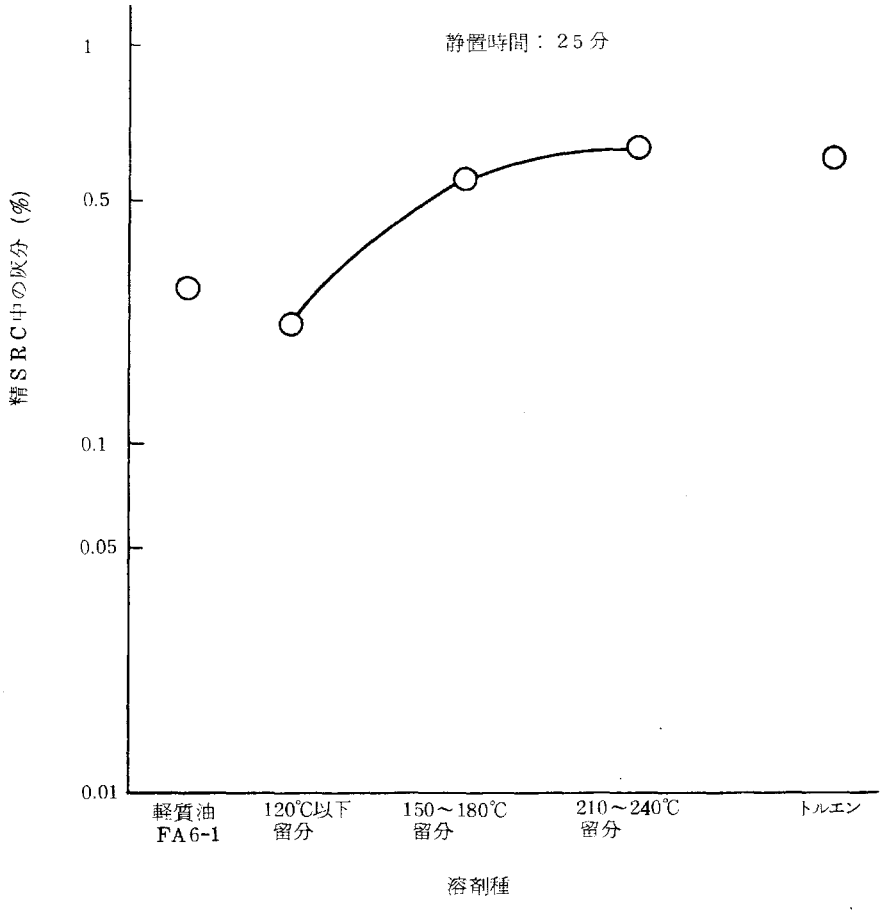


図２－７　一次水添で得られた軽質油分の影響

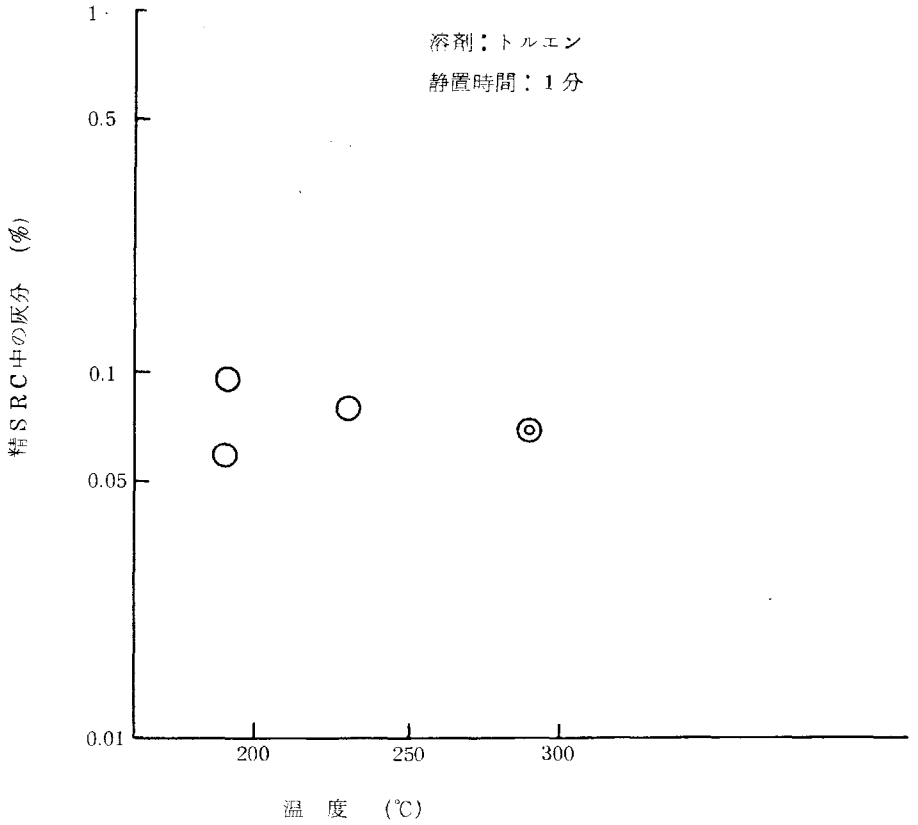


図2－8 温度の影響

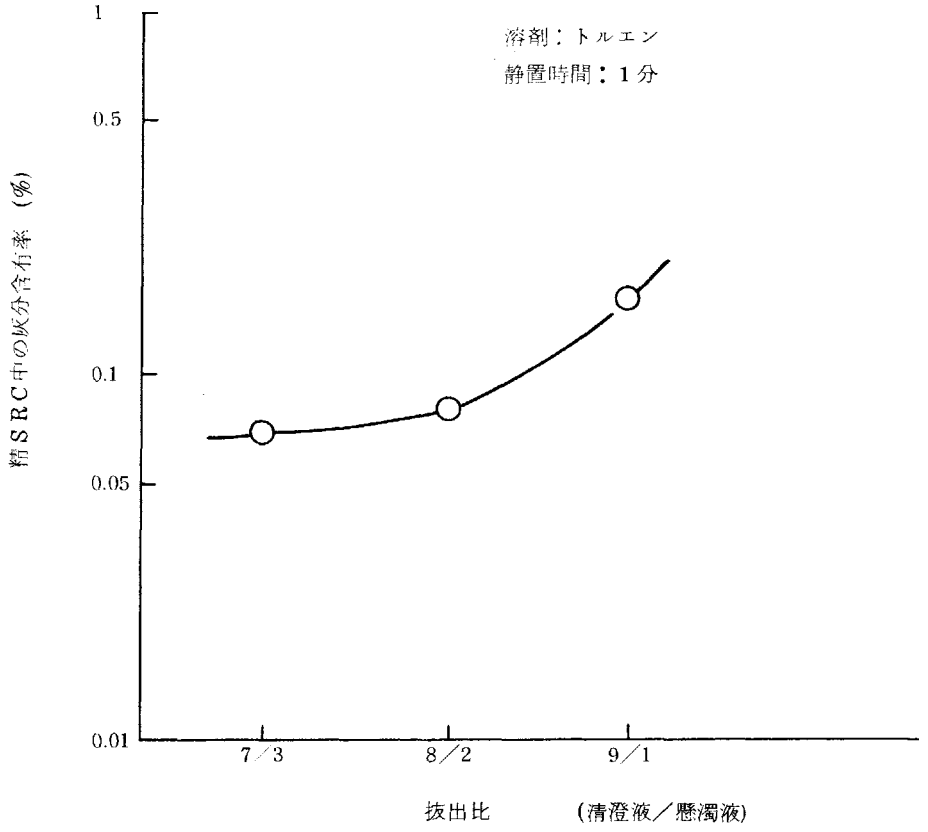


図2－9 抜出比の影響

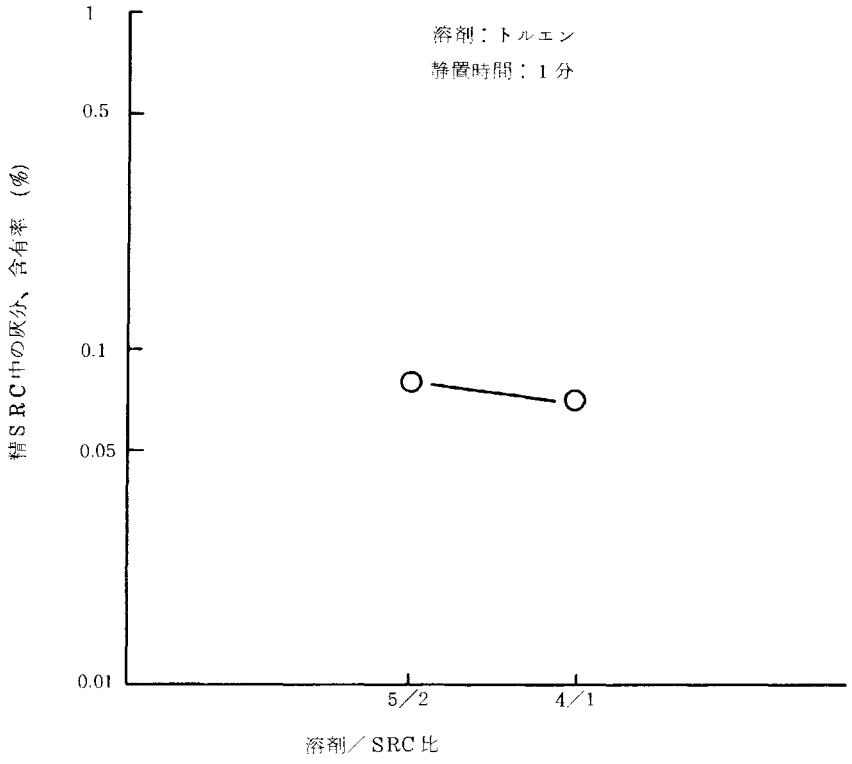


図2－10　SRC濃度の影響

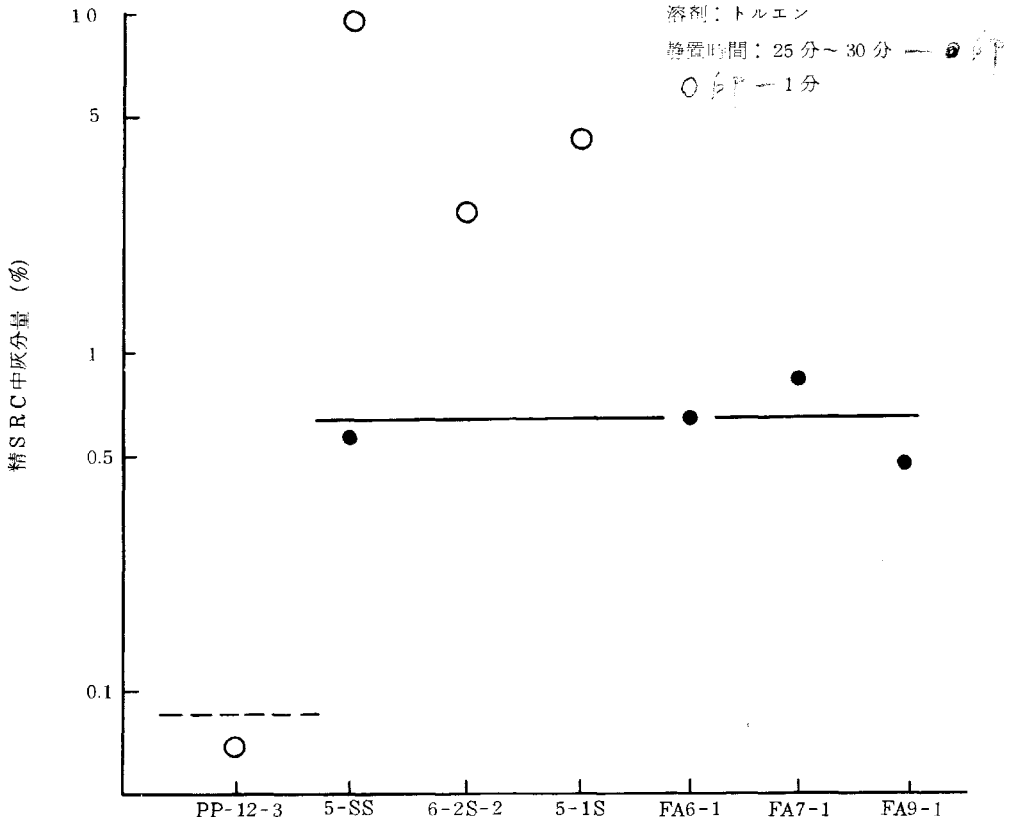


図2－11　SRC種の影響

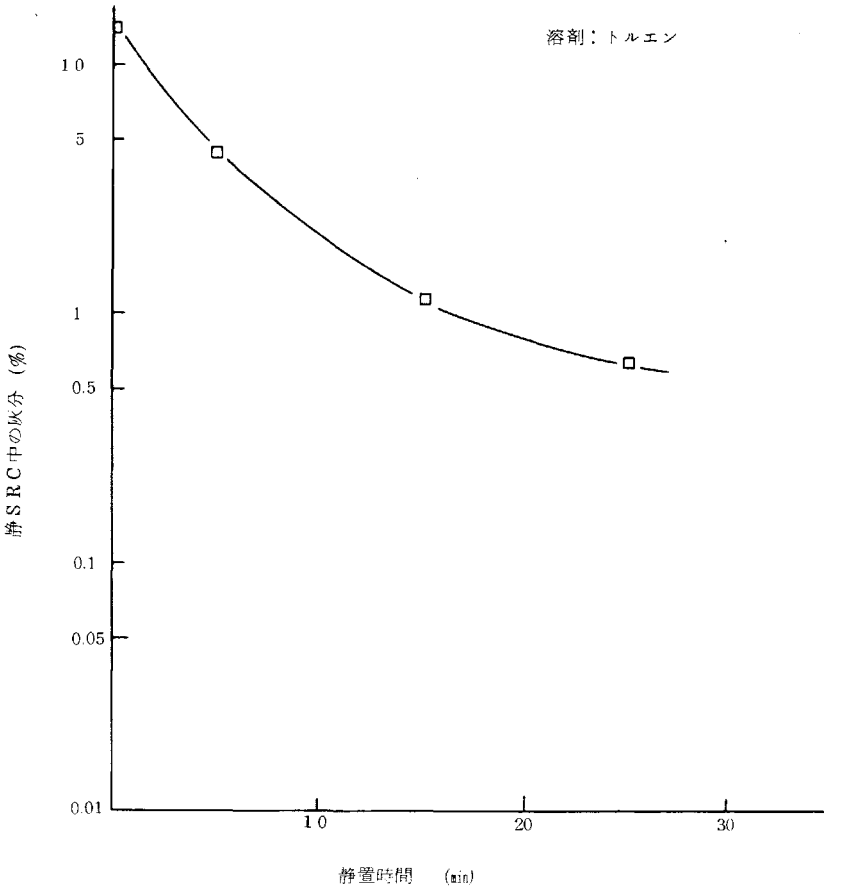


図2－12　静置時間の影響

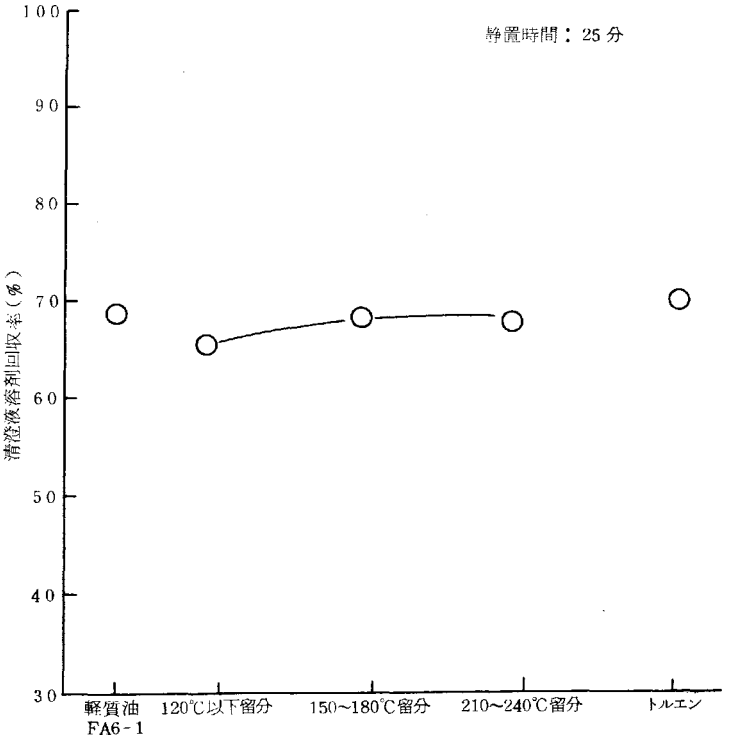


図2－13　溶剤の種類と溶剤回収率

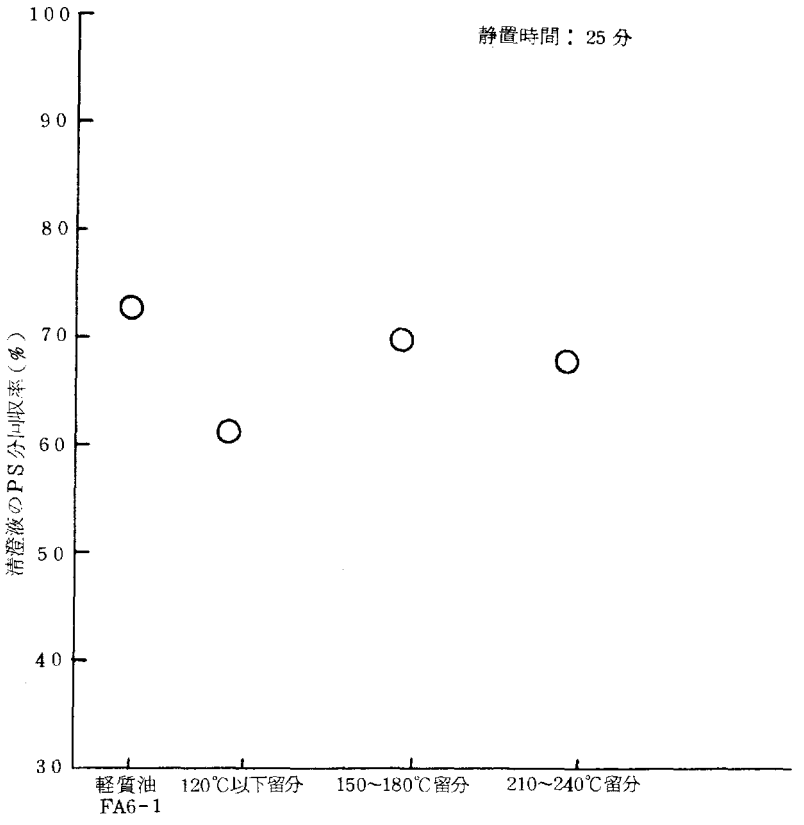


図2—14　溶剤の種類とPS回収率

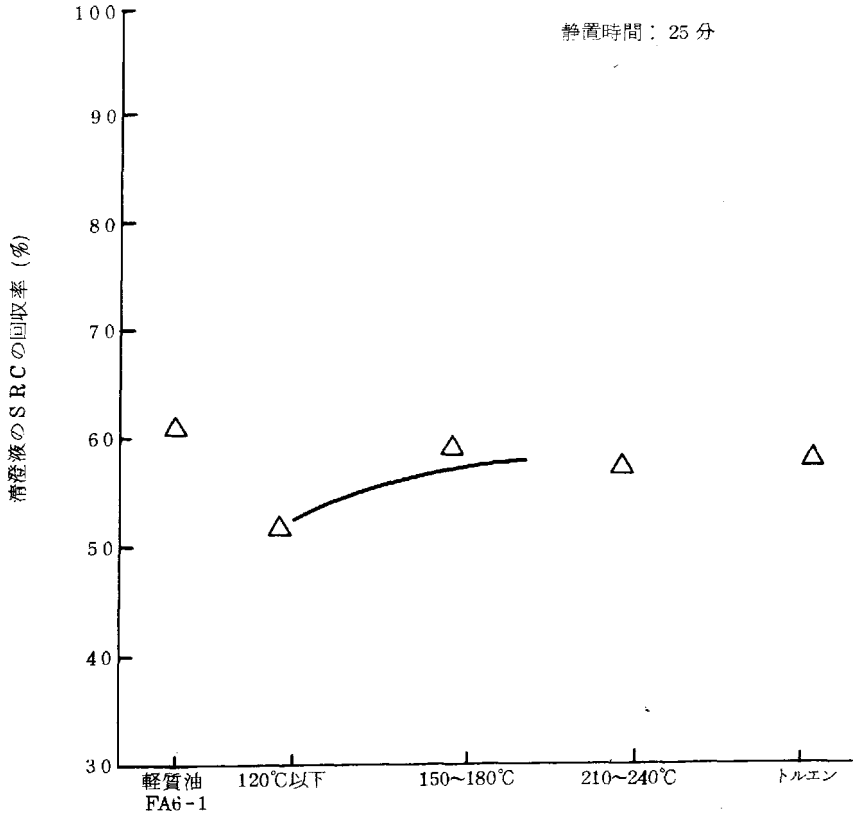


図2—15　溶剤の種類とSRC回収率

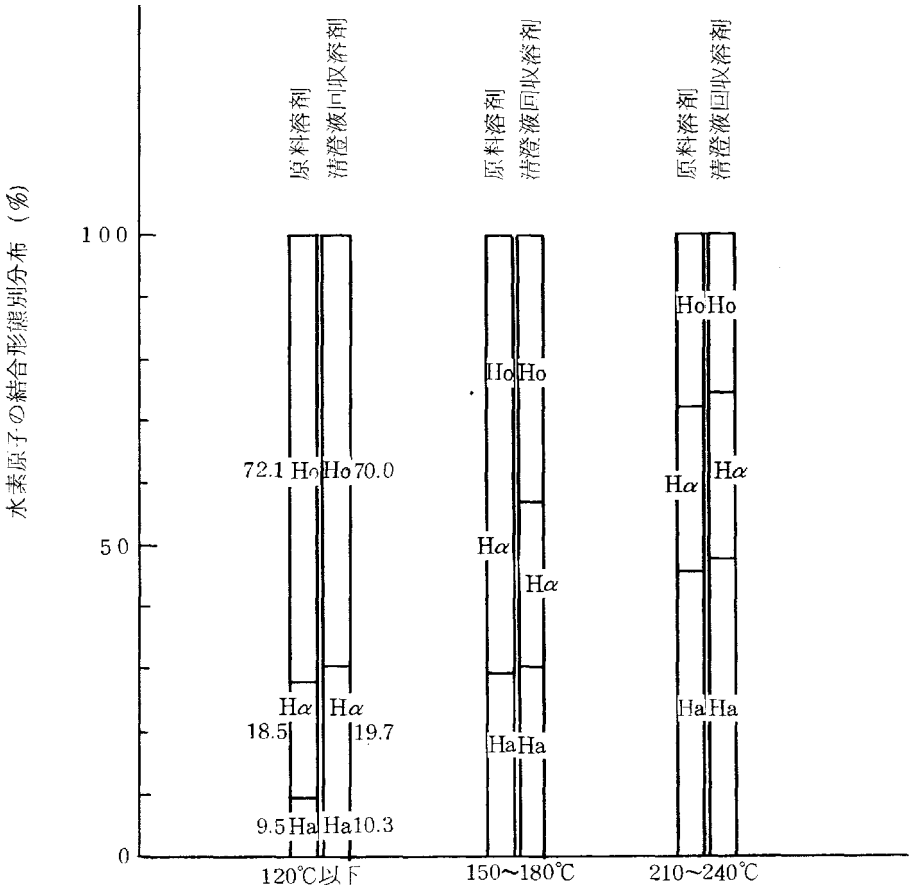


図2－16　溶剤性状の変化

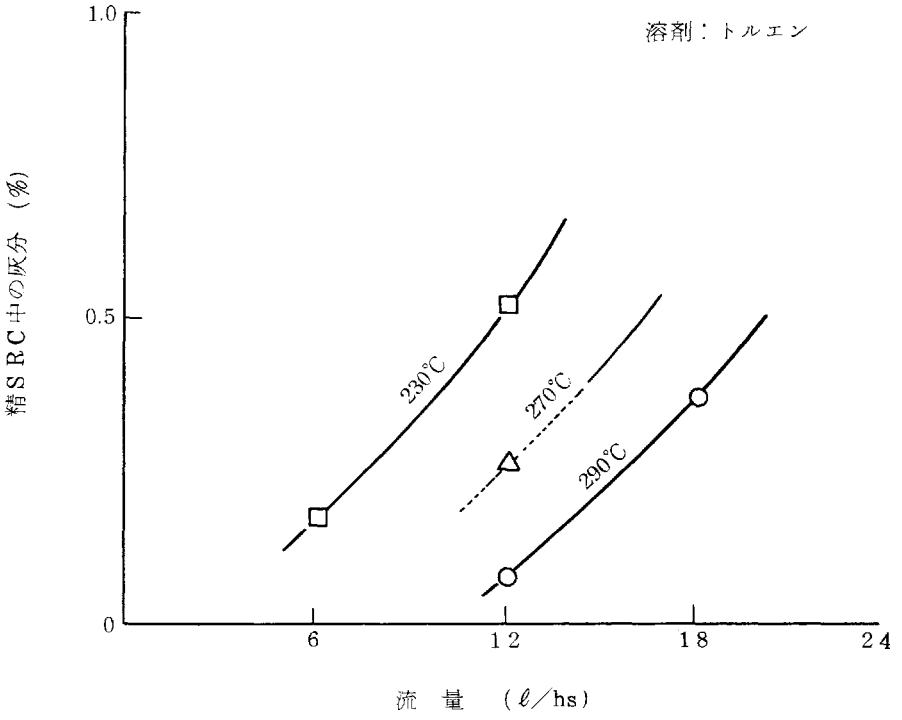


図2－17　精SRC中の灰分量に与える沈降速度および温度の影響

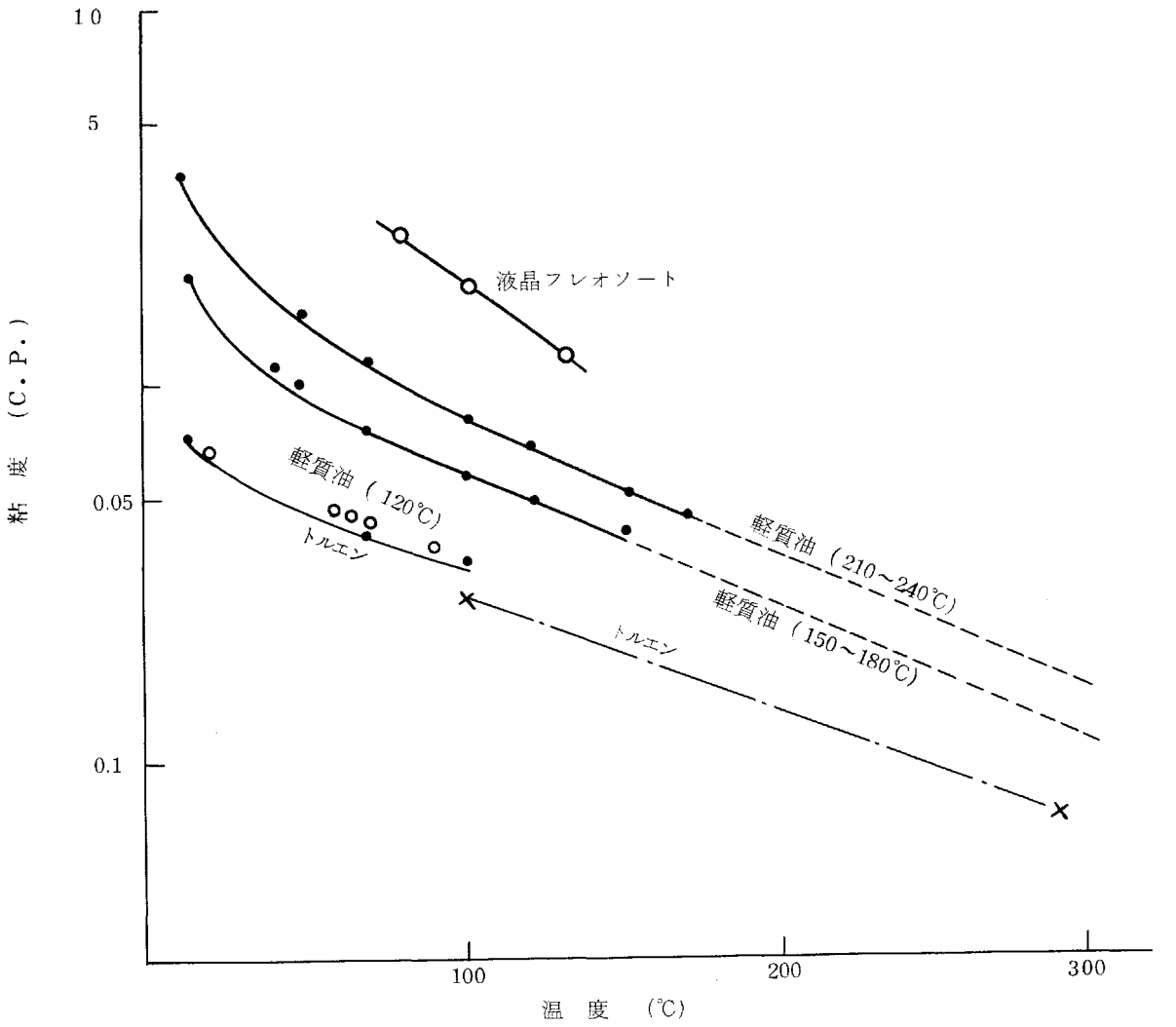


図2－18　溶剤の粘度

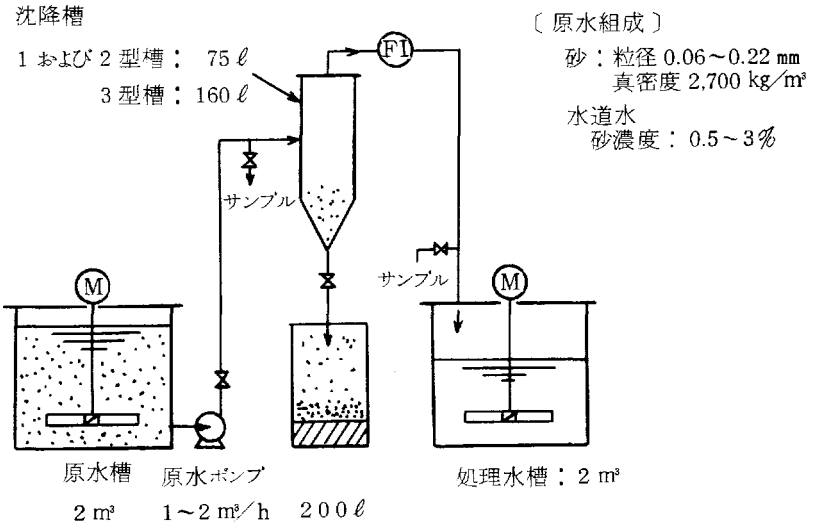


図2－19　脱灰沈降槽シミュレーションテスト設備

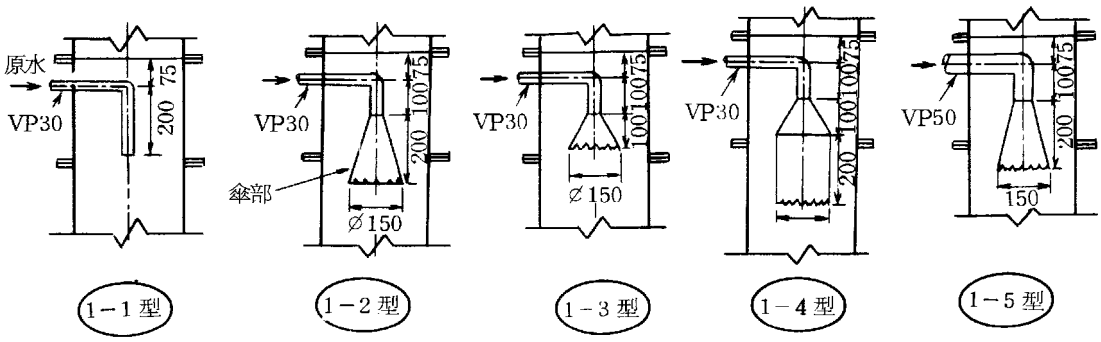


図2－20－1　沈降槽の原水導入部形状　＝1 型槽＝

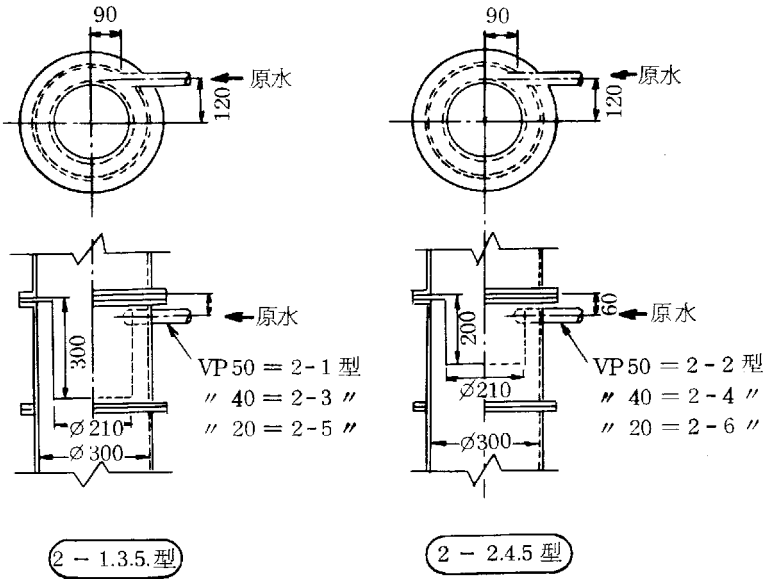


図2－20－2　沈降槽の原水導入部形状　＝2型槽＝

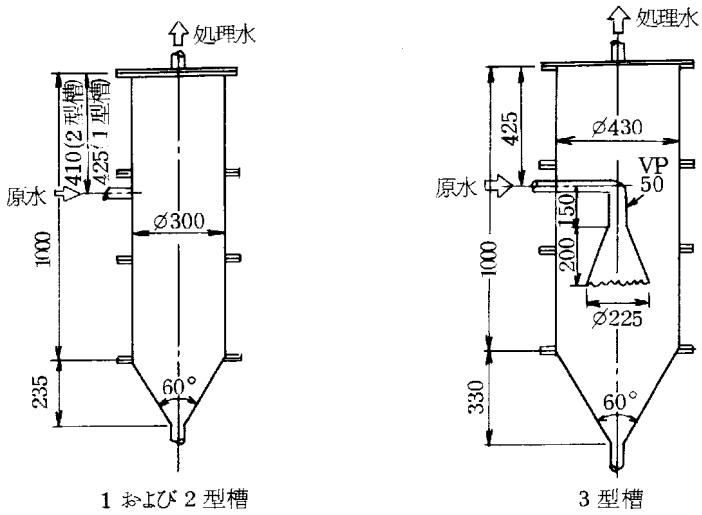


図2－20－3　沈降槽本体の概略形状

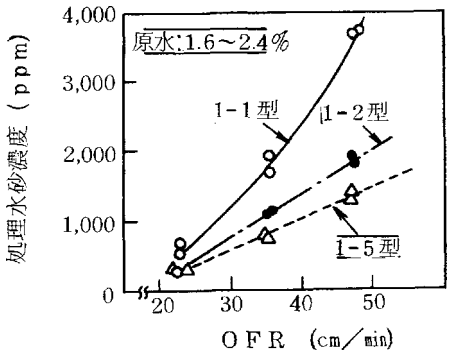


図2—21　OFRと処理水砂濃度

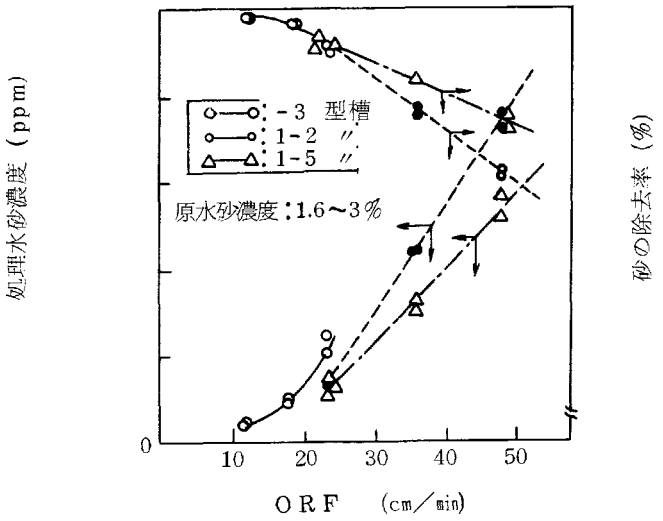


図2—22　ORFと処理水砂濃度・除去率との関係

3．2次水添技術に係る研究

(1) 固定床連続テスト装置による研究

イ．実験装置と原料

実験に使用したテスト装置のフローシートを図3－1に示す。装置は2系列あり、各系列で別個の条件でのテストが実施可能である。

実験に供した原料はＳＲＣ、溶剤、触媒およびH_2ガスである。

ＳＲＣは、1次水添反応のテスト用0.1トン/日ベンチ装置（懸濁床反応器）で得られた石炭溶液を連続蒸留装置（フラッシュ式）にかけて、含灰ＳＲＣを得、その含灰ＳＲＣを溶剤で溶解して、遠心分離器で灰分を除去して得られたもので（図3－2）にそのフローを示す。

溶剤は市販クレオソート油を冷やし晶析物を除去し、沸点調整をした後使用した。その成分を表3－1に示す。

触媒は市販されているNi－Mo系の触媒を使用した。その組成を表3－2に粒度分布を図3－3に、物理的特性を表3－3に示す。

H_2 ガスは市販のH_2ボンベのものをそのまま使用した。

触媒の硫化には、市販のH_2Sガスを使用した。

ロ．実験方法

(i) 触媒の予備硫化

反応器内に触媒を充塡後、系内をN_2置換し、数気圧に保ち気密テストを実施した後、触媒の硫化実験を開始する。H_2Sガスを含むH_2ガスを200-315℃の触媒層に流し、出口ガスのH_2S濃度が入口ガスのそれに一致した状態のとき、硫化が終了したものとした。その後、減圧してN_2ガスで系内を置換するとともに降温する。

(ii) 原料の調整

1次水添で比較的近い反応条件下で得られたいくつかのＳＲＣを溶剤で溶解し、遠心分離器で脱灰後、原料調整タンクにて充分に攪拌後フィードタンクに供給する。

(iii) 実験操作

触媒の予備硫化終了後、系内をN_2ガスで昇圧し気密テストを行なう。次いでH_2ガスで系内を置換後昇圧し、再度気密テストを行なう。その後反応圧条件下でH_2ガスの流量計の検定を行なう。H_2 ガス流量を反応条件に設定し、H_2ガスとともに溶剤のみを供給しながら昇温を開始する。系内の温度が所定の反応温度に達したのち溶剤をSRC溶液（ロ．(ii)に記載）に切り替え、反応器内の温度を所定の温度に維持する。

反応器内の温度が一定で、オフガス組成の濃度がほぼ一定になったとき系内が定常状態になったとみなして実験を開始する。

実験は溶剤とＳＲＣを混合したＳＲＣ溶液を水添する場合と溶剤のみを水添する場合と２通り実施したが、手順・方法は大略同一である。

各テストは同一の実験条件下で300~500 時間にわたり連続的に実験を行なった。

(iv) 後　処　理

実験が終了すると、ＳＲＣ溶液を溶剤に切り替えて降温する。常温近くになると減圧を開始し、系内が常圧近くになるとH_2ガスをN_2ガスに切り替える。必要に応じて解体し内部状況を観察する。

ハ. 実験内容

(i) 触媒の充塡

触媒は反応器の中に最密になるように外部に軽い振動を与えながら充塡する。予め秤量した触媒及び不活性担体を一定量ずつ塔底より充塡し、一定区間毎に充塡深さを記録する。

塔内における触媒濃度（触媒量と不活性担体量の比）の分布を図３－４に示す。使用した不活性担体は不二見研磨材工業製、不二見フィラーボールＳ701 で、その組成及び粒径分布を表３－４、５に示す。

(ii) 実験条件

実験因子の中で、変動させたのは反応温度と原料、ＳＲＣ、溶剤種である。実験条件を表３－６、７に示す。

(iii) 分　　析

必要なサンプルについて各々分析を行なった。主として測定した分析項目は次の通りである。

原料溶剤……ＮＭＲ

原料ＳＲＣ……溶剤分別、元素分析

原料ＳＲＣ溶液……元素分析

生成ガス……組成分析（C_1-C_4、CO、CO_2、H_2）

生成溶液……元素分析、比重測定および単蒸留により得られる各留分について分析を行なう。

室温　－　250 ℃ ……元素分析、含水量測定

250　－　450 ℃ ……元素分析、蒸留曲線、ＮＭＲ

450 ℃以上（SRC） ……元素分析、溶剤分別

分析方法はまとめて表３－８に示す。

ニ．実験結果

(i) 物質収支

定常な連続運転下において、物質収支を求めるためのデータの採取期間を任意に設定し物質収支を算出した。

流入側：F_1＝ある期間内に供給したＳＲＣ溶液の量（フィードタンクのレベルの変化量を測定）

F_2＝ある期間内に供給したH_2ガス量（流量×時間）

流入＝$F_1 + F_2$

流出側：P_1＝ある期間内に生成した生成溶液の量（受器より取出した液量）

P_2＝ある期間内に生成したオフガス量（流量×時間）

流出＝$P_1 + P_2$

物質収支の算出結果を表３－９に示す。

(ii) 触媒層内の温度分布

触媒層内の温度分布の測定結果の例を図３－５および３－６に示す。

(iii) 溶剤の芳香族性指数とＳＲＣの溶解性

回収溶剤の芳香族性指数（fa値）の運転時間による経時変化を図３－７に示す。また、回収溶剤を蒸留により沸点分画した各留分のfa値を図３－８に示す。

溶剤は水添履歴を経るにつれてfa値が低下する。図３－８において回収溶剤と原料溶剤とは次のような関係にある。

ＰＤＵ－０の原料＝クレオソート油
↓
ＰＤＵ－０の回収溶剤＝ＰＤＵ－１の原料溶剤　　１回目水添
↓
ＰＤＵ－１の回収溶剤＝ＰＤＵ－３－２の原料溶剤　　２回目水添
↓
ＰＤＵ－３－２の回収溶剤＝ＰＤＵ－３－４の原料溶剤　　３回目水添
↓
ＰＤＵ－３－４の回収溶剤　　４回目水添

fa値の異なる溶剤でＳＲＣを溶解するとき溶剤のfa値と溶解温度との関係を図３－10に示す。また、溶解温度を一定にしたときの溶剤のfa値と溶解量（遠心分離機による沪残を原料量より差し引いた量）の関係を図３－１１に示す。

(iv) 生成物収支

物質収支において原料（流入側）と生成物（流出側）の量の実測値が合わないので、生成物収率の算出に際しては、流入側と流出側が等しくなるように物質収支を修正した。その修正方法は、物質収支の流入側を正として流出側が流入側に等しくなるように比例配分するものである。

修正したベースでのＰＤＵ－１のＳＲＣ（450℃以上沸点留分）分解率、ＨＩ（ヘキサン不溶分）分解率、軽質油（室温-250℃沸点留分）と溶剤（250-450℃沸点留分）回収率、H_2OおよびH_2S、NH_3、炭化水素ガスの生成率の経時変化を図３－１２と図３－１３に示す。

分解率、生成率および回収率の定義は下の通りである。

$$\text{ＳＲＣ分解率} = \left(1 - \frac{\text{回収ＳＲＣ量}}{\text{供給ＳＲＣ量}}\right) \times 100$$

$$\text{ＨＩ分解率} = \left(1 - \frac{\text{回収ＨＩ量}}{\text{供給ＨＩ量}}\right) \times 100$$

$$\text{軽質油生成率} = \left(\frac{\text{生成軽質油量}}{\text{供給ＳＲＣ量}}\right) \times 100$$

$$\text{溶剤回収量} = \left(\frac{\text{生成溶剤量} - \text{供給溶剤量}}{\text{供給溶剤量}}\right) \times 100$$

$$\text{水およびガス生成量} = \left(\frac{\text{水およびガス生成量}}{\text{供給ＳＲＣ量}}\right) \times 100$$

ＰＤＵ－４のＳＲＣ分解率、軽質油生成率、溶剤回収率の経時変化を図３－１４に示す。

非水添溶剤（クレオソート油）と水添溶剤（水添クレオソート油）との差がＳＲＣの分解率等に及ぼす影響およびそれらの経時変化を図３－１５に示す。

(v) その他

水添による生成（ＳＲＣ）溶液の^{1}H-NMRによる水素分布の測定結果（経時変化）を図３－１６に示す。

ホ．結果の考察

(i) 操作性（連続運転）

固定床反応に使用するこの２次水添プロセスの技術開発において触媒の寿命はその成否を決める重要な因子である。この触媒の寿命を定量的に把握するには長期間の実証テストが必要である。

装置を連続して安定運転するためには、装置を構成する各機器の安定性とコーキングなどその運転技術による触媒層の安定性との２つの面での安定性が要求される。触媒寿命の確認は、この２つの安定性が確立し得て、はじめて成し得るものである。

本年度に達成し得た連続運転の最長時間は約750時間（ＰＤＵ－６）であり、この運転中における触媒層の差圧の挙動、実験終了後の触媒層の取出し易さからみて、この程度の連続安定運転は充分に可能であることが実証できた。

本年度に実施したテストでは、触媒層差圧の一時的な上昇は経験したが、洗浄等の連続操作により、装置を停止することなく、もとの状態に戻し得た。テスト終了後の解体点検において、コーキングによる異常な点は観察されなかった。

操作条件（温度、ＬＨＳＶなど）の安定操作性に与える影響については、解体寿命の確認とともに今後の課題である。

(ii) 物質収支

物質収支はバラツキがある。この原因は操作性にあると考えられる。供給液量はフィードタンクのレベルの変化で測定しているが、その液表面の変動は小さく（目視確認による）、測定値の信頼性は高い。また予熱器、反応器及び配管内の流体の流動特性は、定常な状態が維持され、物質収支データの採取開始時期と終了時期とでは系内の液ガスの保有量は同一とみなしている。しかし気液分離器の保有量は液面計（差圧式）で測定しているので、この液面計の測定誤差にもとづく誤差は避けられないため、物質収支のバラツキの原因はここにあると考えられる。この計測器に固有な測定誤差を考えると物質収支のバラツキはおおむね満足し得るものである。

ＰＤＵ－２およびＰＤＵ－３ の物質収支は満足できるものではないが、これは後述するように原料（ＳＲＣの溶剤への溶解性）に問題があり、スムースな運転が継続して実施できなかったためである。

(iii) 触媒層内の温度分布

触媒層は上流側より不活性担体層、稀釈層（触媒：不活性担体＝１：５）、触媒100％層の順になっている。（図３－４）。稀釈層と触媒層の層内の温度分布（上下方向）の態様は、クレオソート油のみの水添の場合と、ＳＲＣ溶液の水添の場合とでは異なっている（図３－５、６）。これは、水素化分解の起こりやすさの差異、水素化分解の反応熱量の差異から生じるものと考えられるが、おおむね良好な温度分布が維持されていると判断できる。

(iv) 溶剤の芳香族指数とＳＲＣの溶解性

溶剤は水素化されることにより、芳香族性指数 fa 値が低下する。この度合は、原料溶剤の種類、反応条件などにより異なってくるが、溶剤を系内で循環させるプロセスを

構成するには、原料溶剤の性状と回収溶剤の性状とがほぼ等しい状態になることが必要である。

回収溶剤の fa 値は、実験経過時間とともに上昇し、原料溶剤のそれに近づいてくる傾向がみられる。これは触媒活性が経過時間により変動するためと考えられる。PDU-1のテスト条件（反応温度360℃、圧力250atg、LHSV 0.5、溶剤250-450℃留分）下では、400-500 時間経過後に、回収溶剤の fa 値が原料溶剤のそれに近づく傾向を示している（図3－7）。

溶剤の fa 値は、水添履歴を経るに従って低下しており、また溶剤の各沸点留分の fa 値の変化の仕方に差がある。各留分の水添の受け方が異なっているのを示している。溶剤の fa 値は低沸点留分程低い。水添度が浅いときは、340℃以上の沸点留分は、ほぼ同一の高い fa 値を示す。水添度が深くなると、溶剤の fa 値が低くなり、各沸点留分の fa 値の差異が顕著になる傾向を示している（図3－8、9）。

溶剤の各留分は水添履歴を経るに従い、性状は上述のように変化しているが、量的には高沸点留分は減少し、低沸点留分（250-280℃）は余り変動しない。（図3－17）

ＳＲＣの溶剤への溶解性は、ＳＲＣの性状の影響を受ける。溶剤の fa 値が低い場合には、溶解温度を高く維持する必要があり、同一の温度では溶解する量が少ない（図3－10、11）。従って、溶解状態によっては反応系内、特に、温度が低くなる箇所（フィードポンプ周辺から予熱器に至るライン）にスラッジが発生し、装置の運転操作が困難になる。この現象はPDU－2およびPDU－3のテストで経験した。

(V) 生成物収率

生成物収率の信頼性は物質収支の算出結果が良好である程高い。しかし、この収率は操作性の影響を受け（5)－②)、データにバラツキがあることは避けられないが、データの点数を多くすることにより信頼性を高めることができる。

生成物収率は、触媒活性の経時変化の影響を強く受けると考えられる。回収溶剤の fa 値、溶剤回収率などに、その影響が現われてきているように見えるが、ＳＲＣ分解率、ＨＩ分解率などには、その影響が明確には出ていない。この原因は明らかでないが、溶剤、ＳＲＣなどを構成する物質により、水素化分解反応の程度に差異があるものと推定される。

生成物収率は、触媒種、溶剤種および温度などの操作条件の影響を強く受けると考えられるが、クレオソート油の水添履歴の有無によるＳＲＣ分解率に与える影響はほとんどないと考えられる。（図3－15）

溶剤として未水添クレオソート油を用いる場合、クレオソート油とＳＲＣとの水添が同時に進行するため、生成物収率が大きく変わるが、ＳＲＣ分解率は大きな差はない。

しかし、反応熱の発生等の操作性は水添クレオソート油を用いた方が良好と考えられる。

(vi) 触媒の状況

実験終了後、装置を解体し、反応器から触媒を取り出した。実験によっては、粘着性を有している場合もあったが、触媒の取り出しは容易に実施でき、閉塞の原因となる塊状物質は観察されなかった。これらのことから、今回実施した実験においては、触媒層でのコーキング現象は生じなかったと判断している。

ＳＲＣの性状により水素化分解反応の挙動が異なることは、明らかであり、この定性的な傾向を定量的に把握するため、確認実験を行なうことが、触媒寿命の確認を行なうことと併せて、今後の重要な課題である。

触媒寿命の確認を行なうには長期に連続安定操作を実施できることが必要である。今期のテストで750時間の連続安全運転を実証し得たので、今後の見通しは得られたと考えられる。

触媒層を閉塞している物質が正確に把握されれば、操作条件の改善（例えばガードリアクターの設置など）で、長期の連続安定操作性は更に改良されるとともに触媒寿命の延長に寄与しうるものと考えられる。

触媒寿命は触媒の種類によって異なるものであるから、機能が満足に果せて、寿命の長い触媒の開発も今後の課題である。

(vii) 長期運転

７５０時間の長期運転の成績を図3－１８,１９,２０,２１に示した。回収溶剤の芳香族性指数の変化から見て、触媒の活性劣化は運転開始後３００時間程度の初期に大きく、その後は比較的小さく安定化するものと考えられる。

また、この長期運転では特に反応器内での温度が局部的に高くならないよう注意を払ったが、その結果、これまでの５００時間連続テストの場合に比べて、ＳＲＣ，ヘキサン不溶分（ＨＩ）の転化率は低い目の値を示した。

ヘ．ま　と　め

Ａ．テスト装置の操作性がほぼ確立し得た。即ち、触媒層の温度制御・物質収支などにおいて満足し得る結果が得られ、750時間程度の連続安定操作が実証できた。

Ｂ．溶剤は水添履歴を経るに従って、芳香族性指数、ｆａ 値が低下し、その程度は、溶剤種などの操作条件で異なるが、同一条件下でも沸点留分により異なり、ｆａ 値が低下するに従い、ＳＲＣの溶解性が落ちる。

Ｃ．テスト装置を長期（3000～6000ｈ 規模）に連続安定運転ができることを実証し、触媒寿命を確認するとともに、ＳＲＣ種の影響の定量的データの採取および触媒の開発が今後の課題である。

表一覧

表３－　１　原料クレオソート油の分析値 ……
表３－　２　使用触媒の組成 ……
表３－　３　使用触媒の物理的特性 ……
表３－　４　不活性担体の特性 ……
表３－　５　不活性担体の粒度分布 ……
表３－　６　水添反応条件（その１，ＳＲＣ溶液の水添反応） ……
表３－　７　水添反応条件（その２，溶剤の水添反応） ……
表３－　８　分析方法一覧 ……
表３－　９　物質収支 ……
表３－１０　硫化触媒中のＳ分析結果 ……

表3－1　原料クレオソート油の分析値

元素分析	C	91.16%
	H	6.13%
	N	0.77%
	S	0.42%
工業分析	灰分	0.1%以下
	水分	0.08%
金属分析	Fe	28.6 ppm
	Ca	5.1 ppm
	Mg	1.6 ppm
	K	0.3 ppm
	Na	1.5 ppm

表3－2　使用触媒の組成

MoO_3	14.0%
NiO	4.0%
Aluwina Base	Balance

表3－3　使用触媒の物理的特性

形状	球状
大きさ	1/16″
比表面積	230 m^2/g
細孔容積	0.6 cm^3/g
嵩密度	0.58 g/cm^3

表3－4　不活性担体の特性（不二見フィラーボール8701）

形状		球状
化学成分	Al_2O_3	20%<
	SiO_2	65%<
	Fe_2O_3	0.8%>
	Na_2O	1.3%>
見かけ気孔率		1%>
吸水率		0.5%>
嵩比重		2.2～2.4

表3－5　不活性担体の粒度分布（31ケ分）

粒　径（mm）	割　合（%）
3.3～3.2	6.45
3.2～3.1	38.7
3.1～3.0	35.5
3.0～2.8	16.1
2.8＞	2.2
平均粒径	3.13mmφ

表3－6　水添反応条件（その1，SRC溶液の水添反応）

実験 No	温度（℃）	圧力（kg/cm²）	LHSV	Feed量（/hr）	H=Oilℓ比（ℓ/hr）	SRC種	溶剤種
1	360	250	0.5	1.0	1500	高水添SRC	水添クレオソート油
2	360	250	0.5	1.0	1500	低水添SRC	リサイクル油
2－5	380	250	0.5	1.0	1500	同上	同上
3	360	250	0.5	1.0	1500	同上	同上
4	360	250	0.5	1.0	1500	同上	B.P.調整クレオソート
4－4	400	250	0.5	1.0	1500	同上	同上
5	400	250	0.5	1.0	1500	同上	同上
6	360	250	0.5	1.0	1500	同上	水添クレオソート

表3－7　水添反応条件（その2．溶剤の水添反応）

実験 No.	温度（℃）	圧力（kg/cm²）	LHSV（/hr）	Oilℓ Feed量（ℓ/hr）	H_2/Oil比（Nc/ℓ）	溶剤種
0	360	250	1.0	2.0	1500	BP調整クレオソート油
1000	360	250	1.0	2.0		同上
1101	360	250	1.0	2.0	同上	同上
1102	360	250	0.5	1.0	同上	同上
1200	360	250	1.0	2.0	同上	同上

B.P.調整クレオソート油：250℃以下の留分をカットしたもの

表3－8　分析方法一覧

分　析　法	分　　法
元素分析	JIS　M8813に基き、試料を燃焼管で酸素気流中で燃焼させ、CO_2，H_2Oとして定量、Nはケールダール法　Sは燃焼によりSO_2として定量。
工業分析	灰分は800°±10℃焼成後の残量、水分はカールフィッシャにより定量。
コルベン蒸留	ASTM法に基づいた単蒸留法。
NMR	H－NMR，^{13}C－NMRによりHa，Hα Hoおよび Caを測定し、Brown—Ladner法により構造指数を算出する。
生成ガス組成分析	柳本製高速ガスクロ（充てん剤モレキュラーシーブ、ポラパック） H_2，CH_4　C_2H_6　C_3H_6　C_3H_8　C_4H_{10}　CO　CO_2 化学分析法　H_2S，NH_3
比重測定	浮子式法による。

表3－10　硫化触媒中のS分析結果

触媒層位置	系　I	系　II
上部（稀釈部）	6.14	6.35
非稀釈部　上	6.31	6.57
〃　　下	6.65	

9－(1) SR－PDU－1

表3－9 物質収支

No.	Time	Feed H2 kg／h	Feed H2 %	Feed Oil kg／h	Feed Oil %	Frod.Oil kg／h	Frod.Oil %	off gae(キエキ) kg／h	off gae(キエキ) %	Feed kg／h	Froduct kg／h	recov %
1	4.0	0.133	10.51	1.136	89.49	1.105	87.04	0.166	13.09	1.269	1.27	100.13
2	16.0	0.133	11.14	1.065	88.86	1.135	94.70	0.119	9.90	1.198	1.25	104.60
3	35.5	0.133	10.70	1.114	89.30	1.163	93.19	0.117	9.35	1.247	1.23	102.54
4	54.0	0.135	11.29	1.060	88.71	1.095	91.64	0.118	9.86	1.195	1.21	101.50
5	78.0	0.135	10.75	1.120	89.25	1.115	88.85	0.116	9.22	1.255	1.23	98.07
6	102.0	0.133	10.58	1.140	89.42	1.163	91.22	0.122	9.61	1.275	1.29	100.63
7	126.0	0.135	10.52	1.148	89.48	1.150	89.64	0.120	9.33	1.283	1.27	98.97
8	142.0	0.136	10.52	1.155	89.48	1.135	87.93	0.109	8.46	1.291	1.24	96.39
9	166.0	0.144	11.30	1.131	88.70	1.130	88.62	0.124	9.70	1.275	1.25	98.32
10	178.0	0.142	10.81	1.174	89.19	1.166	88.53	0.121	9.20	1.316	1.29	97.78
11	198.0	0.147	11.18	1.169	88.82	1.196	90.87	0.110	8.39	1.316	1.31	99.26
12	211.0	0.139	10.61	1.167	89.39	1.118	85.64	0.110	8.44	1.306	1.23	94.08
13	235.0	0.139	10.46	1.186	89.54	1.120	84.56	0.112	8.46	1.325	1.23	93.02
14	259.0	0.139	10.44	1.138	89.56	1.095	82.55	0.112	8.45	1.327	1.21	91.00
15	287.0.	0.132	10.20	1.164	89.80	1.093	84.30	0.123	9.50	1.296	1.22	93.81
16	311.0	0.129	10.18	1.136	89.82	1.090	86.18	0.116	9.17	1.265	1.21	95.35
17	335.0	0.131	10.60	1.108	89.40	1.080	87.14	0.121	9.76	1.239	1.20	96.92

9－(3) SR－PDU－3

NO.	Time	Feed H2 kg／h	Feed H2 %	Feed Oil kg／h	Feed Oil %	Prod.Oil kg／h	Prod.Oil %	Off gas(キエキ) kg／h	Off gas(キエキ) %	Feed kg／h	Product kg／h	recov. %
1	24.0	0.177	9.72	1.086	90.28	1.150	95.60	0.098	8.18	1.203	1.25	103.81
2	48.0	0.137	11.67	1.040	88.33	1.120	107.02	0.119	10.13	1.177	1.32	117.19
3	72.0	0.126	10.36	1.066	89.44	1.140	95.64	0.107	8.95	1.192	1.23	104.61
4	96.0	0.125	10.55	1.062	89.47	1.167	98.31	0.105	8.85	1.187	1.27	107.13
5	164.7	0.128	10.75	1.060	89.25	1.120	94.30	0.111	9.36	1.188	1.23	103.68
6	188.7	0.128	10.75	1.060	89.25	1.050	91.77	0.108	9.13	1.188	1.20	101.06
7	212.7	0.128	10.70	1.066	89.30	1.103	92.40	0.110	9.23	1.194	1.21	101.67
8	236.7	0.128	10.56	1.082	89.44	1.137	93.99	0.113	9.37	1.210	1.25	103.40
9	260.6	0.139	7.12	1.810	92.88	0.897	46.03	0.117	6.00	1.949	1.01	52.04
10	284.6	0.009	0.61	1.470	99.39	0.795	53.75	0.122	8.23	1.479	0.92	62.00
11	300.6	0.009	0.78	1.150	99.22	1.118	96.46	0.122	10.55	1.159	1.24	107.05
12	238.6	0.137	12.84	0.928	87.16	0.920	86.41	0.113	10.65	1.065	1.03	97.07
13	365.6	0.135	13.56	0.860	86.44	0.880	88.45	0.112	11.22	0.995	0.99	99.65
14	406.4	0.138	57.92	0.100	42.08	1.034	435.16	0.120	50.67	0.236	1.15	485.96

9－(2)　SR－PDU－2

No.	Time	Feed H2 kg/h	Feed H2 %	Feed Oil kg/h	Feed Oil %	Frod.Oil kg/h	Frod.Oil %	Off gas(キエキ) kg/h	Off gas(キエキ) %	Feed kg/h	Product kg/h	recov %
1	16.0	0.175	13.02	1.172	86.98	1.198	88.91	0.152	11.29	1.347	1.35	100.23
2	39.5	0.179	12.95	1.203	87.05	1.183	85.60	0.158	11.46	1.382	1.34	97.07
3	62.0	0.177	12.92	1.194	87.03	1.222	89.12	0.164	11.96	1.371	1.39	101.10
4	86.0	0.172	12.42	1.211	87.58	1.170	84.61	0.162	11.72	1.383	1.35	96.35
5	157.0	0.174	14.10	1.058	85.90	1.080	87.69	0.154	12.52	1.232	1.23	100.25
6	181.0	0.183	15.23	1.021	84.77	1.080	89.66	0.163	13.50	1.204	1.24	103.20
7	205.0	0.188	14.87	1.076	85.13	1.100	87.03	0.172	13.61	1.264	1.27	100.67
8	229.0	0.186	14.81	1.071	85.19	1.080	85.91	0.170	13.51	1.257	1.25	99.46
9	303.0	0.169	12.41	1.092	86.59	0.942	74.70	0.159	12.61	1.261	1.10	37.32
10	323.0	0.108	7.91	1.256	92.09	0.978	58.51	0.105	7.68	1.364	0.90	66.24
11	339.0	0.178	13.06	1.186	86.94	0.655	48.02	0.169	12.41	1.364	0.83	60.58
12	371.0	0.174	10.26	1.518	89.74	0.904	53.44	0.179	10.61	1.692	1.03	64.06
13	409.0	0.175	15.50	0.956	84.50	0.955	84.41	0.165	14.59	1.131	1.12	99.01
14	433.0	0.171	15.44	0.936	84.56	0.990	89.44	0.175	15.79	1.107	1.16	105.24
15	452.4	0.169	20.67	0.649	97.33	1.350	165.02	0.172	21.01	0.818	1.52	186.04
16	480.9	0.184	14.36	1.100	85.64	1.000	77.86	0.173	13.45	1.284	1.17	91.33
17	486.4	0.184	12.13	1.330	87.82	1.050	69.33	0.182	12.00	1.514	1.23	31.38
18	489.4	0.189	20.56	0.730	79.44	1.070	116.45	0.180	19.56	0.919	1.25	136.03
19	495.4	0.203	19.31	0.830	80.19	1.300	125.59	0.193	18.61	1.035	1.49	144.22
20	501.4	0.205	21.47	0.750	78.53	1.340	140.30	0.206	21.57	0.955	1.53	161.90
21	505.4	0.205	18.39	0.910	81.61	1.180	105.82	0.185	16.61	1.115	1.37	122.45

9－(4)　SR－PDU－4

No.	Time	Feed H2 kg／h	Feed H2 %	Feed Oil kg／h	Feed Oil %	Prod.Oil kg／h	Prod.Oil %	Off gas (キエキ) kg／h	Off gas (キエキ) %	Feed kg／h	Product kg／h	recov. %
1	5.5	0.139	9.24	1.360	90.76	1.290	86.09	0.101	6.76	1.499	1.39	92.86
2	28.3	0.136	10.48	1.160	89.52	1.130	87.20	0.094	7.25	1.296	1.22	94.47
3	46.5	0.139	10.58	1.170	89.41	1.150	87.89	0.098	7.48	1.309	1.25	95.38
4	55.6	0.137	10.30	1.190	89.70	1.090	82.12	0.100	7.51	1.327	1.19	89.68
5	77.7	0.136	10.56	1.150	89.44	1.120	87.10	0.100	7.80	1.286	1.22	94.93
6	101.7	0.131	10.41	1.130	89.59	1.120	88.80	0.093	7.34	1.261	1.21	96.16
7	125.7	0.129	10.55	1.090	89.45	1.090	89.45	0.090	7.42	1.219	1.18	96.89
8	149.7	0.125	10.21	1.100	89.79	1.090	88.98	0.081	6.60	1.225	1.17	95.60
9	170.7	0.122	10.17	1.080	89.83	1.100	91.49	0.088	7.34	1.202	1.19	98.85
10	218.7	0.130	10.86	1.070	89.14	1.070	89.14	0.097	8.11	1.200	1.17	97.28
11	231.7	0.130	10.96	1.060	89.04	1.060	89.04	0.100	8.40	1.190	1.16	97.46
12	239.7	0.148	12.08	1.080	87.92	1.160	94.43	0.059	4.77	1.228	1.22	99.56
13	287.7	0.136	11.45	1.050	88.55	1.080	91.08	0.066	5.56	1.186	1.15	96.92
14	303.7	0.136	11.45	1.050	88.55	1.090	91.92	0.059	4.99	1.186	1.15	97.14

9－(5)　SR－PDU－5

No.	Time	Feed H2 kg／h	Feed H2 %	Feed Oil kg／h	Feed Oil %	Prod.Oil kg／h	Prod.Oil %	Off gas (キエキ) kg／h	Off gas (キエキ) %	Feed kg／h	Product kg／h	recov. %
1	12.0	0.097	7.98	1.120	92.02	1.110	91.20	0.051	4.18	1.217	1.16	95.42
2	44.0	0.081	7.42	1.010	92.58	0.980	89.83	0.053	4.83	1.091	1.03	94.68
3	64.0	0.128	9.92	1.160	90.08	0.898	69.74	0.097	7.55	1.288	1.00	77.30
4	100.0	0.126	9.64	1.180	90.36	1.266	96.94	0.101	7.74	1.306	1.37	104.71
5	124.0	0.122	9.39	1.180	90.61	0.988	75.86	0.095	7.27	1.302	1.08	83.16

図一覧

図３－１　二次水添小型連続テスト装置フローシート ……
図３－２　テスト原料用ＳＲＣの調製 ……
図３－３　触媒の粒径分布 ……
図３－４　触媒の充塡法 ……
図３－５　触媒層温度分布 ……
図３－６　反応器内部温度分布 ……
図３－７　回収ソルベントのｆａ値の変化 ……
図３－８　回収ソルベントのｆａ値 ……
図３－９　水添履歴とソルベントｆａ値の変化 ……
図３－10　ｆａ値と溶解性の関係 ……
図３－11　溶剤のｆａ値とＳＲＣの溶解度 ……
図３－12　水添ソルベントによるＳＲＣ水添反応の経時変化 ……
図３－13　オフガス組成の経時変化 ……
図３－14　未水添ソルベントによるＳＲＣ水添反応の経時変化 ……
図３－15　ソルベント性状の違いとＳＲＣ分解率、軽質油生成率、
ソルベント回収率の比較 ……
図３－16　ＳＲＣ水添生成溶液の^{1}H−NMRによる水素種分布の経時変化 ……
図３－17　３６０℃における水添回数とソルベント蒸留曲線の変化 ……
図３－18　３６０℃水添反応におけるSRC、HI、分解率の経時変化（SR−PDU−６）……
図３－19　回収ソルベントfaの値の経時変化比較……
図３－20　触媒層内部温度の経時変化 ……
図３－21　触媒層温度／電気炉温度比の経時変化 ……

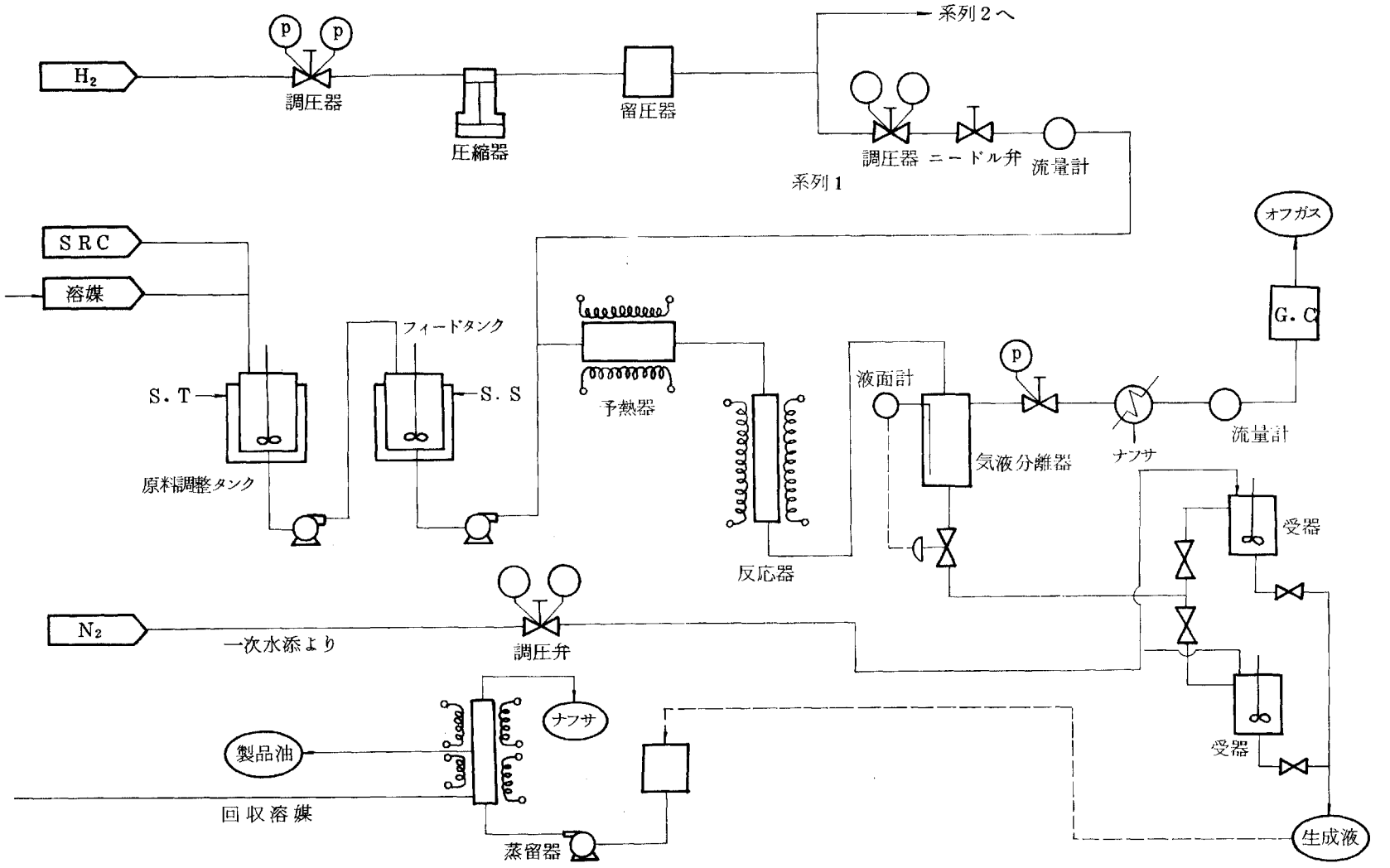


図3－1　二次水添小型連続テスト装置フローシート（2系列）

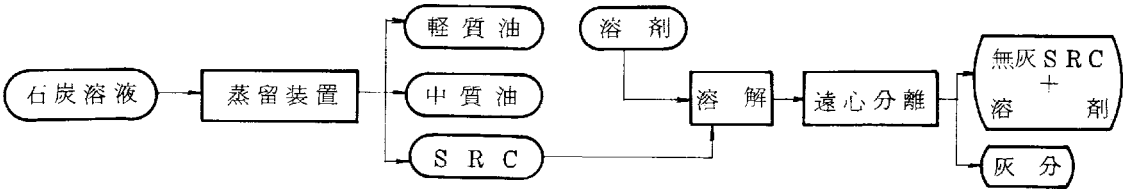


図3—2　テスト原料用SRCの調製

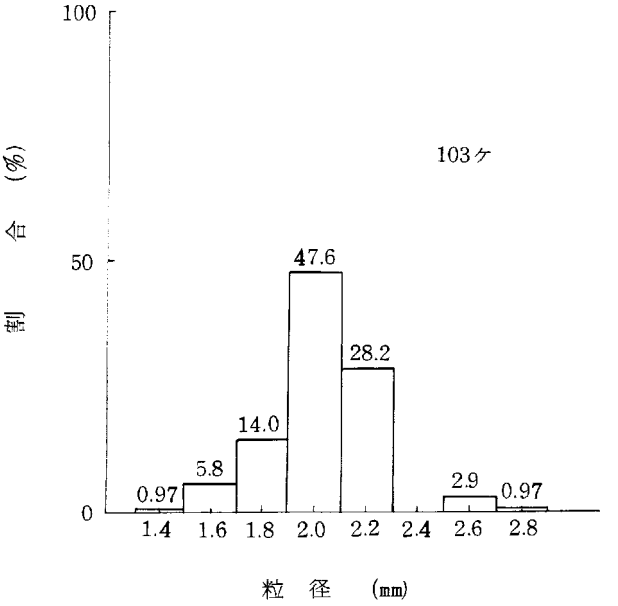


図3—3　触媒の粒径分布

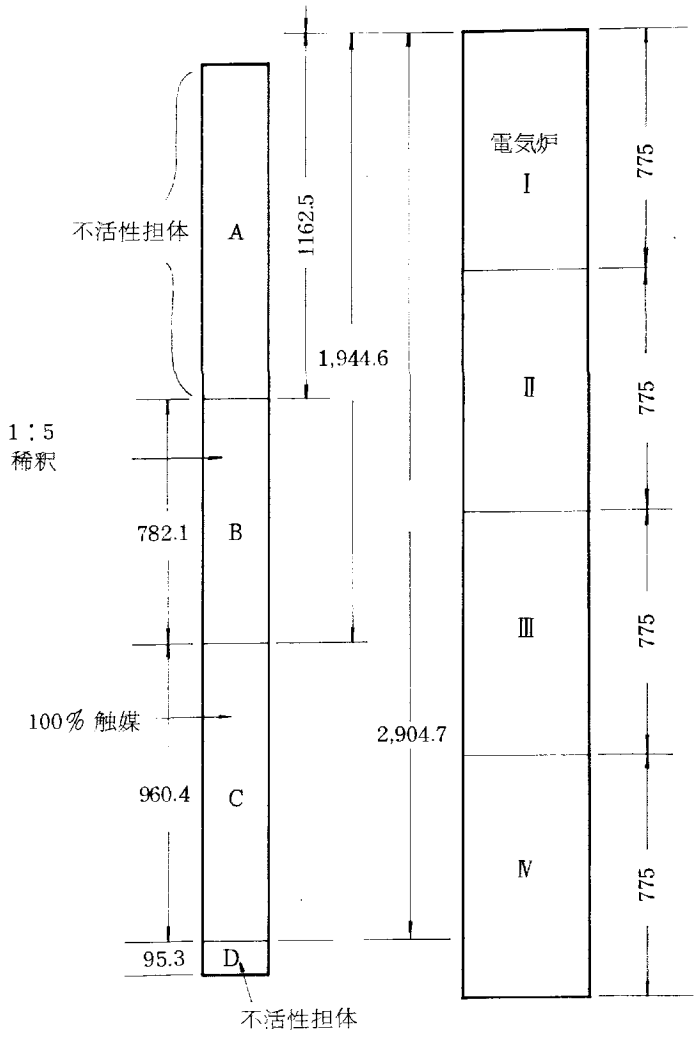
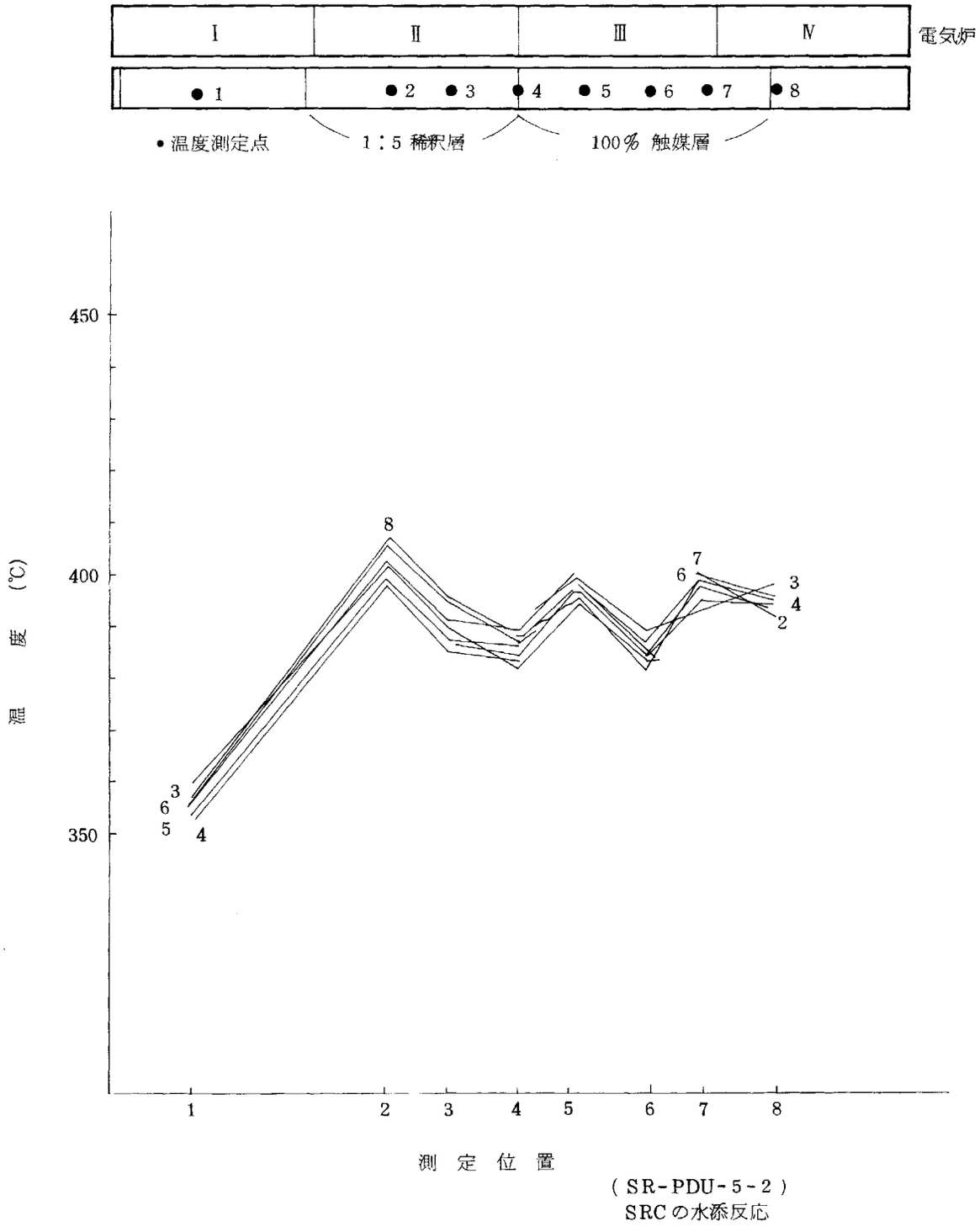

不活性担体
A
1162.5
1,944.6
1：5
稀釈
782.1
B
100％ 触媒
960.4
C
95.3
D
不活性担体
2,904.7
電気炉
Ⅰ
Ⅱ
Ⅲ
Ⅳ
775
775
775
775

図3－4　触媒充塡法



（SR-PDU-5-2）
SRCの水添反応

図3－5 触媒層温度分布

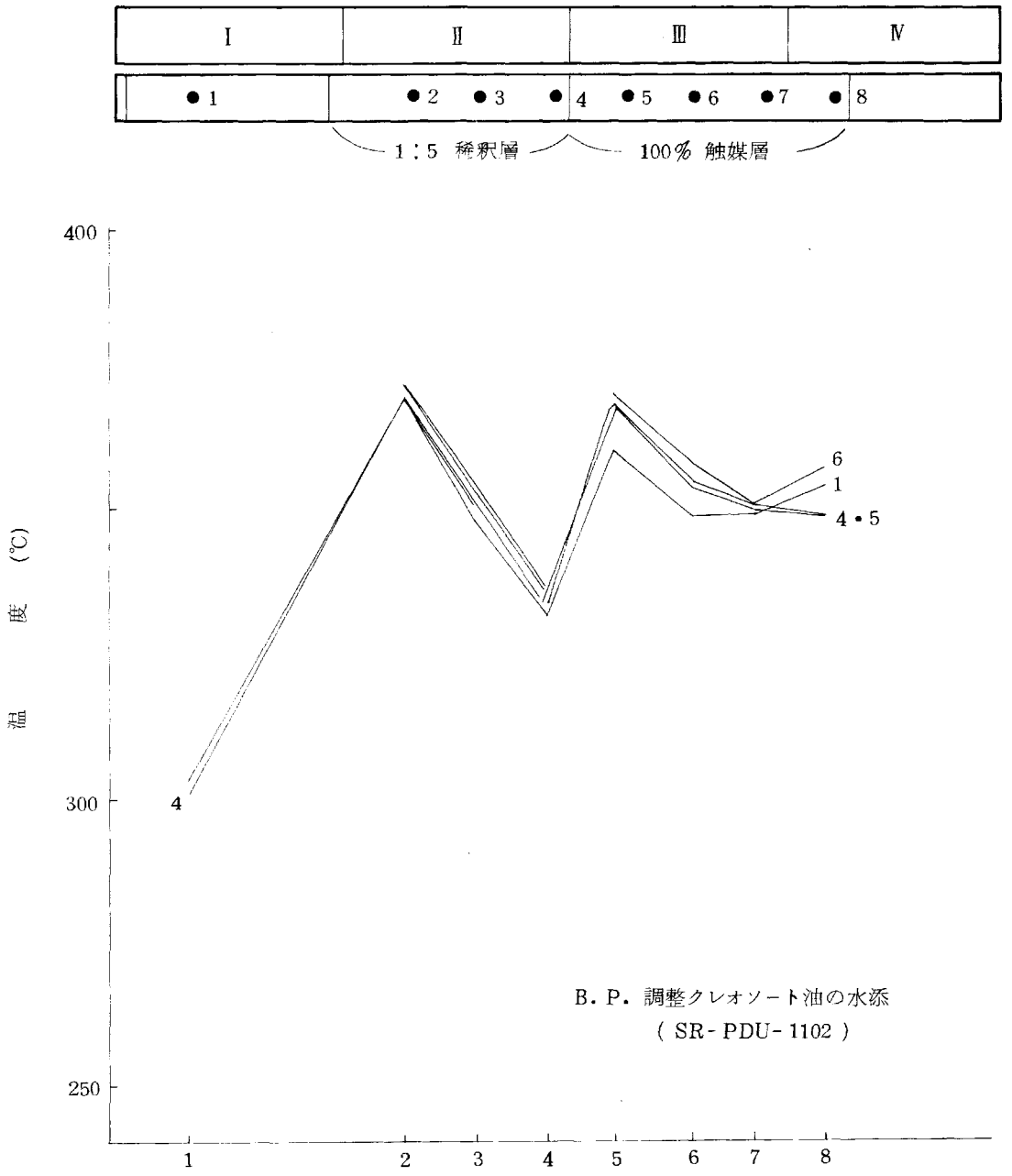


図3－6 反応器内部温度分布

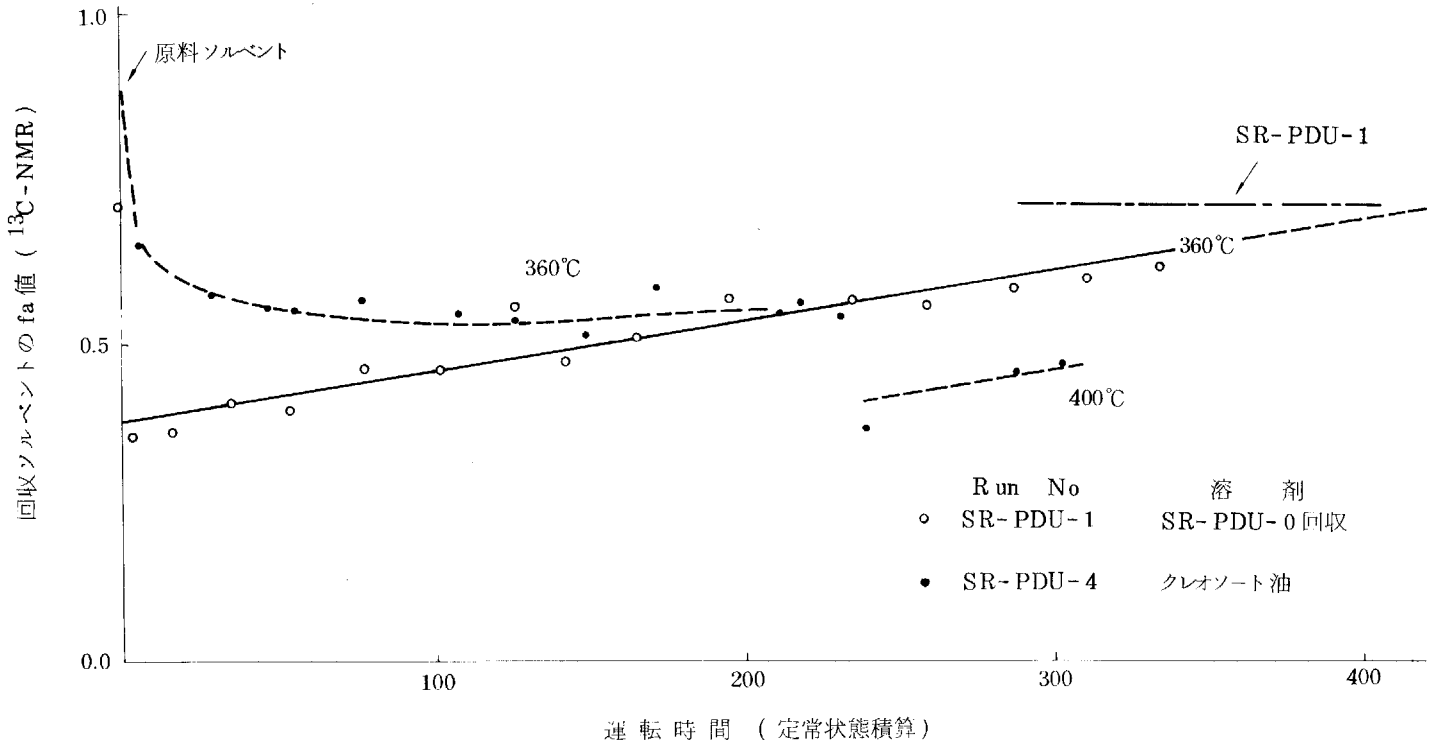


図3—7　回収ソルベントのfa値の変化

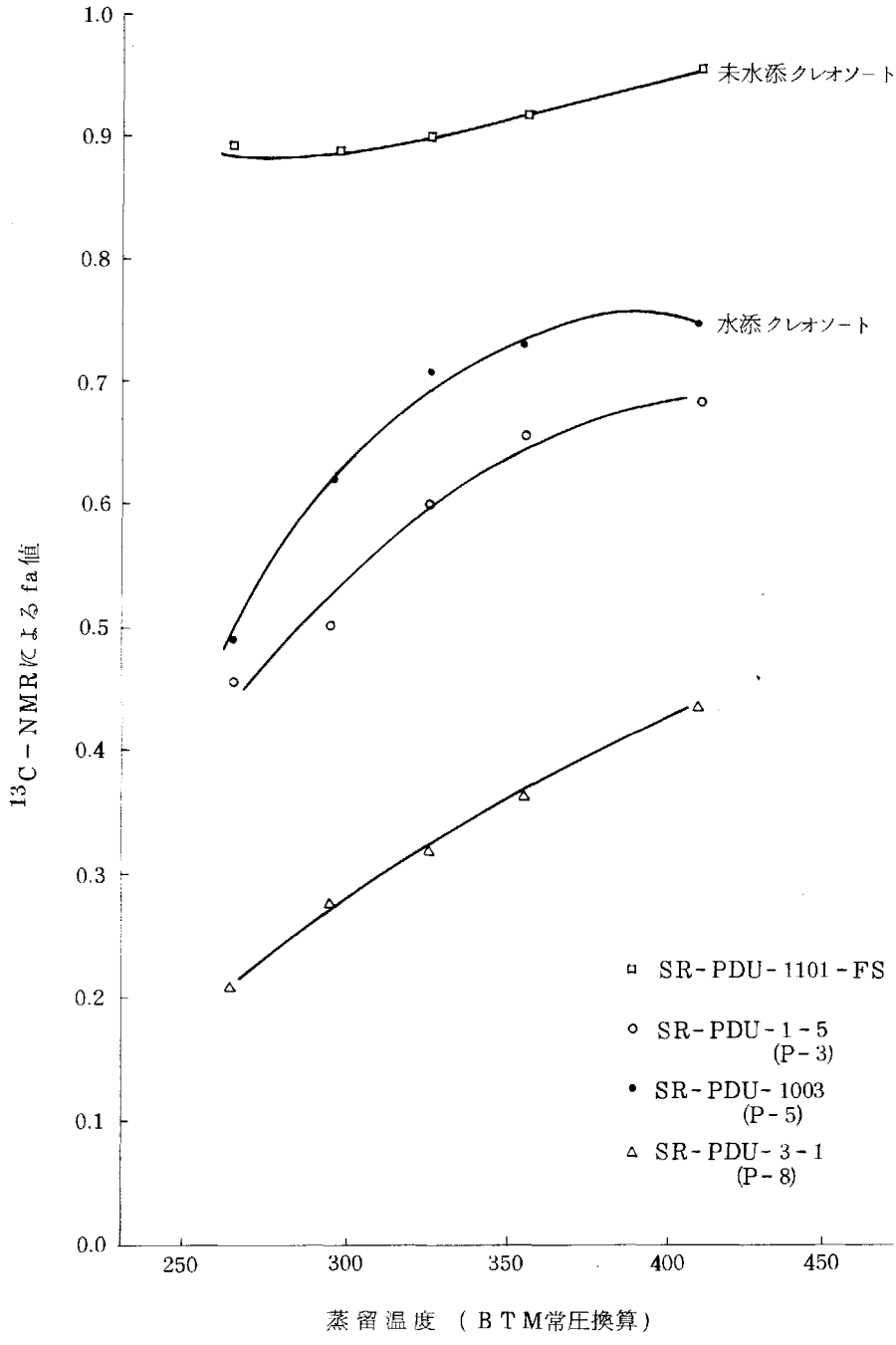


図3－8　回収ソルベントのfa値の関係

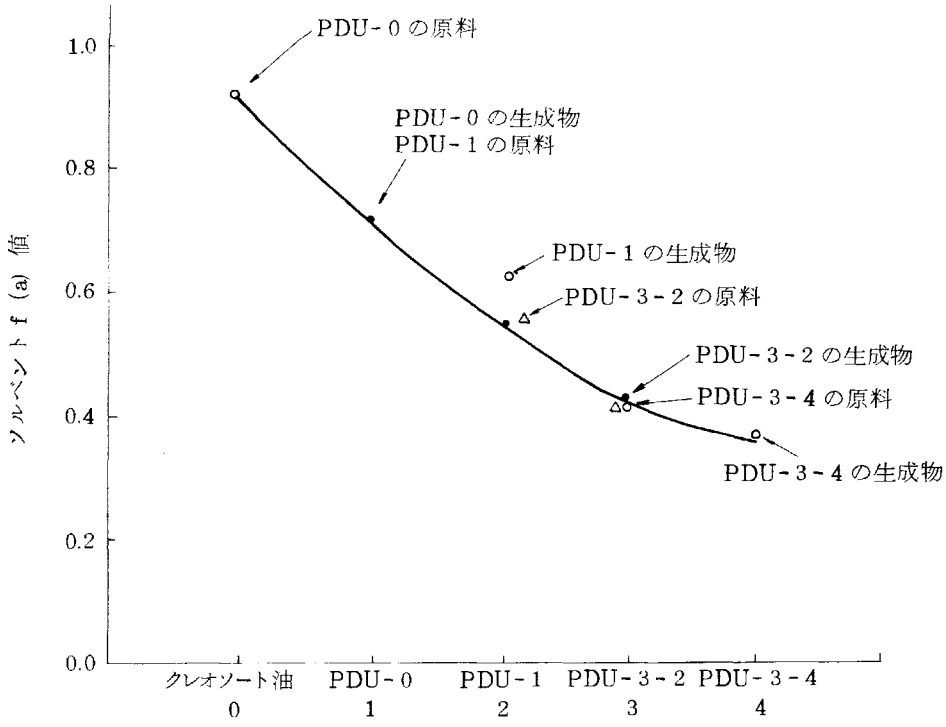


図3—9　水添履歴とソルベントfa値の変化

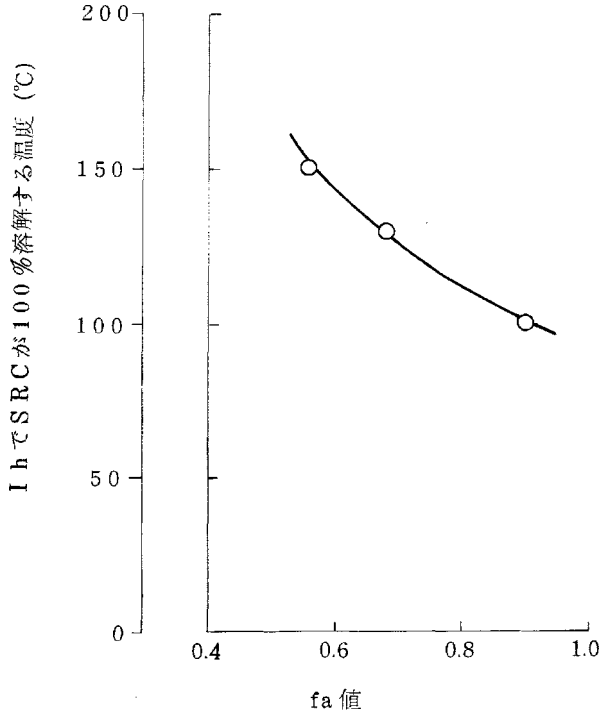


図3—10　fa値と溶解性の関係

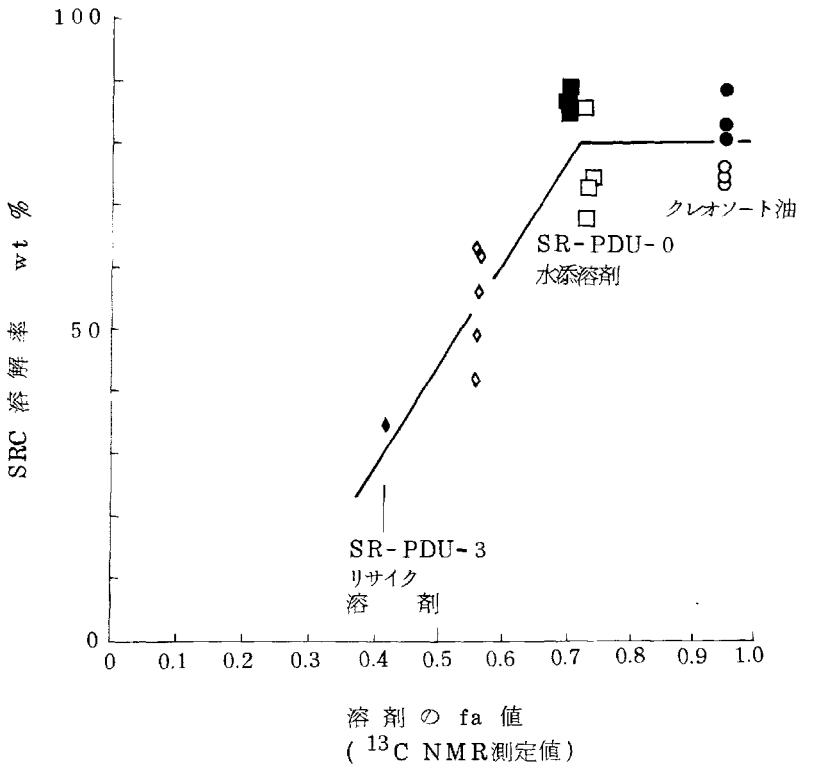


図3－11　溶剤のfa値とSRCの溶解度

○　クレオソート油／一次水添SRC

●　クレオソート油／低水添度SRC

□　SR-PDU-0水添溶剤／一次水添SRC

■　SR-PDU-0水添溶剤／一次水添SRC

◇　SR-PDU-1　サイクル溶剤／低水添度SRC

◆　SR-PDU-3リサイクル溶剤／低水添度SRC

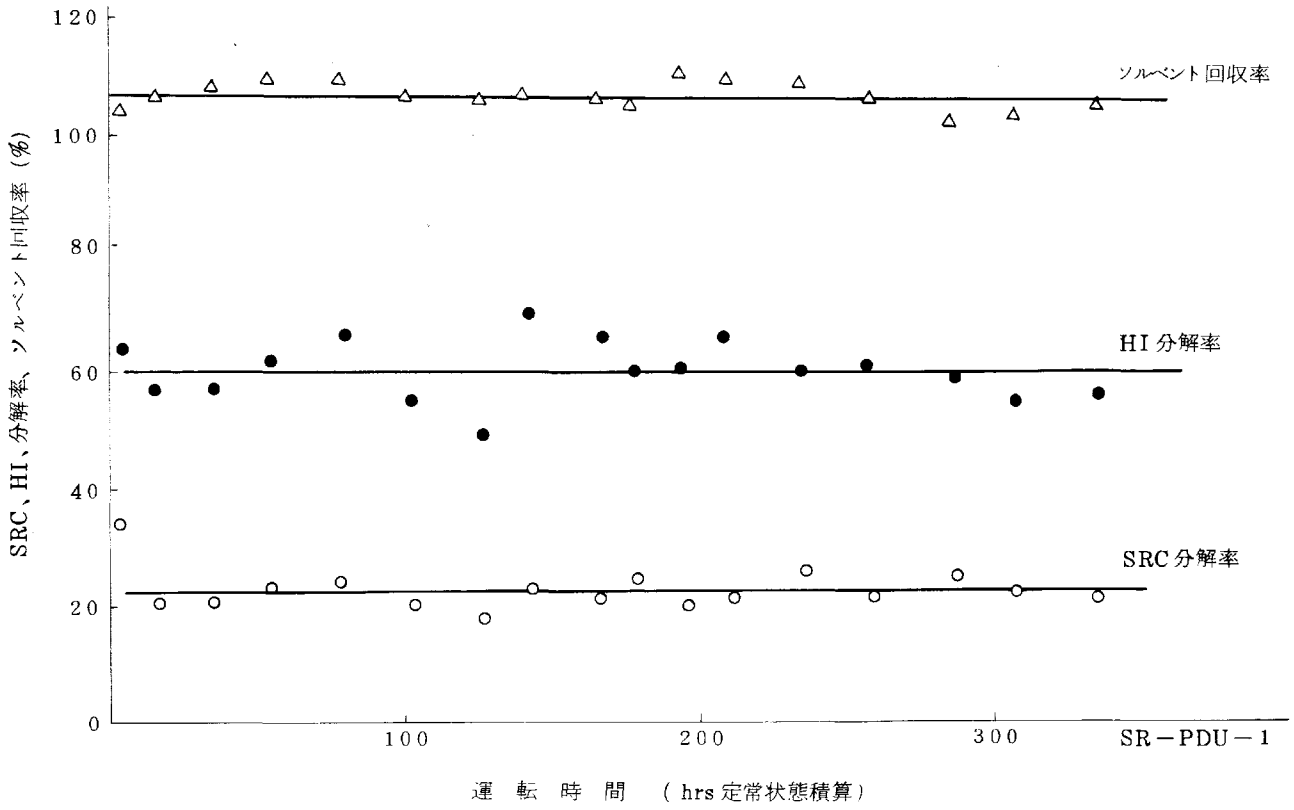


図3－12　水添ソルベントによるSRC水添反応（SRC、HI、BI分解率ソルベント回収率の経時変化）
物質収支の補正（均一補正をした）

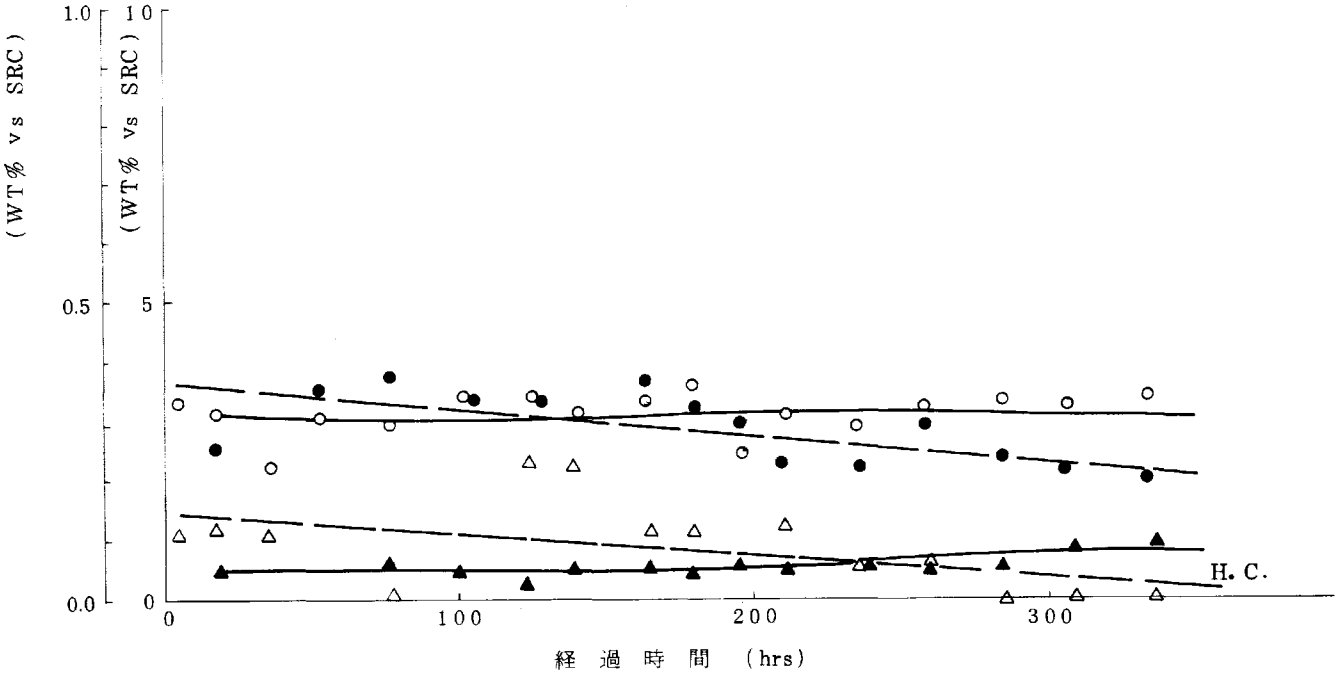


図3－13　オフガス組成の経時変化（SR-PDU-1）

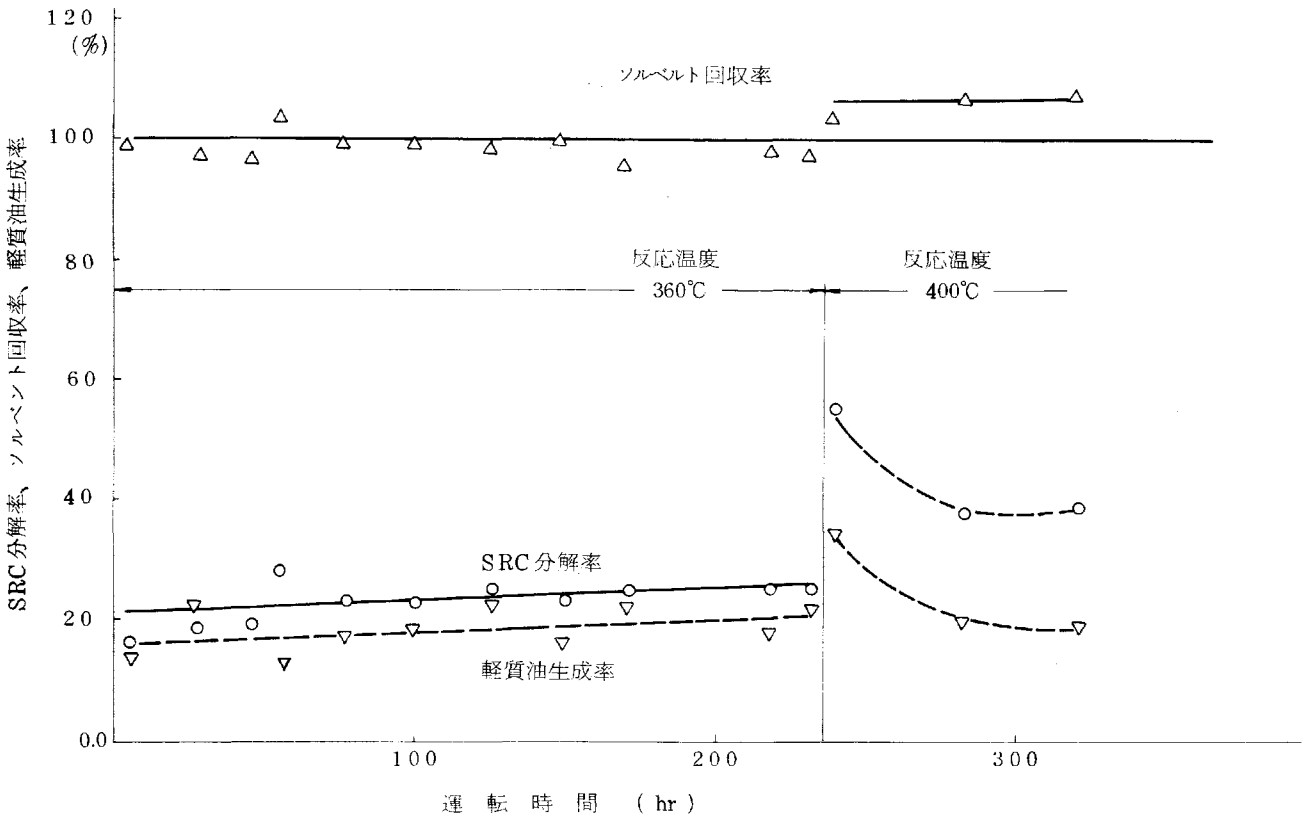


図3—14 未水添ソルベントによるSRC水添反応(SR-PDU-4)

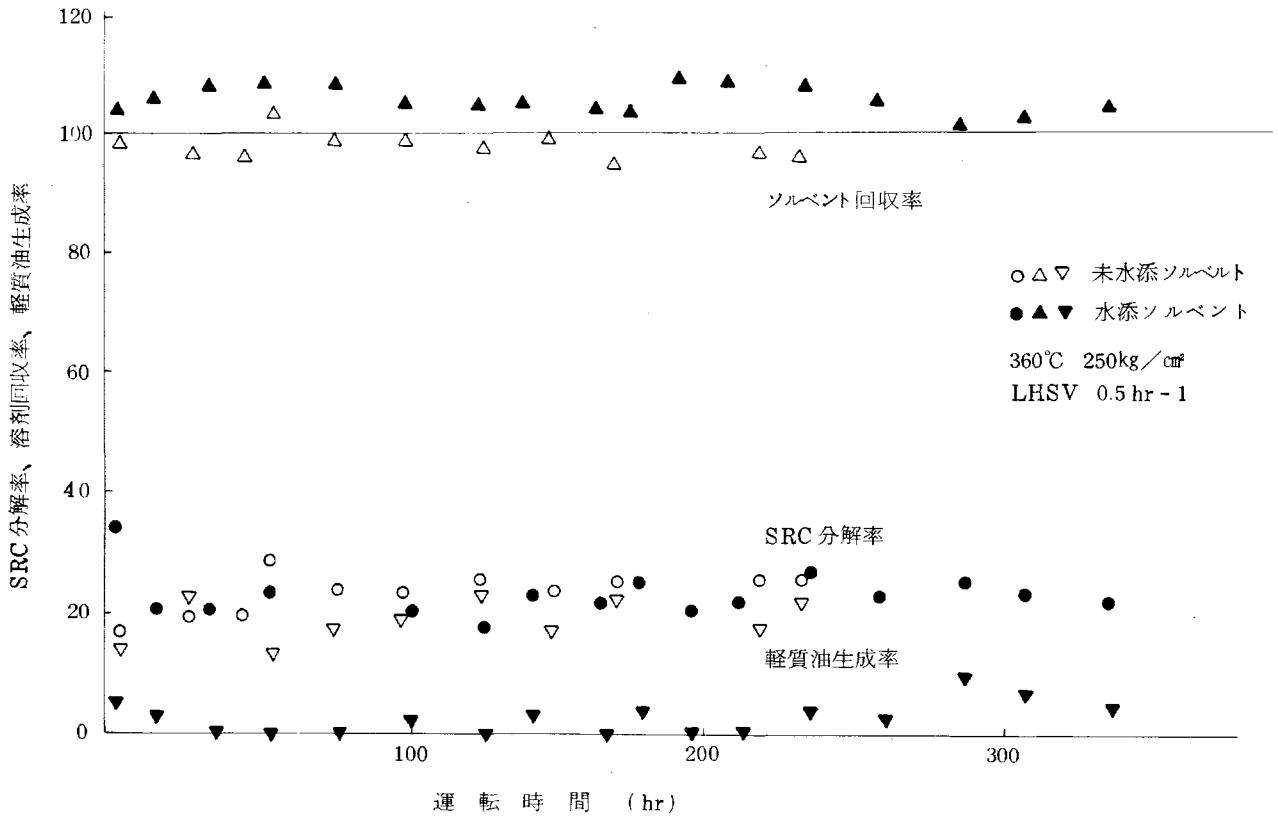
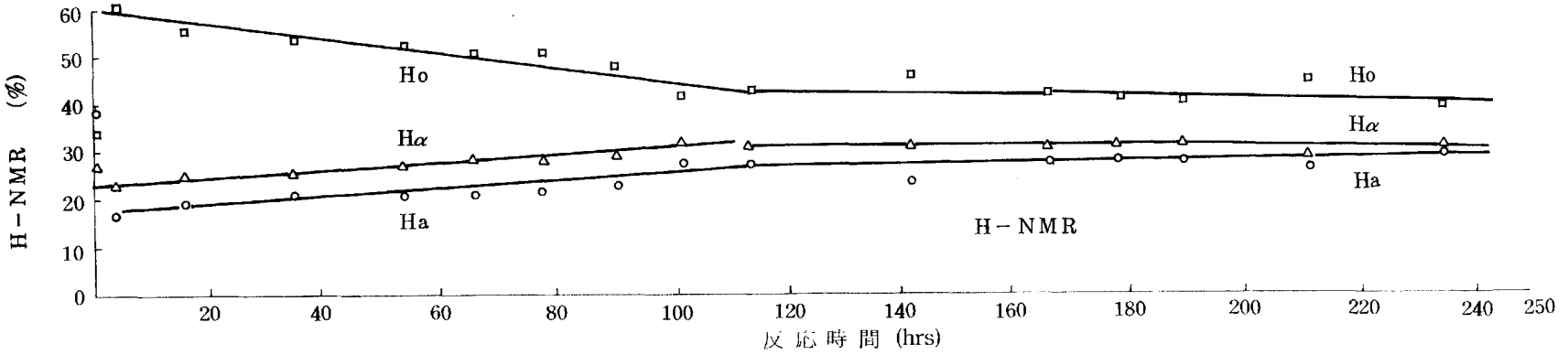


図3—15 ソルベント性状の違いとSRC分解率、軽質油生成率、ソルベント回収率の比較



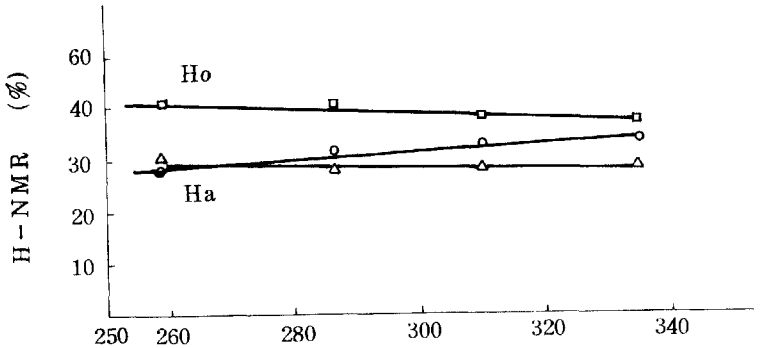


図3－16　SRC水添生成溶液のH－NMRによる水素種分布の経時変化（SR-PDU-1）

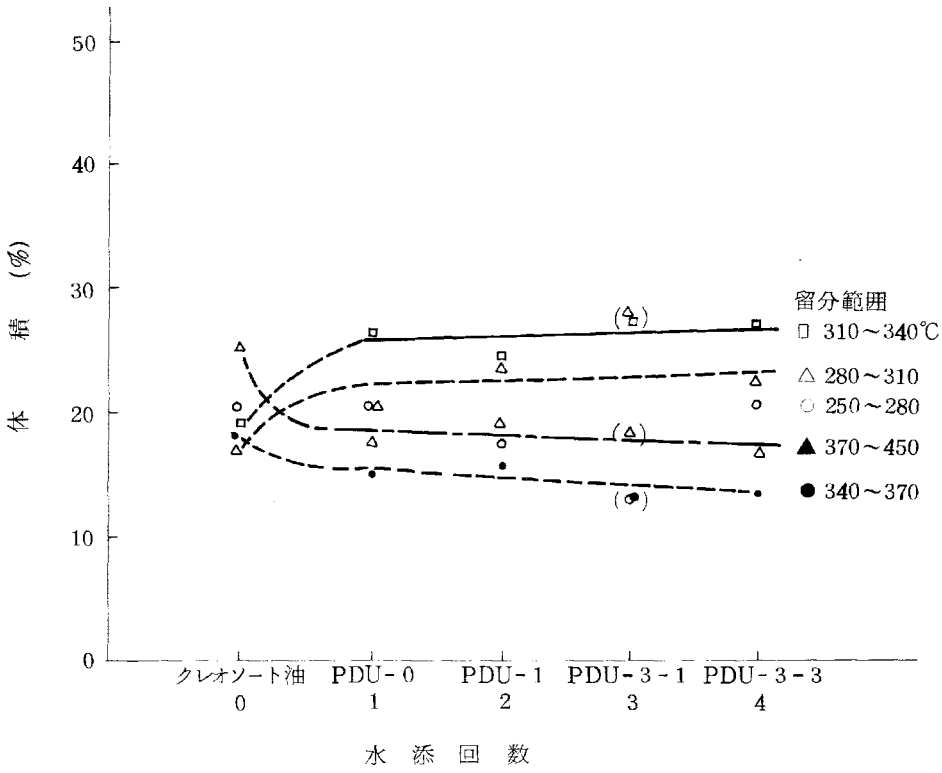


図3－17　360℃における水添回数とソルベント蒸留曲線の変化

(注) 図中（　）は原料調製時のソルベントの 250 ～ 280 ℃留分が他より低いため参考値とした。

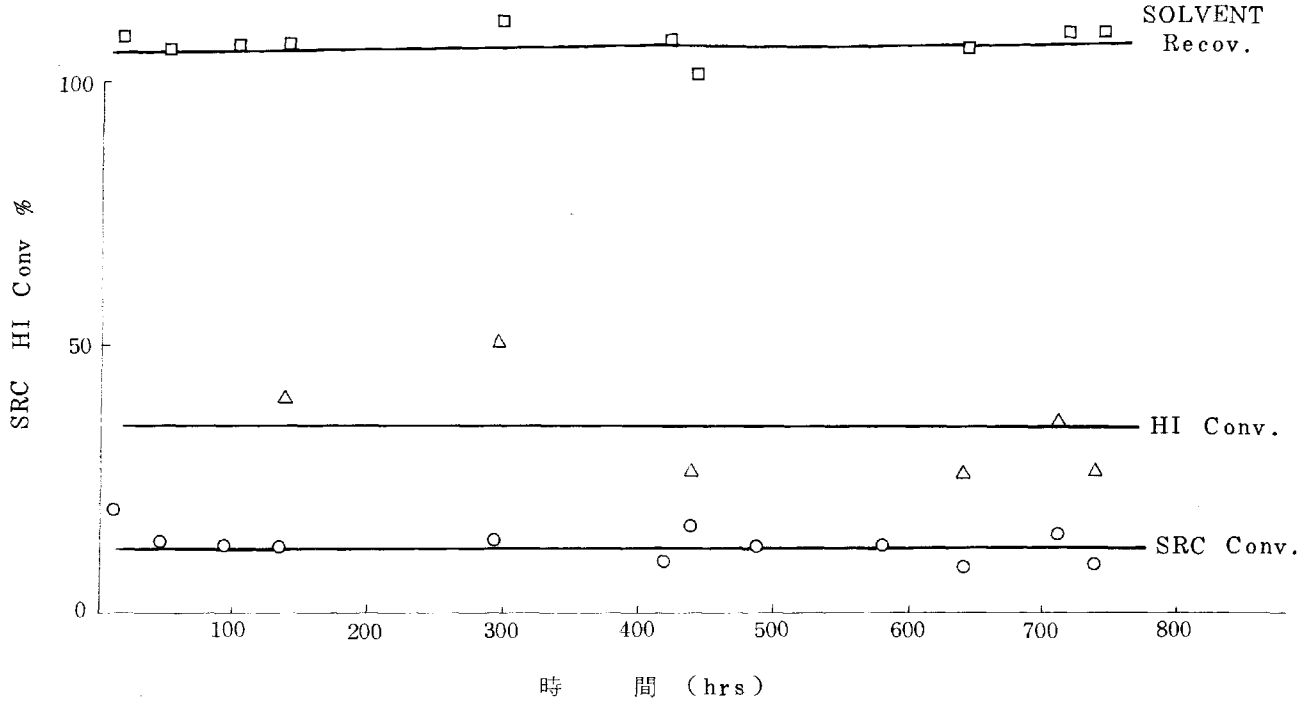


図3－18　360℃水添反応における SRC，HI，分解率の経時変化（SR－PDU－6）

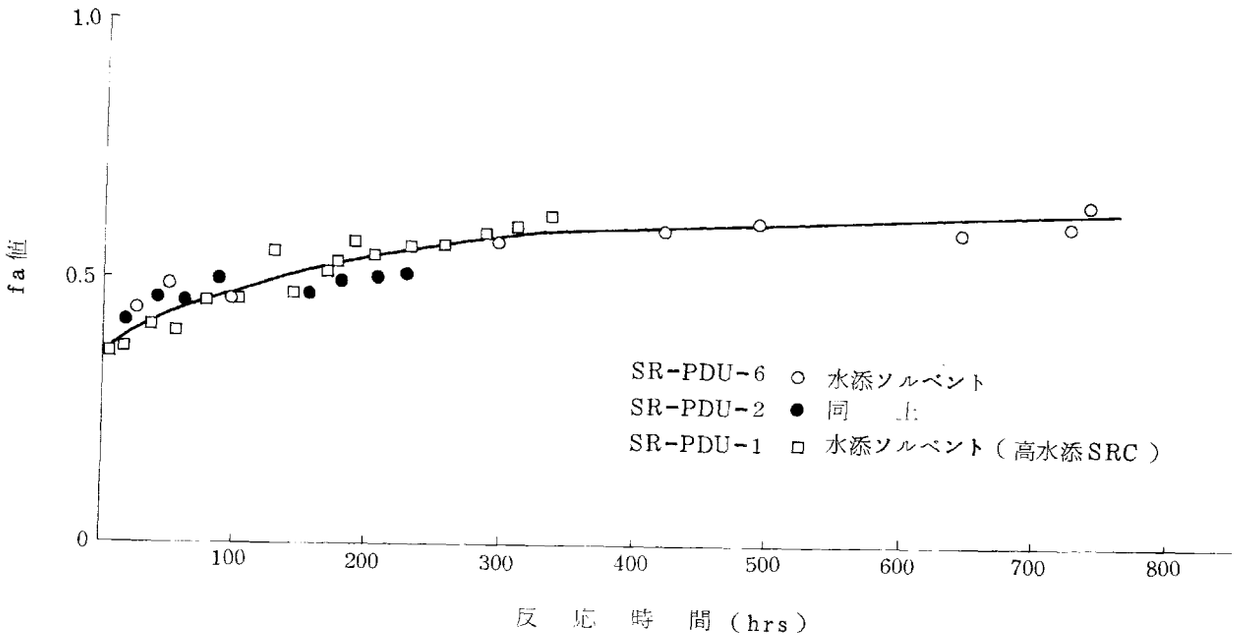


図3－19　回収ソルベントｆａ値の経時変化比較

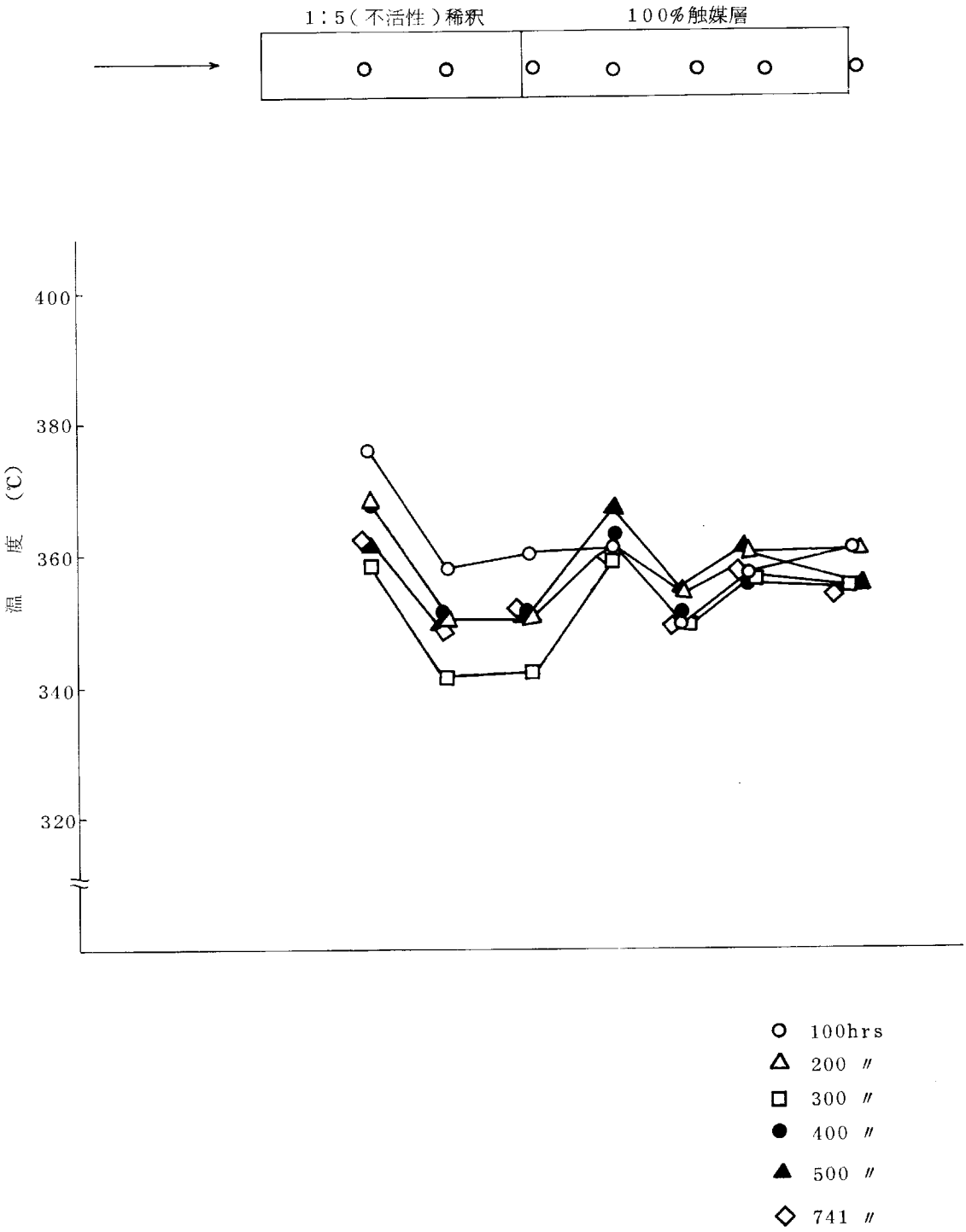


図3－20　触媒層内部温度の経時変化

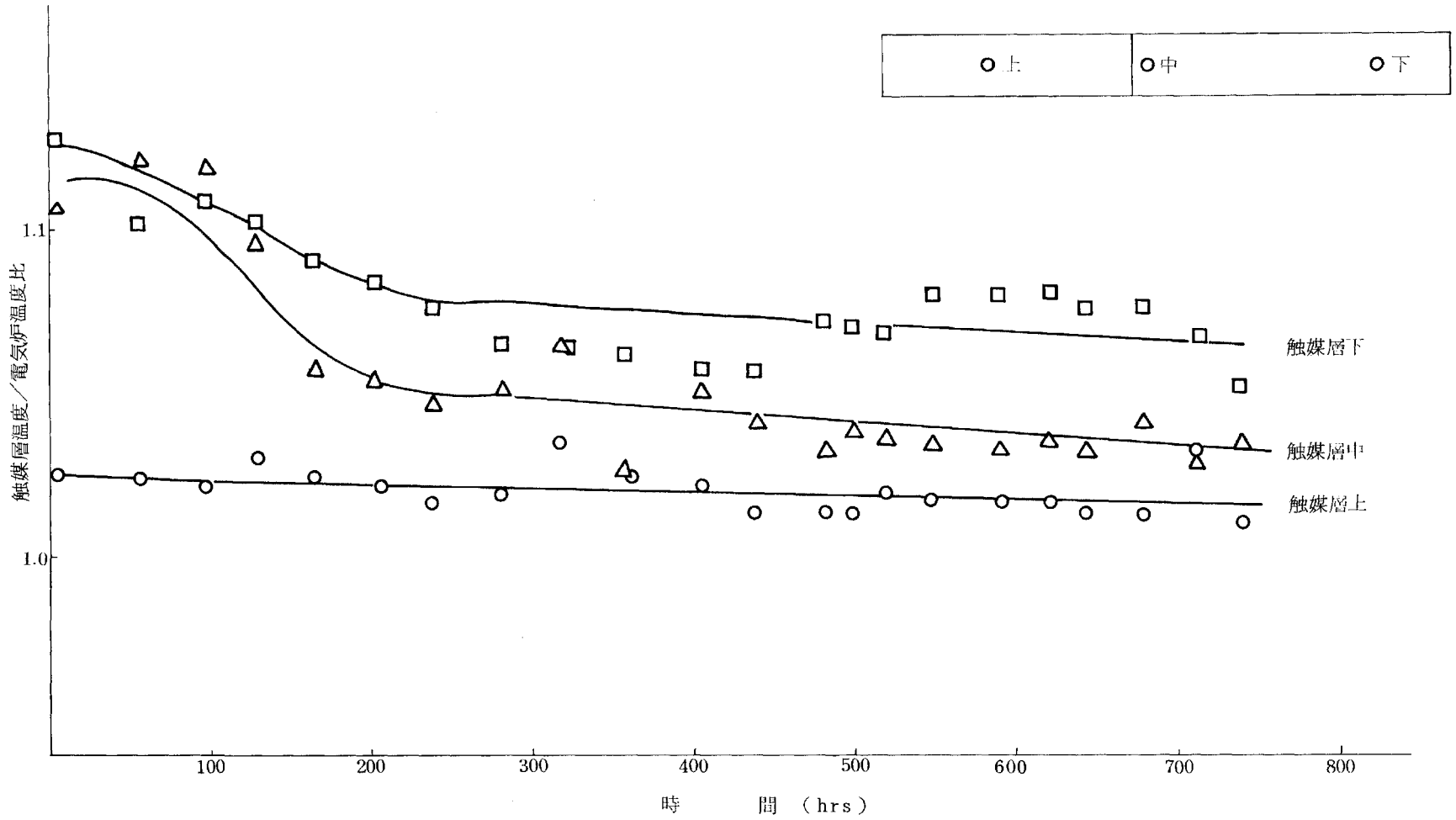


図3－21　触媒層温度／電気炉温度比の経時変化

4. 脱水技術に係る研究

(1) 小型連続テスト装置による生褐炭オイルスラリーの脱水試験

イ. 実験装置と原料

使用した実験装置のフローシートを図4－1に示す。

使用した原料は市販のクレオソート油と、豪州より入手したモーエル褐炭である。モーエル褐炭は炭田で採取後、ドラム缶に封入し、当社へ送付されたものを粗粉砕して使用した。

原料炭の工業分析結果、および元素分析の結果を表4－1に示す。又、原料炭の粒度分布を図4－3に示す。

溶剤は1次水添系に使用する溶剤と同一であることが望ましいが、実験に使用する溶剤の量が多いので、市販されているクレオソート油を用いた。1次水添の溶剤での確認テストは'82年度に行う予定である。（オートクレーブを用いての回分テストで1次水添平衡溶剤とクレオソート油の相関性は確認済である。）

クレオソート油の元素分析結果を表4－2に、蒸留曲線を図4－4に示す。

ロ. 実験方法

(i) 原料調整

実験に使用する褐炭と溶剤を所定の混合比に各々秤量してボールミルに投入し、混合・粉砕を行う。微粉砕した石炭スラリーをスラリータンクに貯える。

(ii) 運転操作

原料スラリーをフィードタンクに送入し、スラリーポンプを稼動して、スラリーを予熱器→蒸発管→気液分離器へと圧送すると同時に、予熱器、蒸発管のヒーターを入れ、所定の温度へと昇温する（図4－1）。

温度・圧力および流量が所定の値に達すると、その状態（定常状態）を約1時間保持し、その間に必要なデータを採取する。

定常状態で採取するデータは

供給スラリー量……フィードタンクの減量による

凝縮水量……メスシリンダーによる

発生油量……メスシリンダーによる

脱水スラリー量……脱水スラリー受器の増量による

温　　度……予熱器、蒸発管、気液分離器など

圧　　力……蒸発管、蒸気ラインなど

電　　力……予熱器、蒸発管用ヒーター

である。

分析に供するサンプルは必要に応じて採取し、密閉後分析室に送付する。

実験終了後は、クレオソート油をフィードタンクに投入し、クレオソート油で系内を充分に洗浄する。

ハ. 実験条件および分析方法

テストは蒸発管々径、蒸発圧力およびスラリー流体温度などを変えて行なった。そのテスト条件を表4－3に示す。

実施した分析および測定した物性は次のとおりであり、分析方法を表4－4に示す。

原料褐炭	工業分析
	元素分析
	粒度分布
原料スラリー	水分分析
	粒度分布
	粘　度
脱水スラリー	水分分析
	元素分析
	粘　度
生成水	水質分析

温度の測定点、流量の測定点を図4－5に示す。又、期間中に蒸発管内の温度分布を測定できるように改造補修したので、その温度測定点を図4－6に示す。

ニ. 実験結果

(i) 物質収支

物質収支は次のごとく算出した。

流入：フィードタンク（WV－1）のレベル変動より算出したもの。

フィードポンプ（WP－1）の吐出量の実測値より算出したもの。

流出：P_1 ＝ 脱水スラリー受器（WV－4）のレベル上昇分より求めたスラリー量

P_2 ＝ 冷却器（WE－3）での凝縮量

P_3 ＝ 冷却器（WE－4）での凝縮量

流出＝$P_1 + P_2 + P_3$（Kg）

として流出と流入の対応をとった。

(ii) 熱収支

熱収支は次のごとく算出した。

流入：予熱器（WH－1）および蒸発管（WH－2）の加熱に使用した熱量

流出：Q_1＝スラリーを蒸発温度まで加熱するのに要した熱量

Q_2＝水・油を蒸発するのに要した熱量

流出＝$Q_1 + Q_2$

として流出／流入を熱効率とした。

(iii) 脱水率

蒸発した水分量を原料スラリー中に含まれる水分量で除した値を脱水率とした。

原料スラリー中に含まれる水分量は工業分析により得られた分析値を基準にして算出したものと、カールフィッシャー分析法により得られた値を基準にして算出したものとの、２通り算出した。

蒸発水分量は実測した凝縮水分量を基準として算出したものと、脱水スラリーのカールフィッシャー分析法により得られた値を基準として算出したものとの、２通り算出した。

(iv) 伝熱係数

熱収支の際に算出したスラリーを加熱するのに要した熱量（Q_1）と水および油を蒸発するのに要した熱量（Q_2）との比率に伝熱面積（予熱器と蒸発管）を案分し、蒸発状態での伝熱係数を算出した。

(v) その他

元素分析値を基準とした元素収支、原料スラリーの粒度分布、生成水の水質分析などは特定のＲＵＮについて実施した。

物質収支、熱収支、脱水率および伝熱係数の算出結果を表４－５に示す。

ホ．結果の考察

(i) 物質収支

表４－５に示すようにＷＶ－１のレベルを基準として算出した物質収支は良好でほとんどのテストが±５％以内となっている。

WP－１ の吐出量の実測は、テスト前の WP－１ のストローク調整する際に実施する。従って、この算出法では、定常状態の期間中に、系内の圧力の影響を受けて、ポンプの吐出量が変動するというポンプ特性を考慮する必要がある。

WV－１ のレベル変化は図４－７に示すごとく一様な変化であり、WP－１ の吐出量を基準として算出する方法よりも信頼性が高いと判断される。

(ii) 熱収支

表４－５、図４－８に示すように熱収支（出／入）は0.5～0.8（平均0.65）である。

熱収支の値は熱効率を示しているが、これは外気温など炉が設置されている雰囲気の影響を強く受けるので、値が変動するがこの程度の変動は許容できる範囲にあると考えられる。

物質収支、熱収支ともに良好な結果を得ているので、以下に記述する脱水率・伝熱係数などのデータは信頼し得るに足りると判断される。

(iii) 脱水率

脱水率は次のごとく算出した。

$$\text{工業分析ベース} = \frac{\text{WE－3より得られた水分量}}{\text{原料褐炭の工業分析値（水分）を基準とした原料スラリー中の水分量}}$$

$$\text{KF（カールフィッシャー）分析ベース} = \frac{\text{脱水スラリー中のKF分析値を基準とした水分量}}{\text{原料スラリー中のKF分析値を基準とした水分量}}$$

図４－９に示すごとく、工業分析ベースの値とＫＦ分析ベースの値とは良好な対応を示すが、脱水率が７０％以上となると、工業分析ベース＞ＫＦ分析ベースの傾向がみられ、８５％以上においては、その傾向が顕著である。

これは、原料炭中の図４－１０に示されたような水分の保有状態に関係があると推定される。即ち、原料褐炭の細孔内に存在する工業分析（ＪＩＳ法）やカールフィッシャー法では検出し得ない水分が、褐炭が熱的影響を受け外部に抽出され、カールフィッシャー法で検出されたことによるものと考えられる。

カールフィッシャー法で原料スラリー中の水分を測定した結果と原料炭の工業分析値（水分）より算出した原料スラリーの水分量との比較例を表４－６に示す。この表に見られるごとく、分析法による差異はないと判断される。

操作要因の中で、温度・圧力は脱水率に顕著は影響を与えていない。脱水率に強く影響する因子は温度差（被加熱流体と管壁の温度との差）であるように見受けられる。これは、脱水率を高く（９０％以上）するには被加熱流体を水の飽和温度以上に保つ必要がある（オートクレーブによる結果）ことから、加熱面での温度が流体の平均温度より高い程脱水率が大きくなるものと考えられる。

１次水添反応の原料としては、９０～９５％以上の脱水率が要求されるが、このような脱水率を達成し得る見通しを得た。

脱水率が高くなるにつれて脱水スラリーの粘度は上昇してくる（図４－１１）。これは脱水された水分が存在していた空間に溶剤が入り込む（水と油の置換）ことにより、脱水率が高くなるにつれて、溶剤として機能する油分が減じ、溶剤／石炭比を減じたときと同じような現象が生じてくるためと考えられる。脱水スラリーの密度は脱水率が高くなると上昇する（図４－１２）。

脱水と同時に油分が抽出されるが、この油分は脱水率が高くなるにつれて重質化してくる（図４－１３）。この傾向は、脱水率が９５％以上になると明確にあらわれる。

(iv) 伝熱係数

伝熱係数は予熱領域（顕熱移動）におけるものと、蒸発領域（潜熱移動）におけるものとの二種類について検討した。いずれにおいても解析が完了していないため、ここでは中間報告として述べる。

A. 予熱領域における伝熱係数

蒸発管（２５Ａ）を予熱器として利用し、クレオソート油の予熱を行い、予熱領域の伝熱係数を算出した。

この時の蒸発管（予熱）内での温度挙動（液温と壁温）を図４－１４に示す。

さらに、この時の伝熱係数ｈを温度差（液温と壁温の差）の平均値に対してプロットすると図４－１５のようになる。この傾向（伝熱係数が温度差に比例する）は自然対流の場合の熱伝達挙動の結果得られる伝熱係数のパターンに類似している。

自然対流の垂直平板壁面の伝熱係数の式は次のごとくあらわされている。

$Grf \cdot Prf < 10^4$ $\quad Nuf = 1.36(Grf \cdot Prf)^{1/6}$

$Grf \cdot Prf = 10^4 \sim 10^9$ $\quad Nuf = 0.59(Grf \cdot Prf)^{0.25}$

$Grf \cdot Prf > 10^9$ $\quad Nuf = 0.13(Grf \cdot Prf)^{1/3}$

ここで、Nuf ： ヌッセルト数〔－〕 at temp. f

Grf ： グラスホフ数〔－〕 〃

Prf ： プラントル数〔－〕 〃

である。

実験より得られた結果は図４－１６であり

$Nuf = 0.05(Grf \cdot Prf)^{0.32}$ ……CASE 1

$Nuf = 0.15(Grf \cdot Prf)^{0.27}$ ……CASE 2

ただし、$Grf \cdot Prf = 10^8 \sim 10^9$

となる。

CASE 1 ：予熱区間を２ m^* として算出した場合

CASE 2 ：予熱区間を１ m^* として算出した場合

＊：図４－１４に記入している予熱区間

このことにより、このような系においては自然対流の伝熱パターンが支配的であると考えられる。

上記の結果はクレオソート油で得たものであり、石炭スラリー又は溶剤種が異なる場合は、ある程度異った結果が得られると考えられる。それらの解析については物性－特に粘度－に対する考察が必要であり、今後の課題である。

B．蒸発領域における伝熱係数

蒸発操作において、被加熱流体の温度は被加熱流体の蒸発が開始される前に、その時の飽和温度を越える現象があることが知られている。蒸発管内の温度分布を測定し蒸発管内のこのような現象から蒸発領域を推定して伝熱面積を求め、伝熱係数の算出を試みた。

この時の蒸発管内の温度パターンを図４－１７に示す。これにより得られた伝熱係数 h′ を表４－５の伝熱係数ｈ（ 5)-④項記載の方法で算出した伝熱係数）と比較すると表４－７のようになる。

得られた伝熱係数 h′ は表４－５に記載された値ｈと比較的良好な一致を見せている。従って蒸発領域の伝熱係数として表４－５のデーターを用いることが可能である。

しかしながら、蒸発領域の伝熱パターンは、熱流束、液物性などの影響を強く受け、複雑であるがゆえに、伝熱係数の推算方法は確立されていない。本プロセスの系のごとく、ガス（僅少量）一液一固の３相で、かつ、蒸発物質が油分を含有する水及び油である場合は、蒸発の際の流体挙動はより複雑であると推定される。従って、蒸発領域の伝熱機構を追求すると共に、実験によりさらに伝熱係数の信頼性を高める（即ち、溶剤種・石炭濃度などの因子の影響を実験的に確認する）ことが今後の課題である。

(V) その他

A．生成水水質

得られた生成水の水質分析結果を表４－８に示す。これらの値はオートクレーブテストで得られた値（表４－９）とほぼ同様な値を示している。

今回の実験で使用した原料溶剤はクレオソート油であるため、１次水添系で使用する溶剤を用いた場合は、生成水の水質分析結果が若干変動するものと考えられる。しかし、その変動の程度がオートクレーブテストで確認した範囲と同程度であるとすれば、（今後、１次水添系溶剤を用いて小型連続テスト装置で確認する予定）生成水の処理は現有の技術の適用が可能であると判断される。

B．乾燥炭スラリーの密度

乾燥炭スラリーの密度測定結果を表４－１０に示す。

乾燥炭スラリーの密度は 1.1 ～ 1.2 の範囲にあり、表４－１０、図４－１２より判断して乾燥方法の差異による影響は認められない。又、褐炭の濃度、乾燥炭の水分含有量の影響もほとんど認められない。

C．元素分析

元素分析結果を表４－１１に示す。

流入／流出の元素収支を図４－１８に示す。

図４－１８において、流出(2)は流出(1)をベースにして脱水スラリー、生成水、生成油の生成量の比率に応じて比例配分したものである。

現在入手しているデータでは収支が比較的よくとれているが、データの点数が少いので、点数を多くすることにより、データの信頼性を高めていく必要がある。

D．原料スラリーの粒度分布

図４－１９～２１にボールミルで粉砕した後の原料スラリー中の褐炭の粒度分布を示した。

これによると、１次水添の原料として必要な程度に粉砕されており、粉砕は充分になされていると考えられる。

小型連続テスト装置に設置されているボールミルの粉砕特性として、回転数および粉砕時間の影響が若干認められる。

測定に供する試料の前処理方法は、測定結果に顕著な影響を与えている（図４－２２）。このことから、現在は乾燥しないで測定する方法を採用している。尚、測定装置はマイクロトラック粒度分析計である。

ヘ．今後の課題

脱水工程で得られた脱水スラリー液化特性（１次水添反応特性）については、１次水添系で得られた繰返し溶剤を用いた石炭スラリーで次年度に行う予定である。（オートクレーブテストでは確認済である。）

更に、本プロセスの開発に際しては、蒸発缶の構造の研究開発が必要であり、次年度業務として計画している。

ト．まとめ

A．１次水添反応の原料として必要な９０～９５％以上の脱水率を連続的に達成し得るという見通しを得た。

B．伝熱係数に関しては、検討を加える余地を残しているが、予熱領域・蒸発領域の双方の伝熱係数が得られた。

C．１次水添系で使用される溶剤（繰返し溶剤）を用いての脱水特性などの確認実験、および蒸発缶の構造検討などが次年度の主たる業務である。

表一覧

表４－　１　原料炭の工業、元素分析結果（粗粉砕後）……
表４－　２　クレオソート油の元素分析結果……
表４－　３　テスト条件一覧……
表４－　４　分析方法……
表４－　５　テスト結果のまとめ……
表４－　６　原料スラリーの水分量算出法の比較……
表４－　７　伝熱係数算出法の比較……
表４－　８　生成水の水質……
表４－　９　オートクレーブテストにおける生成水の水質……
表４－１０　乾燥炭スラリーの密度……
表４－１１　原料スラリー、脱水スラリーおよび生成油の元素分析結果……

表4－1　原料炭の工業、元素分析結果（粗粉砕後）

ドラム缶 No.	工業分析			元素分析			
	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
1	57.05	1.20	23.14	66.12	4.48	0.50	0.19
8	57.87	1.14	22.46	65.46	4.47	0.50	0.17
10	58.42	1.15	22.28	64.34	4.38	0.48	0.20
14	57.82	1.18	22.58	65.86	4.50	0.48	0.20
20	60.90	1.04	20.92	67.12	4.90	0.52	0.25
28	59.88	0.89	21.80	66.12	4.72	0.54	0.25
31	59.96	1.01	21.25	66.68	4.75	0.50	0.28
38	59.02	1.04	21.84	66.64	4.76	0.46	0.23

表4－2　クレオソート油の元素分析結果

ドラム缶 No.	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
3	90.50	6.19	0.88	0.43
4	89.82	6.16	0.83	0.42
5	90.06	6.31	0.88	0.45
6	89.91	6.26	0.88	0.45
10	90.27	6.31	0.89	0.44
11	90.10	6.26	0.98	0.45

表4－3　テスト条件一覧

RUN No.	蒸発圧力 (Kg/cm²G)	solv/MAFC	スラリー量 (ℓ/h)	蒸発温度 (℃)	蒸発管入口温度 (℃)	蒸発管出口温度 (℃)	蒸発管管径
25	3.6	2.5	49.6	148	153	153	15A
29	3.9	2.5	31.5	151	153	155	15A
30−1	2.9	2.5	29.9	142	147	144	15A
30−2	3.2	2.5	29.9	145	148	149	15A
33−1	5.3	2.5	30.4	160	165	166	15A
33−2	6.2	2.5	30.4	166	169	181	15A
34−1	1.2	2.5	30.0	123	128	128	15A
26−1	2.8	3.0	28.1	141	143	142	15A
26−2	2.8	3.0	29.5	141	144	142	15A
26−3	3.2	3.0	28.8	145	147	146	15A
26−4	3.4	3.0	28.8	147	149	150	15A
36−1	3.1	2.5	27.8	144	145	146	15A
35−1(再)	1.3	2.5	28.2	125	126	126	15A
35−2(再)	1.3	2.5	28.2	125	127	127	15A
34−2(再)	1.6	2.5	28.1	128	132	130	15A
34−3(再)	1.6	2.5	28.1	128	133	131	15A
34−4(再)	1.6	2.5	28.1	128	132	132	15A
151−1	3.1	2.5	20.7	144	146	145	25A
151−2	3.1	2.5	20.7	144	147	145	25A

RUN No.	(Kg/cm²G)	solv/MAFC	スラリー量 (ℓ/h)	蒸発温度 (℃)	蒸発管入口温度 (℃)	蒸発管出口温度 (℃)	蒸発管管径
150−1	3.1	2.5	18.1	144	146	144	25A
150−2	3.2	2.5	18.1	145	146	145	25A
104−1	3.2	2.5	28.1	145	138	146	25A
104−2	3.2	2.5	28.1	145	140	146	25A
104−3	3.4	2.5	28.2	147	135	147	25A
104−4	3.4	2.5	28.2	147	135	147	25A
105−3	4.7	2.5	28.7	156	143	156	25A
105−4	4.6	2.5	28.7	156	143	156	25A
106−3	0.8	2.5	27.7	118	107	118	25A
106−4	0.8	2.5	27.7	118	112	118	25A
106−1	1.0	2.5	28.9	120	118	120	25A
106−2	1.0	2.5	28.9	120	119	121	25A
105−1	4.8	2.5	30.0	157	144	157	25A
105−2	4.8	2.5	30.0	157	144	158	25A
110−1	3.3	2.5	28.8	146	151	147	25A
110−2	3.3	2.5	28.8	146	151	148	25A
110−3	3.4	2.5	28.2	147	151	150	25A
111−1	5.1	2.5	28.4	159	166	167	25A
111−2	5.1	2.5	28.4	159	165	168	25A

表4－4　分析方法

生成水の水質分析

PH	JIS K 0102 ガラス震極法
NH_3－N	フエノール次亜塩素酸法
NO_2－N	N－（1－ナフチル）エチレンジアミン・スルファニル酸法
NO_3 N	還元、N－（1－ナフチル）エチレンジアミン・スルファニル酸法
BOD_5	JIS K0102 直接希釈法
TOC	JIS K0102 （参考）燃焼－赤外線分析法
CODcr	JIS K0102 重クロム酸カリウムによる酸素消費量
フエノール類	JIS K0102 4－アミノアンチピリン法
T－S	比濁法
S^{2-}	JIS K0102 滴定法
SO_4^{2-}	JIS K0102 比濁法
n－ヘキサン抽出物質	JIS K0102 液－液抽出法

原料褐炭、スラリーの分析

工業分析	JIS M8812
元素分析	JIS M8813
スラリー中の水分分析	カールフイッシャー法

表4−5　テスト結果のまとめ

RUN No.	物質収支（出側／入側）		熱収支（出側/入側）	脱水率（%）		蒸発区間の伝熱係数
	WP−1ベース	WV−1ベース		工業分析ベース	KF分析ベース	(Kcal/m²・h・℃)
25	1.00	1.00	0.60	91.2	89.0	480
29	1.04	0.99	0.55	94.8	90.2	390
30−1	0.98	0.98	0.74	70.9	69.7	960
30−2	0.99	0.99	0.71	80.4	78.3	330
33−1	0.98	0.97	0.69	87.3	90.8	790
33−2	1.01	1.01	0.79	95.7	88.5	440
34−1	1.04	1.04	0.76	80.3	73.9	410
26−1	0.93	1.00	0.75	70.2	69.9	450
26−2	0.96	0.97	0.75	72.8	75.2	340
26−3	0.94	0.98	0.72	91.7	78.2	310
26−4	0.94	0.98	0.71	90.2	85.7	280
36−1	0.89	0.96	0.62	59.4	56.7	240
35−1(再)	0.94	1.01	0.65	53.4	45.6	250
35−2(再)	0.94	1.01	0.64	53.6	49.7	140
34−2(再)	0.90	0.96	0.66	81.3	71.2	290
34−3(再)	0.93	0.99	0.71	82.4	77.8	210
34−4(再)	0.93	1.00	0.69	82.2	78.4	150
151−1	0.98	0.97	0.58	36.6	38.6	130
151−1	0.98	0.96	0.60	47.2	45.9	80

RUN No.	物質収支（出側／入側）		熱収支（出側／入側）	脱水率（%）		蒸発区間の伝熱係数
	WP−1ベース	WV−1ベース		工業分析ベース	K下分析ベース	(Kcal/m²・h・℃)
150−1	0.83	0.93	0.66	51.3	46.0	90
150−2	0.88	0.99	0.60	60.2	52.8	60
104−1	0.90	0.96	0.69	15.0	22.6	80
104−2	0.94	1.01	0.60	16.0	18.3	50
104−3	0.97	1.04	0.61	30.6	25.0	80
104−4	0.98	1.04	0.60	35.4	28.2	70
105−3	0.89	0.93	0.57	11.4	16.0	80
105−4	0.97	1.01	0.60	16.0	10.9	60
106−3	0.96	1.04	0.61	14.0	12.3	60
106−4	0.95	1.04	0.53	17.9	14.0	60
106−1	0.97	1.00	0.71	20.4	19.4	120
106−2	0.99	1.03	0.71	21.7	16.0	110
105−1	1.03	1.03	0.59	20.8	18.1	120
105−2	1.01	1.01	0.62	23.8	23.7	100
110−1	0.96	1.00	0.68	94.2	83.2	640
110−2	0.99	1.03	0.72	94.3	85.4	340
110−3	0.90	0.95	0.66	100.	85.8	190
111−1	0.90	0.95	0.67	100.	89.6	590
111−2	0.93	0.99	0.58	98.5	92.0	380

表4－6　原料スラリーの水分量算出法の比較

RUN No.	生褐炭中の含水率 (%)	原料スラリー中の水分量 K下値ベース (%)	原料スラリー中の水分量 工業分析ベース* (%)
34－1	58.9	28.0	28.9
36－1,2	58.4	28.3	28.6
35－1,2 (再)	60.1	28.7	29.4
34－2,3,4 (再)	57.4	27.8	28.1
151－1,2	59.2	27.7	29.0
150－1,2	59.0	27.7	28.9
104－1,2	59.8	27.7	29.3
104－3,4	56.7	27.7	27.8
105－3,4	57.6	27.8	28.2
106－3,4	58.2	27.7	28.5
106－1,2	59.2	28.2	29.0
105－1,2	58.4	28.2	28.6
110－1,2	57.1	27.2	28.0
111－1,2	58.5	28.5	28.7

$$* \quad \frac{\text{生褐炭量} \times \text{含水率}}{\text{生褐炭量} + \text{溶剤量}}$$

表4－7　伝熱係数算出法の比較

RUN No.	h (Kcal/m²·h·℃)	h′ (Kcal/m²·h·℃)
151－1	130	116
151－2	80	80
104－1	80	111
104－2	50	83
104－3	80	100
104－4	70	75
105－3	80	60
105－4	60	33
106－3	60	56
106－4	60	55
106－1	120	205
106－2	110	123
105－1	120	116
105－2	100	94

表4－8　生成水の水質

RUN No.	pH (－)	NH_3-N (mg/ℓ)	NO_2-N (mg/ℓ)	NO_3-N (mg/ℓ)	BOD_5 (mg/ℓ)	TOC (mg/ℓ)	CODcr (mg/ℓ)	フエノール類 (mg/ℓ)	T－S (mg/ℓ)	S^{2} (mg/ℓ)	SO_4^{2-} (mg/ℓ)	n－ヘキサン抽出物質 (mg/ℓ)
29	6.50	20.8	<0.5	<0.5	7250	3540	10200	3300	4.63	<0.5	<1	3.9
33-2	6.02	34.8	<0.5	<0.5	12920	5730	16670	6400	<0.3	<0.5	<1	75.6
26-3	6.15	36.2	<0.5	<0.5	13770	6480	16170	6700	<1	<0.5	<1	7.3
26-4	6.18	36.2	<0.5	<0.5	14120	6420	17570	6600	<1	<0.5	<1	11.6
34-4(再)	6.03				9310	4820	7490	1300	2.8			34
150-2	6.04				9740	4160	9910	3700	1.3			102
110-3	6.02				5100	2920	6070	2020	<2			28.8

表4－9　オートクレーブテストにおける生成水の水質

RUN No.	TOC (mg/ℓ)	COD_{Mn} (mg/ℓ)	フエノール類 (mg/ℓ)	n－ヘキサン抽出物質 (mg/ℓ)
cr－15	3,775	7,300	3,230	282
cr－13	4,050	8,200	3,410	284
cr－19	2,900	7,820	3,320	

表4－10　乾燥炭スラリーの密度

サンプル No.	原料秤量 褐炭 1)	原料秤量 クレオソート油	サンプル	2) solv/C(MAF)	スラリー重量	容積 ( )内測定時温度	密度 (mg/ℓ)
WD－1	100 g	170.4	到着炭	2.0	270.4	230(18℃)	1.17^{6}
－2	50	106.5	〃	2.5	156.5	134(〃)	1.16^{8}
－3	50	127.8	〃	3.0	177.8	154(〃)	1.15^{5}
－4	30	72.2	真空乾燥炭	2.8	98.9	88(21℃)	1.12^{4}
－5	30	86.6	〃	3.4	113.3	101(〃)	1.12^{2}
－6	40	85.2	〃	2.5	120.8	107(〃)	1.12^{9}
－7	30	63.9	到着炭	2.5	93.9	82(〃)	1.14^{5}
－8	30	76.7	〃	3.0	106.7	94(〃)	1.13^{5}

注：1)到着ベースでの秤量

2)到着炭は水分11.5％、灰分3.3％、真空乾燥炭は水分0.5％、灰分3.71％としてそれぞれ計算。

表4－11　原料スラリー、脱水スラリーおよび生成油の元素分析結果

RUN No.	原料スラリー C (％)	原料スラリー H (％)	原料スラリー N (％)	原料スラリー S (％)	脱水スラリー C (％)	脱水スラリー H (％)	脱水スラリー N (％)	脱水スラリー S (％)	生成油 C (％)	生成油 H (％)	生成油 N (％)	生成油 S (％)
26 3	65.42	7.24	0.83	0.30	76.82	6.21	0.96	0.37	89.94	7.62	0.75	0.22
26-4	65.42	7.24	0.83	0.30	80.68	6.10	1.01	0.38	89.75	7.56	0.82	0.21
34-4(再)	57.74	7.52	0.49	0.30	70.72	6.27	0.69	0.38	90.58	7.48	0.33	0.25
150-2	58.77	7.40	0.52	0.31	64.42	6.72	0.58	0.35	89.80	7.15	0.30	0.26
104-3	59.15	7.30	0.54	0.31	59.27	7.08	0.62	0.34				
106-3	58.88	7.30	0.54	0.31	59.21	7.14	0.57	0.35				
106-4	58.88	7.35	0.58	0.32	61.60	7.21	0.62	0.34				

図一覧

図4－1　脱水小型連続テスト装置フロー ……
図4－2　原料炭の粒度分布 ……
図4－3　粗粉砕後の粒度分布 ……
図4－4　クレオソート油の蒸留曲線 ……
図4－5　温度、流量の測定点 ……
図4－6　蒸発管の温度測定点 ……
図4－7　WV－1のレベル変化 ……
図4－8　熱収支 ……
図4－9　脱水率算出法の比較 ……
図4－10　褐炭中における水分の含有形態 ……
図4－11　スラリーの粘度 ……
図4－12　スラリーの密度 ……
図4－13　生成油の比重 ……
図4－14　液温および壁温のパターン ……
図4－15　h_Lと△Tの関係 ……
図4－16　実験結果より求めたNuf とGrf・Prf の関係 ……
図4－17　蒸発管内の温度パターン ……
図4－18　元素収支 ……
図4－19　ボールミルの粉砕特性（アングルライナー3本設置） ……
図4－20　ボールミルの粉砕特性（アングルライナー3本設置） ……
図4－21　ボールミルの粉砕特性（クラットバーのみ設置） ……
図4－22　粒度分布測定時における前処理法の比較 ……

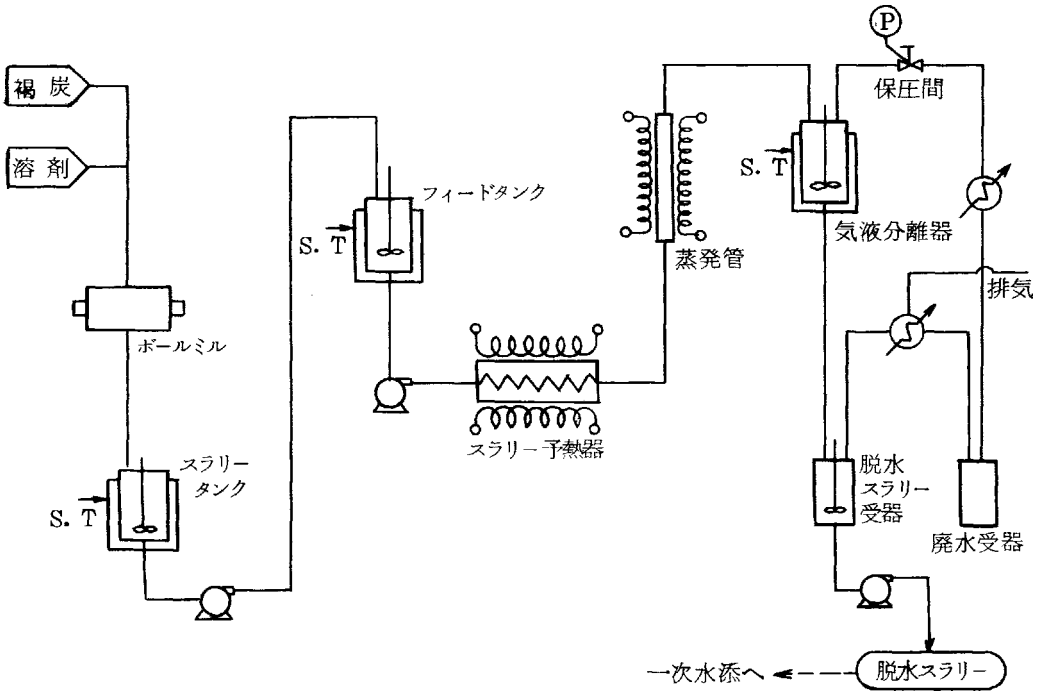


図4—1　脱水小型連続テスト装置フロー

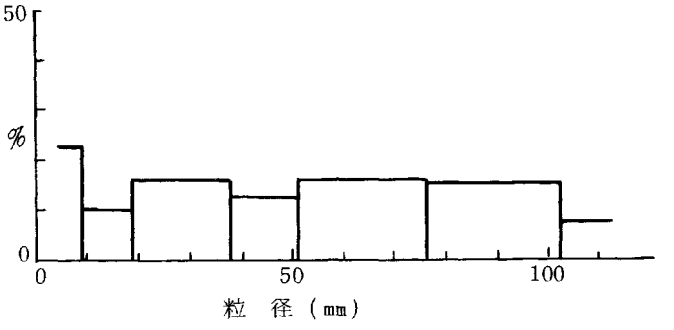


図4—2　原料炭の粒度分布

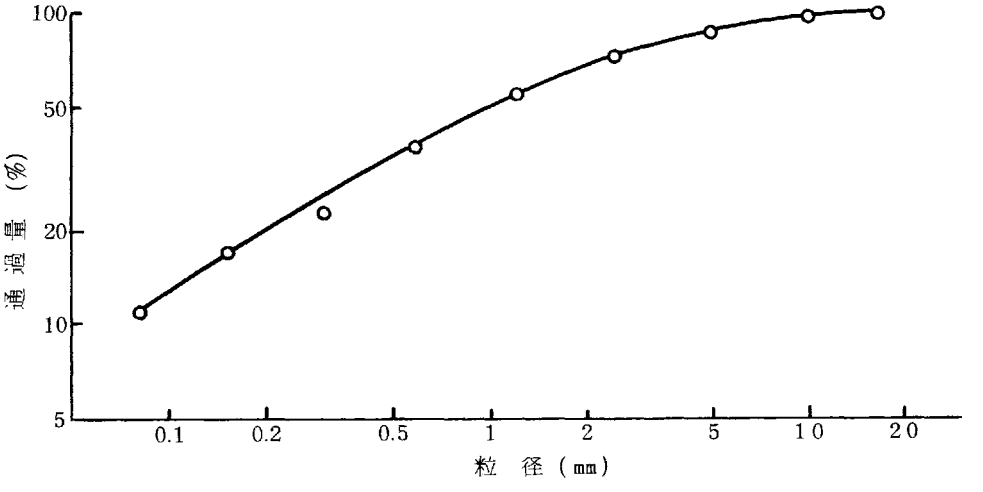


図4—3　粗粉砕後の粒度分布

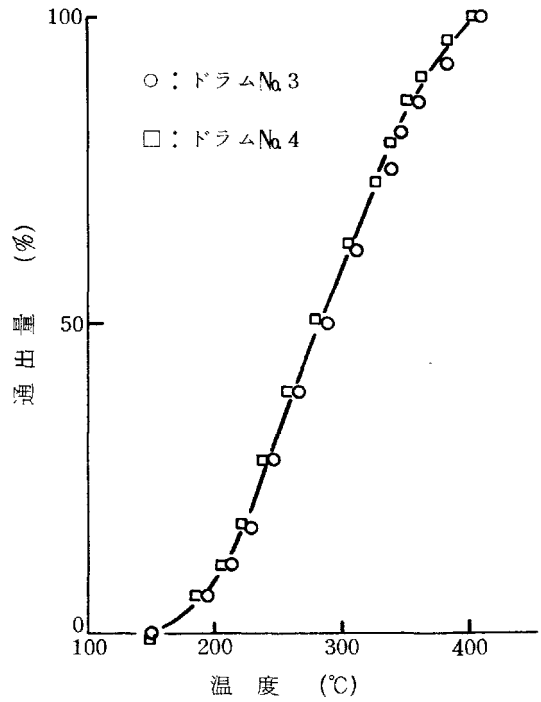


図4－4　クレオソート油の蒸留曲線

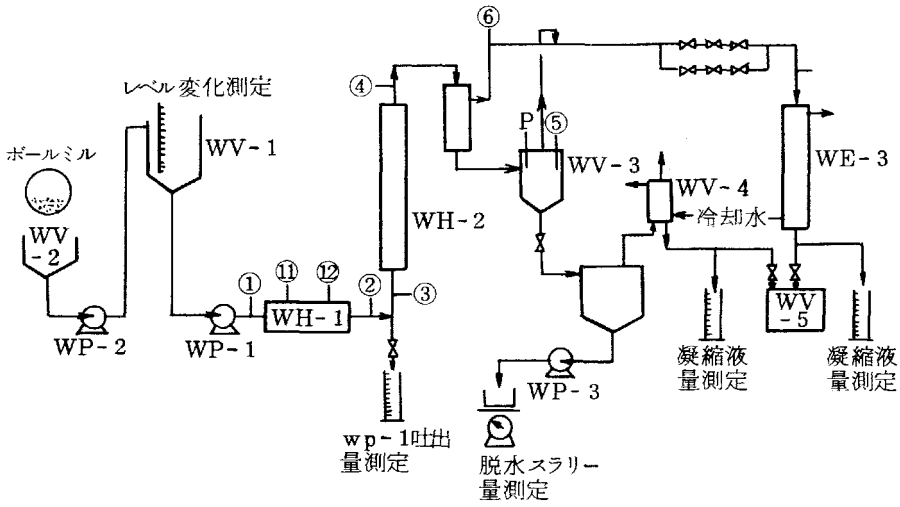


図4－5　温度、通量の測定点

（WH－2については図4－6参照）

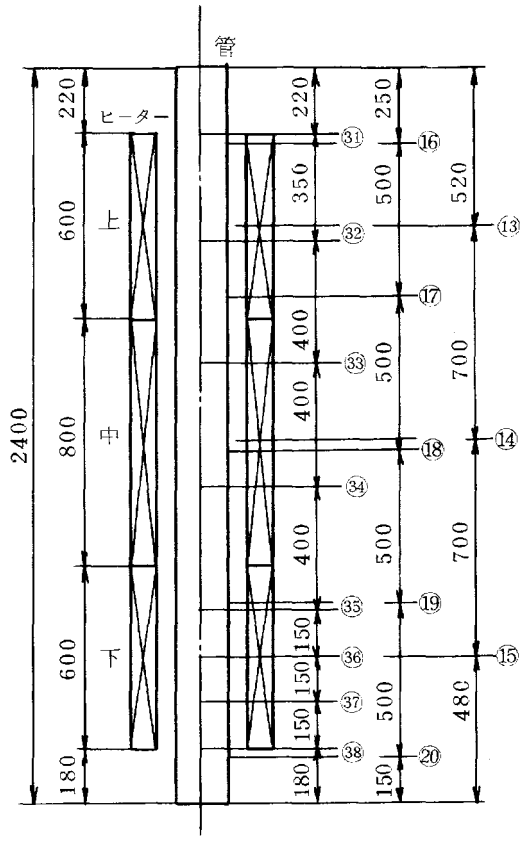


図４－６　蒸発管の温度測定点

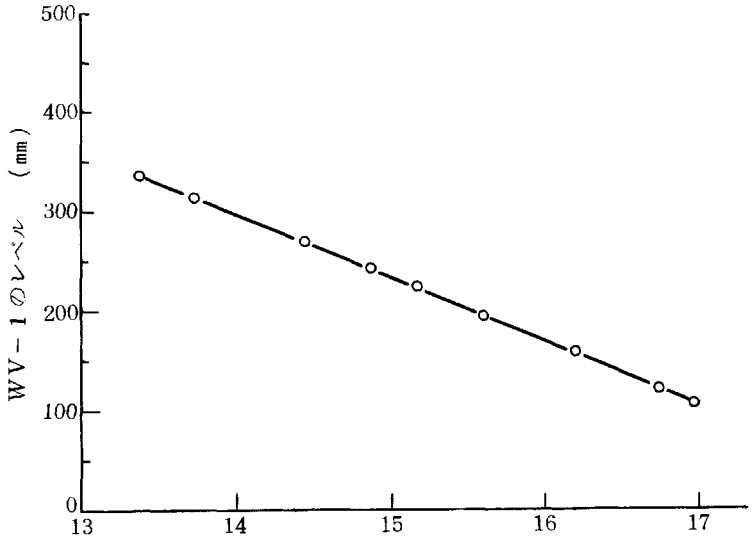


図4　図４－７　WV－１のレベル変化（RUN　１５０－１，２）

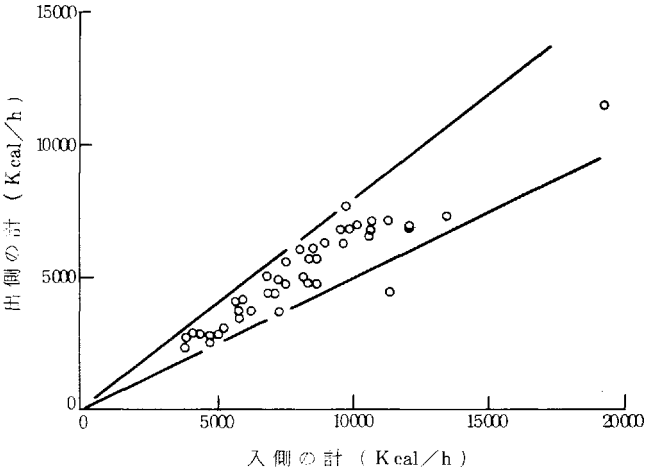


図4—8　熱収支

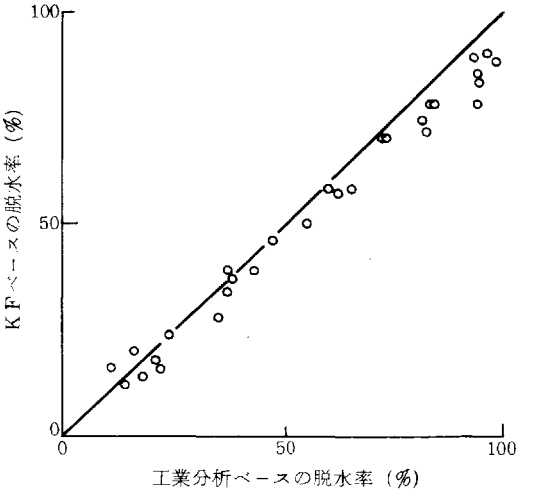


図4—9　脱水率算出法の比較

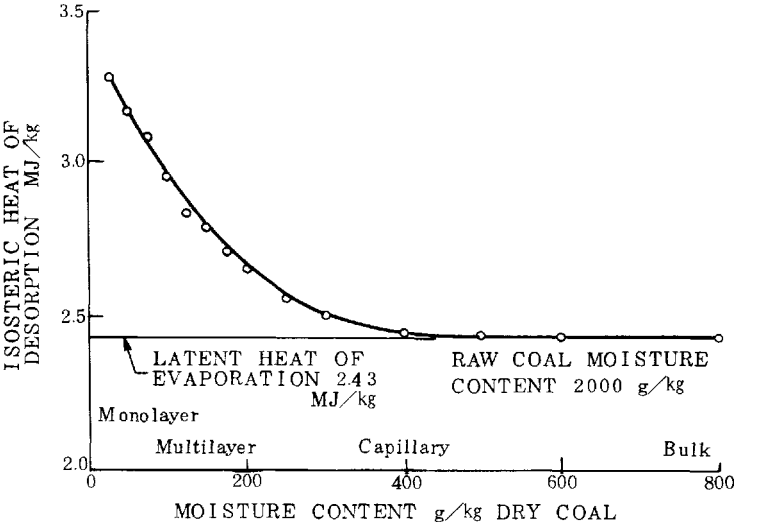


図4—10　炭中における水分の含有形態

D. J. Allardice, D. G. Evans : Analytical Mathod for Coal and Coal Products, Edited by Clayence Karr, Jr. Volume I, P252

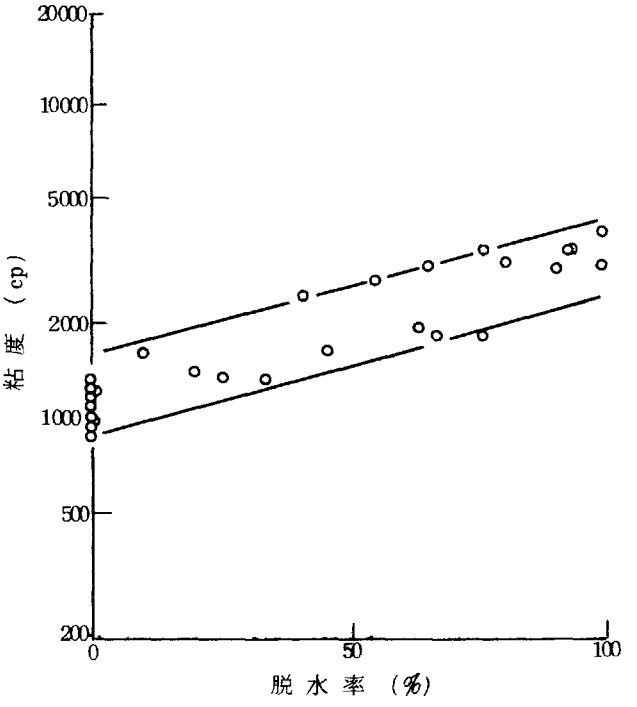


図4—11　スラリーの粘度

(ローターの回転速：30 rpm)

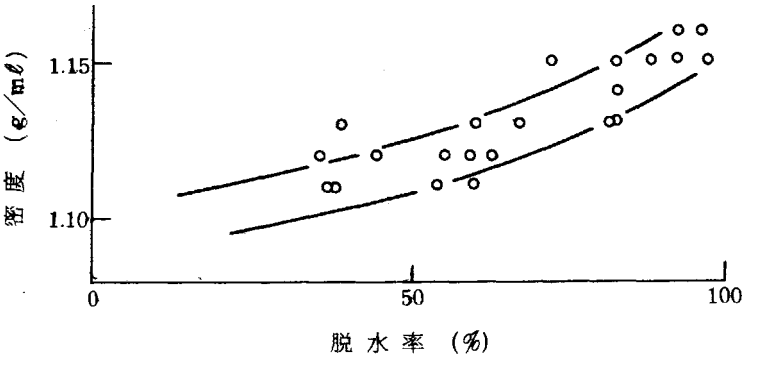


図4—12　スラリーの密度

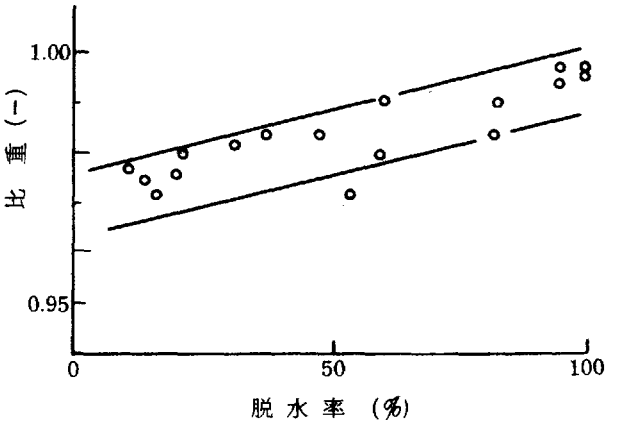


図4—13　生成油の比重

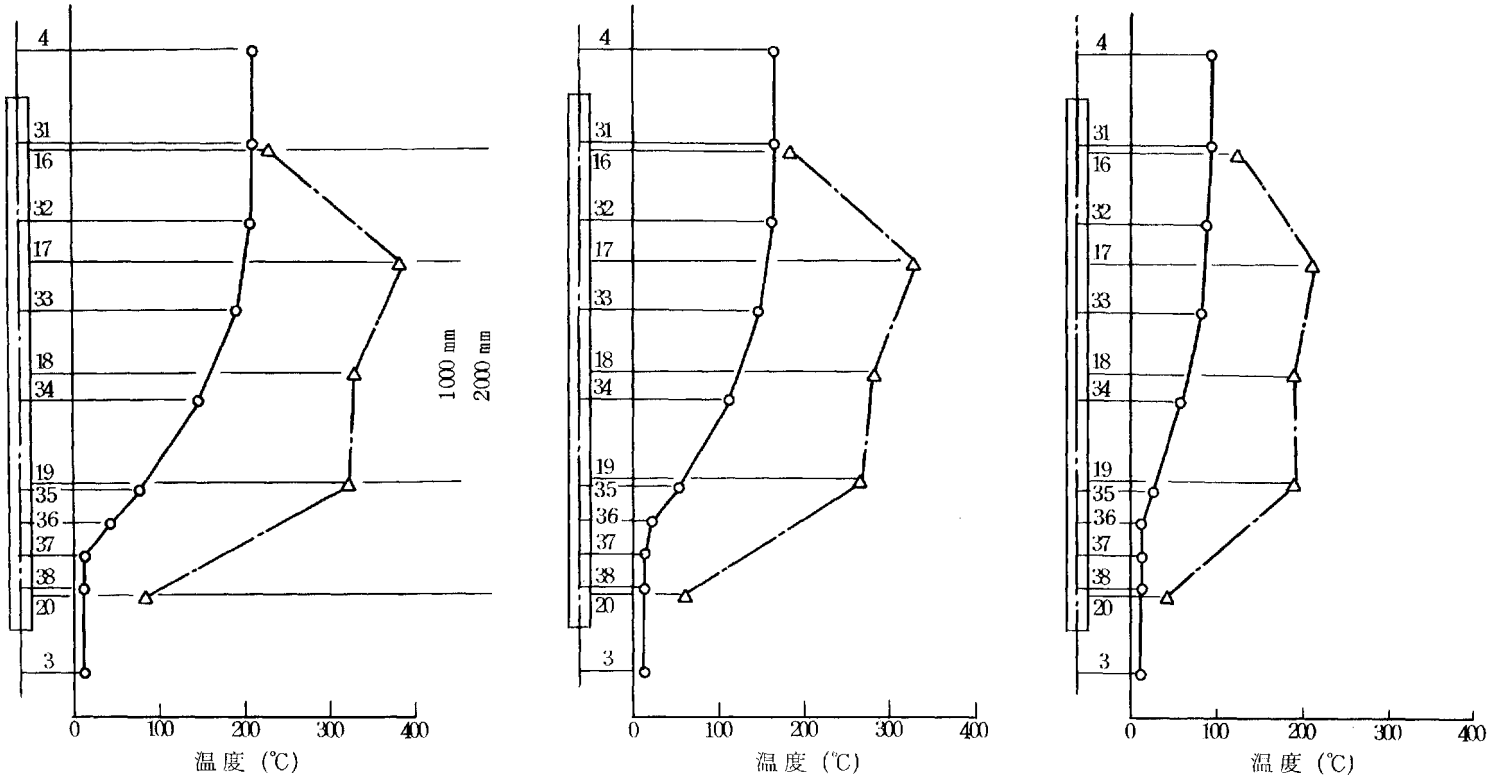


図4—14　液温および壁温のパターン

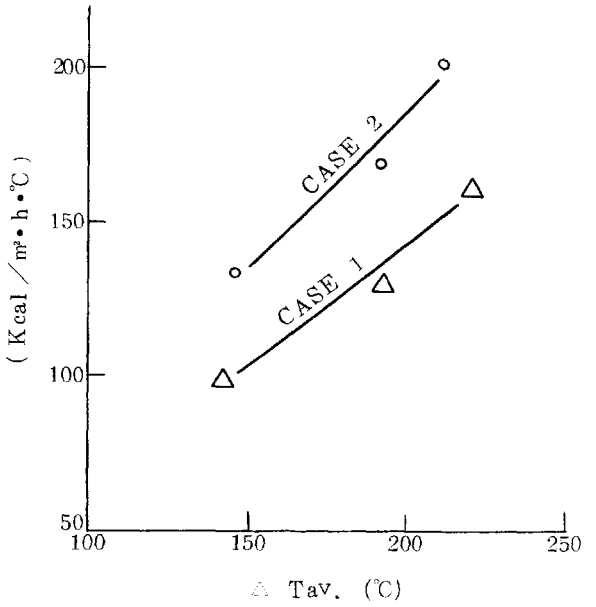


図4—15　hLと△Tの関係

CASE 1：予熱区間を2mとして算出
CASE 2：　〃〃　1m　〃
（図4-14参照）

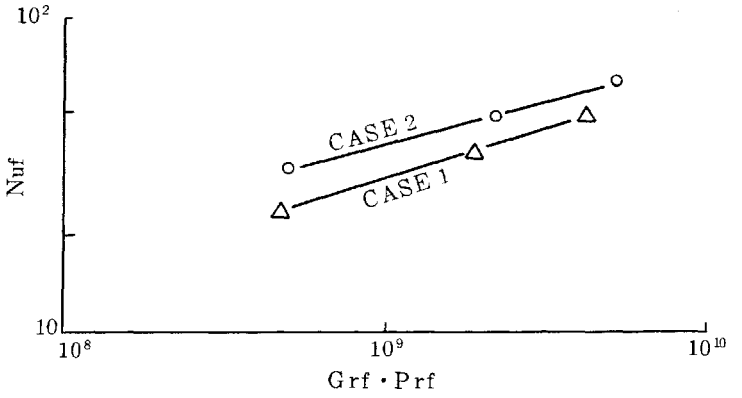


図4—16　実験結果より求めたNufとGrf・Prfの関係

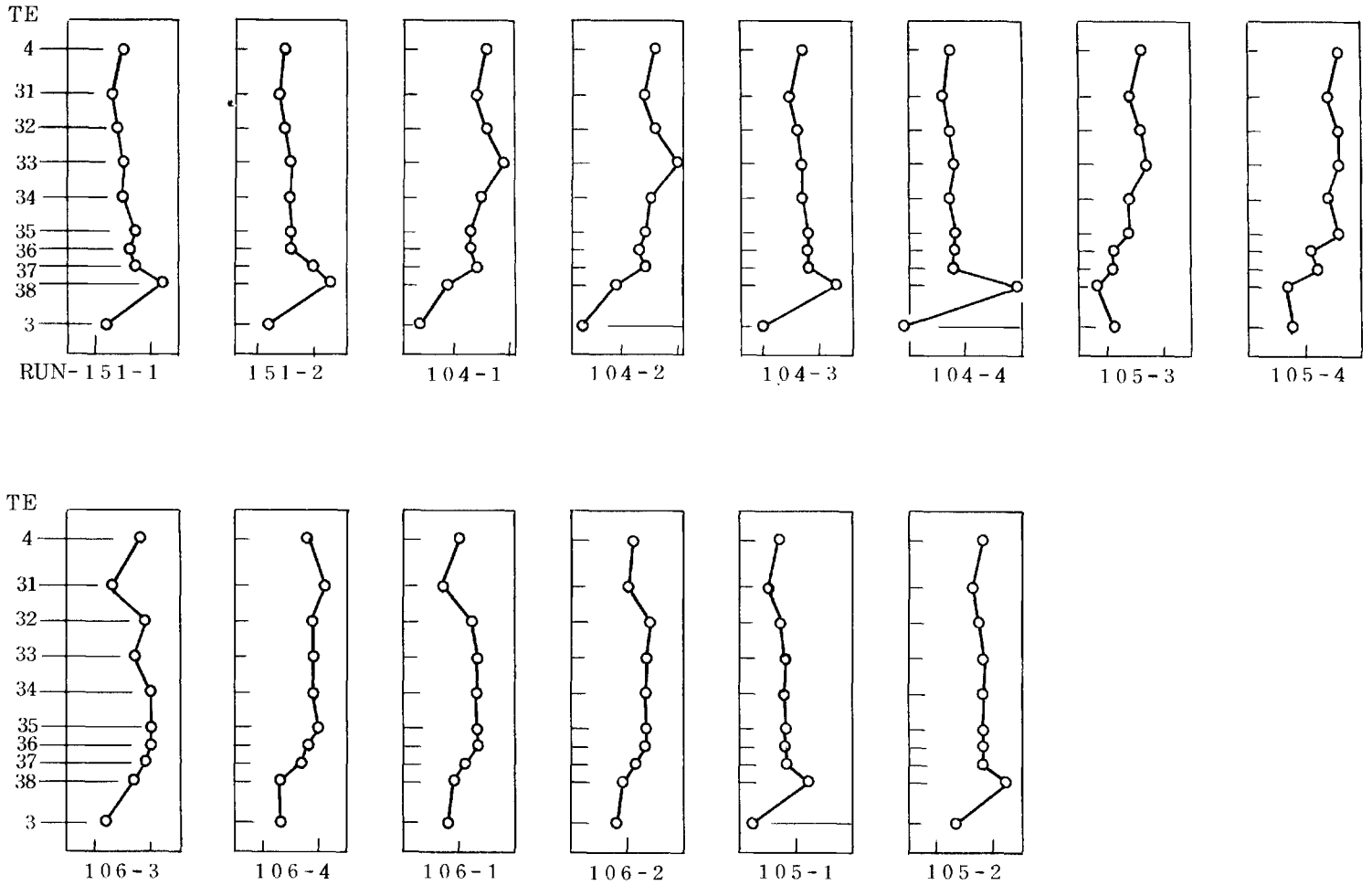


図4—17　蒸発管内の温度パターン

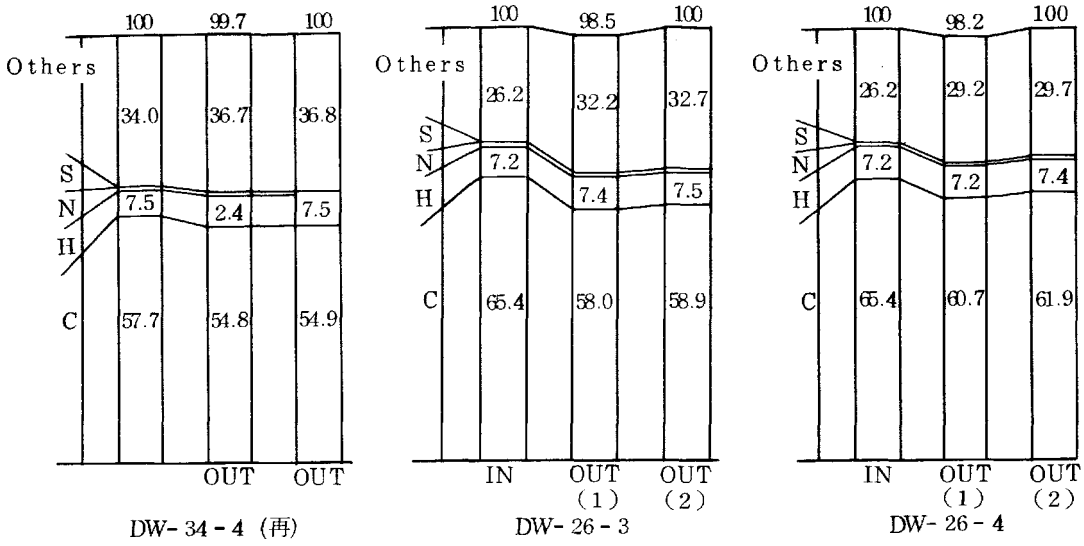


図4—18　元素収支

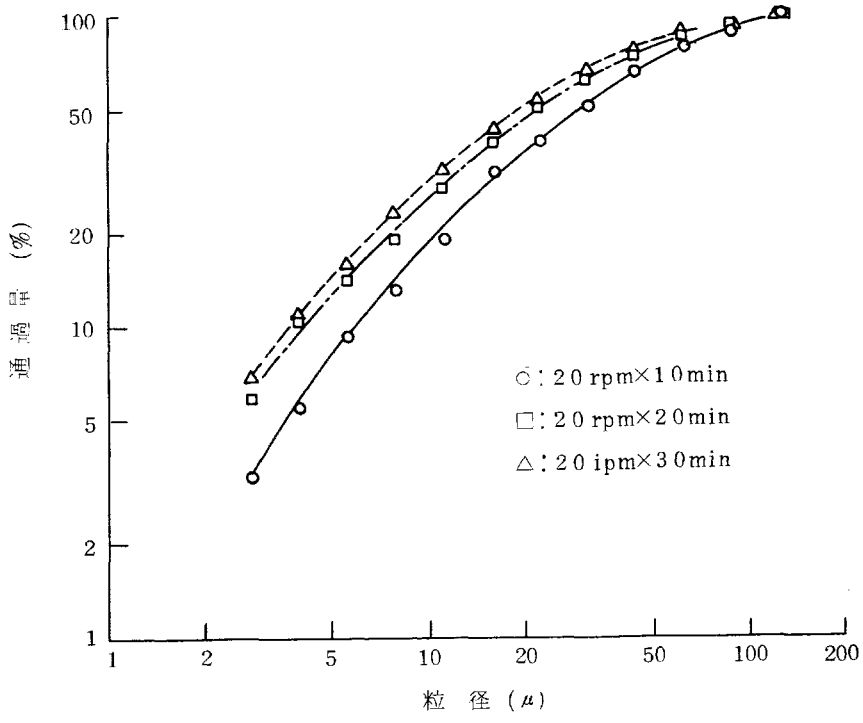


図4—19　ボールミルの粉砕特性（アングルライナー3本設置）

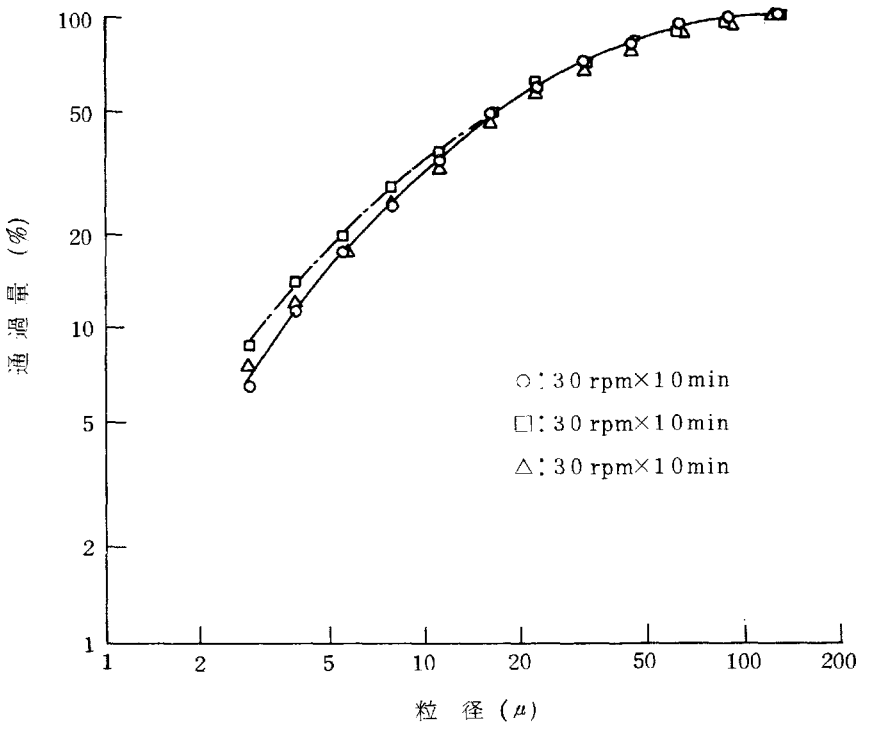


図4－20　ボールミルの粉砕特性（アングルライナー3本設置）

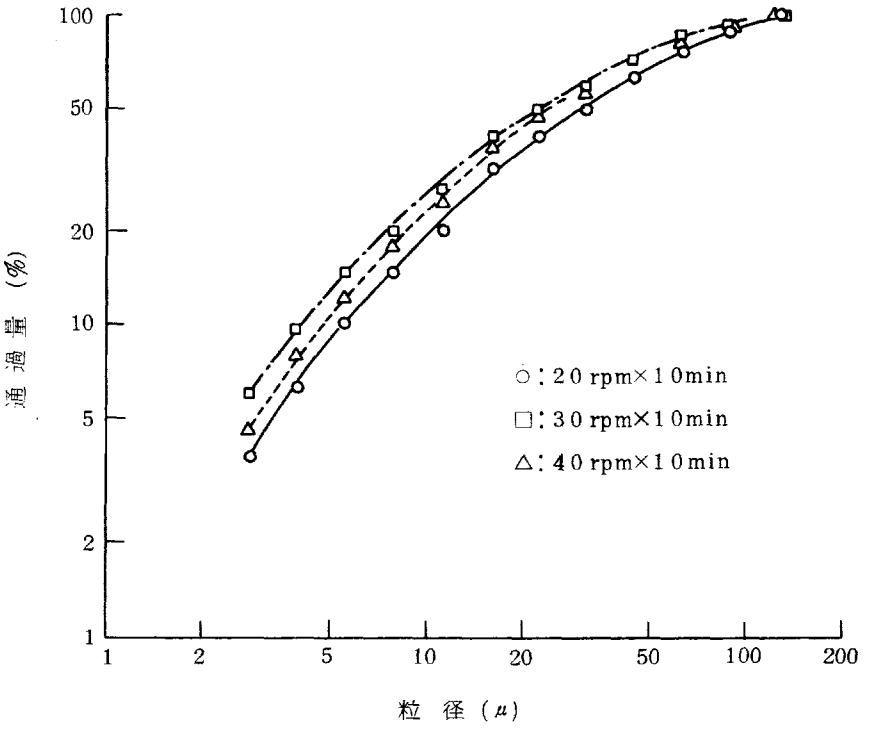


図4－21　ボールミルの粉砕特性（フラットバーのみ設置）

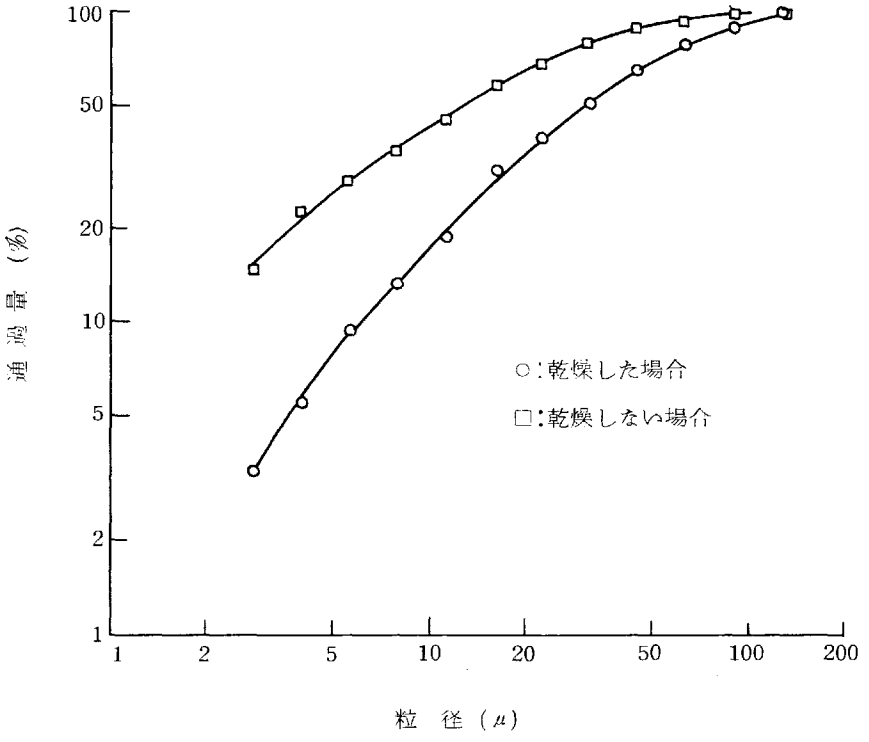


図4－22　粒度分布測定時における前処理法の比較

5．触媒面からの液化研究

(1) 試験設備の概要

実験に用いた固定床連続流通反応設備及び懸濁床連続流通反応設備のフローシート及び機器仕様を図5－1－1、5－1－2及び表5－1－1、5－1－2に示す。

表一覧

表５－１－１　固定床反応装置機器仕様 ……
表５－１－２　懸濁床反応装置機器仕様 ……

表5－1－1　固定床反応装置機器仕様

	幅×奥行×高さ	最高使用圧力	最高使用温度	容　量	材　質
ハスケル増圧器		500 kg/cm²		3 Nm³/H	
蓄　圧　器	直径　高さ 230 m/m　1180 m/m	350 kg/cm²	40 ℃	5 ℓ	SUS 304
計量蓄圧器	直径　高さ 106 m/m　710 m/m	350 kg/cm²	40 ℃	2 ℓ	SUS 304
液フィードポンプ	350 m/m　1055 m/m　280 m/m	250 kg/cm²	170 ℃	20 ～ 100cc/H	
反　応　器	内径　外径　長さ 13 m/m　37 m/m　1500 m/m	250 kg/cm²	500 ℃	199mℓ	SUS 316
高温気液分離器	直径　高さ 118 m/m　370.5 m/m	250 kg/cm²	200 ℃	150mℓ	SUS 316
低温気液分離器	直径　高さ 108 m/m　376 m/m	250 kg/cm²	40 ℃	100mℓ	SUS 316

表5－1－2　懸濁床反応装置機器仕様

機器名称	材質	最高使用温度	最高使用圧力	直径　高さ　容量	基数	備考
スラリ調整槽	SUS 304	170℃	01 kg/cm²	216 φ × 600 H　12ℓ	1	スチームジャケット 攪拌機付 攪拌機付
スラリ供給槽	SUS 304	40	0.1	150 φ × 300 H　5ℓ	1	
H_2流量 計量用蓄圧器	SUS 304	60	350	70 φ × 550 H　2ℓ	1	
原料フィードポンプ	SUS 316	170	250	0.2～2ℓ/h	1	プランジャー
予　熱　器	SUS 316	500	250	6φ/3φ×12000ℓ コイル	1	電気炉付
反　応　器	SUS 316	500	250	100 φ × 280 H　2ℓ	1	電気炉付 誘導攪拌完全混合槽
冷　却　器	SUS 316	200	250	Tube　Shell 3φ/6φ×2000ℓ　150ASch5×180H	2	誘導攪拌機付
高温気液分離器	SUS 316	200	250	30φ×520H　0.35ℓ	1	電気炉付
低温気液分離器	SUS 316	40	250	30φ×520H　0.25ℓ	1	

図一覧

図５－１－１　固定床流通反応装置フローシート ……
図５－１－２　懸濁床連続流通反応装置フローシート ……

図5－1－1 固定床流通反応装置フローシート

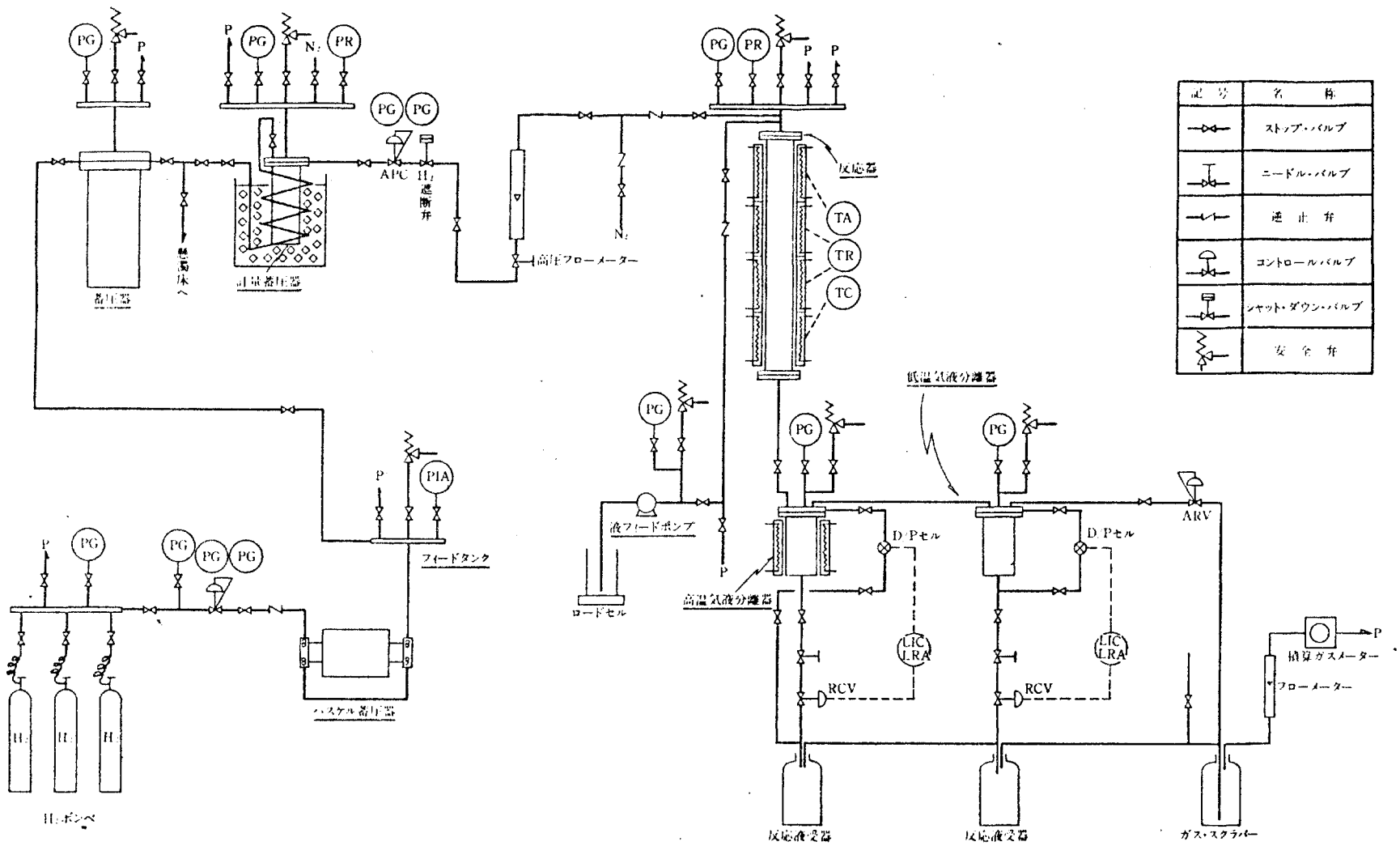
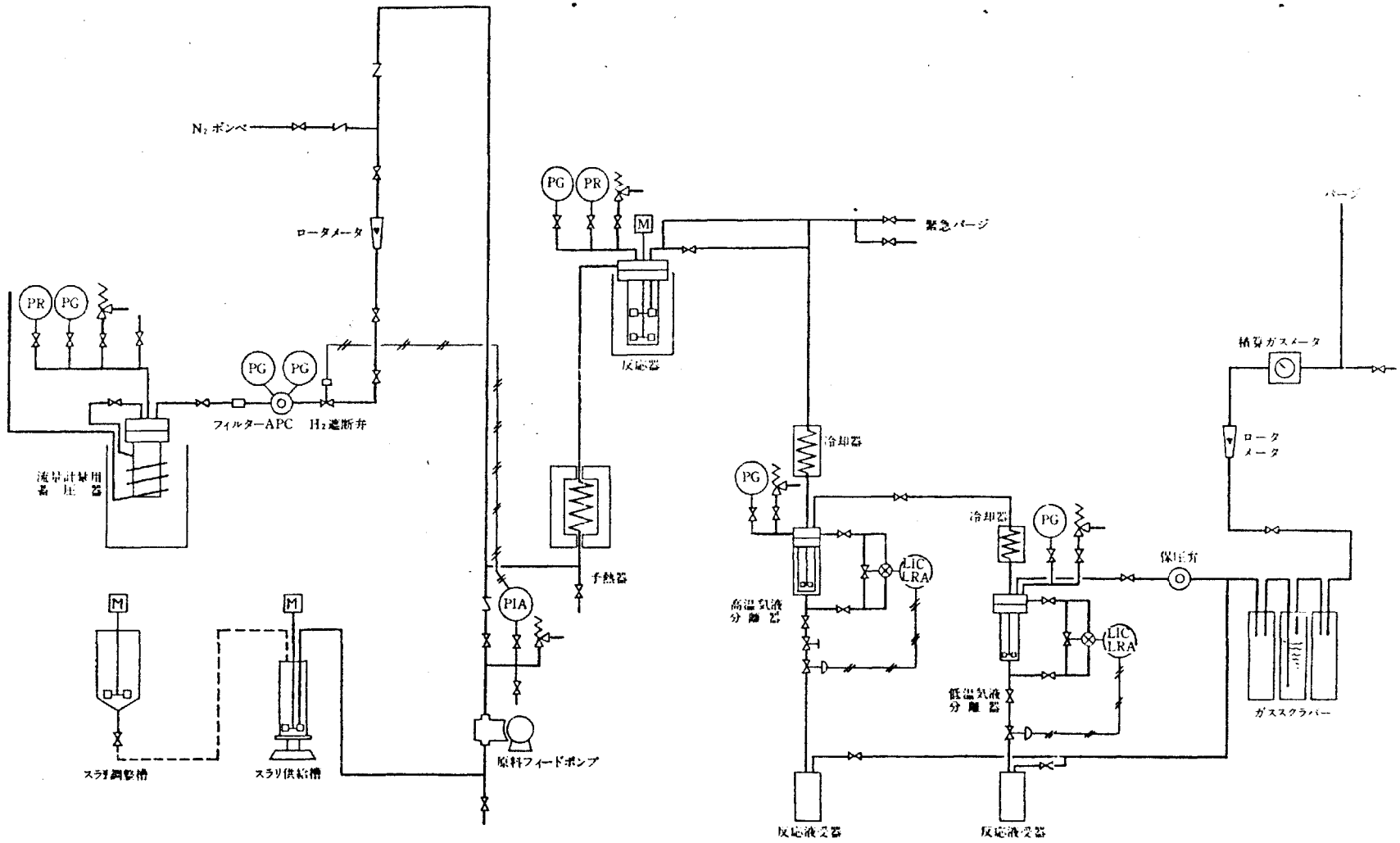


図５－１－２ 懸濁床連続反応装置フローシート



(2) 固定床法二次水添触媒についての基礎研究

イ．触媒の選定

ＳＲＣを触媒固定床法で水素添加して液化油とする反応にどの様な触媒が有効なのかを知り、より秀れた触媒開発の方向づけをするための知見を得るために、ＳＲＣの水添反応に比較的類似した反応である重油の直接脱硫に用いられている代表的な触媒について、その物性と反応成績との関係について調べた。

又、自製した触媒についても検討を行った。

(i) 実験方法

A．反　　応：２００ccの振盪式オートクレーブを用いて回分反応で所定条件下の触媒活性を調べた。

B．反応条件：全圧　２００atm

温度　３８０℃

時間　　３hr

SRC　４０gr

触媒　１０gr

S　0.7gr

C．ＳＲＣの性状：豪州モーウェル褐炭を一次水添（４２０℃、１５０atm、１hr）して得られた生成物を減圧蒸留し、２８０℃／１５mmHg（常圧換算４２０℃$^{+}$）を原料ＳＲＣとした。その性状は表５－２－１に示す。

D．反応成績の表示：

$$\text{SRC conversion} = \frac{1 - \text{未反応SRC}}{\text{仕込みSRC}}$$

$$\text{HI conversion} = \frac{1 - \text{未反応SRC中のHI}}{\text{仕込みSRC中のHI}}$$

$$\text{Oil 収率} = \frac{\text{生成420℃}^{-}\text{留分}}{\text{仕込SRC}}$$

E．触媒物性測定：

細孔分布　水銀圧入法（カルロエルバ社　ポロシメーター200を使用）

表面積：N_2吸着法（カルロエルバ社　ソープトマチック1800を使用）

(ii) 実験結果と考察

市販及び自製のNi-Mo/$A\ell_2O_3$及びCo-Mo/$A\ell_2O_3$系触媒についてその表面積と細孔容量の測定結果とともに、活性試験の結果をまとめて表５－２－２に示した。

触媒活性と物性の相関をしてみると、活性点の量は表面積に比例すると考えられるが、表面積と活性（SRC conv.）とは必ずしも対応性が認められない。一方、細孔容量との関係をみると図5－2－1に示すように、容量の増加とともに活性も高くなる傾向が認められ、又、Co系よりもNi系触媒の方が若干高い活性を示した。しかし、この成分による違いについては、触媒の製造方法、成分の担持量、担体の影響など多くの活性決定要因を考え合せる必要があるし、SRCの水添反応に用いられる触媒の具備条件は活性のみならずその寿命及びOil選択性等総合的観点から設定されるべきで、Co及びNi系のどちらが好ましいかの判断は今後の検討課題である。

細孔容量の大きい触媒（NO. G）の細孔分布をみると、図5－2－2に示すように半径80Å と300Å 付近に2つのピークをもつ特徴ある細孔構造をもつことがわかる。

反応原料としたSRCは分子量として100～2,000、平均的には約500ぐらいの巨大因子であるために触媒の表面に到達しても反応の場となる細孔内部への拡散が律速的になることは容易に予想できる。

活性点の量は表面積に比例すると考えられ、例えば160Å 程度、或はそれ以下の細孔に集中しているはずである。その活性点へ通じるいわば"通路"となるのが600Å 程度の大きな細孔であるというモデルを考えると、この様な細孔構造をもつ触媒が高い活性も示すことが理解しうる。

これらの結果は今後更に本反応に好適な触媒開発を取進めるにあたり重要な指針となる。

尚、今回の一次選定の結果で、物性的にも反応活性的にもCat No. Aが適当と判断し、固定床連続テスト装置で使用する標準的触媒に選定した。

ロ. 基礎的反応条件の検討

触媒の選定検討で中間的な活性を示したNi-Mo/$A\ell_2O_3$を用いて、SRC水添反応の基礎的反応条件として時間、温度を変えて油（C_5～420℃⁻）及び炭化水素ガス（C_1～C_4）の生成挙動をしらべた。実験方法は前章(1)に準じた。

(i) 反応時間の影響

オートクレーブにSRC 40gr、触媒20grを仕込み400℃、200atm で反応時間を1.5から5時間の間で変えて生成物構成を調べ図5－2－3 に示した。

反応時間と共にSRCが水添分解されて油とガスが平行的に生成する。又d(SRC)/dt の挙動から、見かけ上一次反応に近似される。

(ii) 反応温度の影響

反応時間と共に、重要な条件である温度の影響を380～450℃ の範囲で調べた。その結果を図5－2－4に示した。反応温度を上昇させると共にSRC転化率も高くなる

がそれに伴う油生成よりもガス生成速度の上昇が上廻ってしまう結果、油選択性は低下すること。特に高温で激しい低下傾向が示された。

この結果は、固定床法で長期連続反応を行う時に、触媒の活性劣化によるＳＲＣ転化率の低下を反応温度で補う場合、油選択率の低下を伴う可能性を示唆するもので、先々連続運転で充分な検討と確認を必要とする。

ハ．触媒の活性劣化要因についての基礎検討

ＳＲＣは極めて芳香族性が高く、又石炭中に含まれていた灰分およびＳＲＣ製造工程で用いられた触媒の一部が含まれている。

このようなＳＲＣを触媒充塡床を通じた場合

Ａ．ＳＲＣ中の灰分（ＩＯＭ）が触媒に付着して活性劣化の、又

Ｂ．ＳＲＣ中の重質物が触媒細孔に蓄積し、活性劣化或はコーキングによる触媒層の閉塞等の要因となる可能性が考えられる。

これらは、いずれも固定床反応にとって致命的問題につながるので充分な基礎検討が必要と考えられた。それで、ＳＲＣ中のＩＯＭの触媒への付着挙動と被毒作用、ＳＲＣの性状と反応性存び寿命への影響について検討を行った。

(i) ＳＲＣ中の灰分の触媒への付着挙動とその被毒作用

１００ccの$Ni-Mo/A\ell_2O_3$触媒を充塡した固定床流通反応装置を用いて、３８０℃、１５０atm SV＝0.3hr^{-1}で約８０時間ＳＲＣを通過させた。その間の生成物構成を図５－２－５に示した。この間ＳＲＣ転化率、油、ガス収率にはほとんど変化は認められなかった。

反応終了後、触媒を三分割して抜き出し、キノリンで付着有機分を抽出洗浄後付着灰分の分析（螢光Ｘ線法）を行い、その結果を図５－２－６に示した。

灰分中の金属成分についてみると、含有率の高い金属程、又触媒層の入口に近い部分程それらの付着量が大きい事がわかった。

付着金属の量は上層で７wt％、下層でも2.5wt％にも達しているが、図５－２－５に示したごとく、この間に触媒活性には変化が認められなかったことから、これらは初期的には反応に大きな影響を与えないと判断される。

上層部から抜出した触媒（1.6㎜φ）の断面についてＸ線マイクロアナライザーで各金属成分の半径方向への付着量の濃度分布を測定した。その結果を図５－２－７に示すが、Ｆｅ、Ｃａは主に表層に分布しているのに対しNa、Mgは内部にまで侵入していることがわかる。これは金属成分のＳＲＣ中での存在形態と関係しているものと考えられ詳細は明らかでないが、大粒子の硫化鉄、炭酸カルシウムと分子又は原子に近い状態で存在するNa、Mgが想像される。

(ii) ＳＲＣの性状と反応性及び触媒寿命への影響

ＳＲＣは複雑な芳香族性に富んだ成分の混合物で、その性状を一つの指標で特定しえず多くの分析的反応論的データをベースにその構造が推定される。

ＳＲＣが混合物である以上反応性において不均一で、反応性の高い部分と低い部分から構成されていると考えられる。従って、ＳＲＣの性状と反応性についての知見を得、反応性の指標を定めることは極めて大切であると考えられる。そこで、ＳＲＣを溶剤分別法により

プレアスファルテン	ＢＩ ＊ ＴＳ
アスファルテン	ＢＳ ＊ ＨＩ
油	ＨＳ

に分離して、それらの単独及び混合割合を変えた場合について、オートクレーブを用いて３８０℃、２００atm、3hr の一定条件でその反応性を調べた。その結果を図５－２－８に示した。これからプレアスファルテン、アスファルテン、油の順に４２０℃⁻留分への水添軽質化反応の速度が大きくなることがわかった。

次に、ＳＲＣの製造条件を変えて、ＨＩ含有率の異なるＳＲＣを調整し、その反応性を調べた。その結果を図５－２－9に示したが、ＨＩ含有率とはかなり良い相関性が認められることから、ＳＲＣの反応性を表わす一つの指標になるものと考えられる。

この様に、ＳＲＣの性状と初期反応挙動が一応明らかになったので、次に連続流通反応装置を用いて長期反応を行い触媒寿命的影響について検討した。

反応条件 ： 温度 ３６５℃

圧力 ２３０atm

ＳＶ $0.5\,hr^{-1}$

触媒 Co-Mo/$A\ell_2O_3$

原料ＳＲＣ ：

Ｌ－５６－５： 標準ＳＲＣ

Ｌ－５６－６： ＢＳ－ＳＲＣ（標準ＳＲＣのＢＳ分）

Ｌ－５６－７： Ｌ－５６－５での反応生成物から蒸留で１８０℃以下を除去

Ｌ－５６－８： ＢＳ－ＳＲＣに灰分（標準ＳＲＣのＴＨＦ不溶物）を約0.8％添加

尚、触媒は充塡層を四等分し、次の様な割合で α－$A\ell_2O_3$ で希稀充塡した。

上部から触媒４０、６０、８０、１００ vol％

反応開始までの触媒の前処理：

Ａ．硫化 硫化剤 2.8％ t－BuSH 溶液

２３０atm ２３０℃ 8hr

B．エージング　溶媒のみ　230atm　230℃　48hr

原料ＳＲＣの性状値と共に、反応開始後のＳＲＣ転化率の変化を図５－２－１０に示した。標準ＳＲＣの場合は初期活性１７％から５００時間に渡って数％にまで劣化する（Ｌ－５６－５）。しかし、このＳＲＣからＢＩ成分を除去したＳＲＣではそのような劣化は全く認められない（Ｌ－５６－６）。又、ＢＳ－ＳＲＣに Ash 成分を添加しても劣化は認められない（Ｌ－５６－８）ことが明らかになった。

反応終了後に触媒を抜き出時の状況として、標準ＳＲＣの場合は触媒層下部に若干の塊化状態にあったが、ＢＳ－ＳＲＣの場合及びAsh 添加ＢＳ－ＳＲＣ の場合には塊化現象は認められなかった。

以上の結果から、触媒の活性劣化即ち寿命の観点からみると、Ashの影響にくらべＳＲＣ中のＢＩ成分は極めて大きな因子であることが判明した。

ＳＲＣ中のＢＩ成分の量および質をきめる要因は原料炭種、その製造条件、蒸留分離および脱灰条件等多くあり、又その条件が一概に規定し得ないだけに、今後更にデータを蓄積しその性状と反応挙動についての指標を明確にすることは極めて重要であると考えられる。

一応反応生成物の反応性は著しく失なわれていることがわかるが（Ｌ－５６－７）これはＳＲＣの不均一性に基づくもので一回目の反応で反応性の高い部分がなくなり、低い部分はもはや同条件では反応性がなくなっていると考えられる。

この結果はプロセスを組む場合、一回通過での未反応ＳＲＣを再循環し、そこから油を収得することは容易ではないことを示唆している。

ＳＲＣの性状をみると、HI もＢＳ－ＳＲＣの５７％より低く３６％又C／H 及び fa も大巾に減少し構造的には芳香族性が失なわれ脂肪族性が増して安定性が増大したものと考えられる。

ニ．まとめ

(i)　ＳＲＣの水添反応活性には、触媒の細孔構造が主要な因子である。特に細孔定量の大きい触媒が高い活性をもつことがわかり、又寿命的にも好ましいものと考えられた。

(ii)　ＳＲＣ中の灰分は反応の初期においてはほぼ定量的に触媒層に蓄積するがその被毒作用は認められなわった。

(iii)　ＳＲＣの性状は触媒の寿命に大きな影響を及ぼし、特にベンゼン不溶成分は油に転換する反応速度が低く、劣化原因の一つであることがわかった。

表一覧

表　５－２－１　原料ＳＲＣの性状 ……
表　５－２－２　触媒物性と反応成績 ……

表5－2－1　原料ＳＲＣの性状

溶剤分別値

ＨＳ	ＨＩ＊ＢＳ	ＢＩ＊ＱＳ
２４	４３	３３

（Ｗｔ　％）

ＨＳ：ヘプタン可溶成分
ＨＩ：ヘプタン不溶成分
ＢＳ：ベンゼン可溶成分
ＢＩ：ベンゼン不溶成分
ＱＳ：キノリン可溶成分

元素分析値

C	H	N	O	S
84.5	6.39	1.07	8.09	0.21

（Ｗｔ　％）

表5－2－2　触媒物性と反応成績

	触媒成分			物性		SRC
Cat.No	Ni	Co	Mo	表面積	孔容量	Conv
A	4		14	200	0.77	42
B	3		15	270	0.44	37
C	3		20	160	0.35	35
D	3		20	250	0.65	39
E	4		13	190	0.93	38
F		4	12	290	0.46	33
G		4	12	190	0.95	39

触媒成分は各金属の酸化物換算　Ｗｔ　％
表面積の単位　：　m^2／ｇｒ－ｃａｔ．
細孔容量の単位：ｃｃ／ｇｒ－ｃａｔ．
ＳＲＣ　Ｃｏｎｖ．　：　Ｗｔ％

図一覧

図５－２－　１　触媒の細孔容量と活性 ……
図５－２－　２　触媒の細孔分布 ……
図５－２－　３　反応時間と生成物の挙動 ……
図５－２－　４　反応温度の影響 ……
図５－２－　５　活性の経時変化 ……
図５－２－　６　触媒への灰分の付着挙動 ……
図５－２－　７　触媒内部への金属の侵入挙動 ……
図５－２－　８　ＳＲＣ構成成分の反応性 ……
図５－２－　９　ＳＲＣの性状と反応性 ……
図５－２－１０　ＳＲＣ性状と活性の経時変化 ……

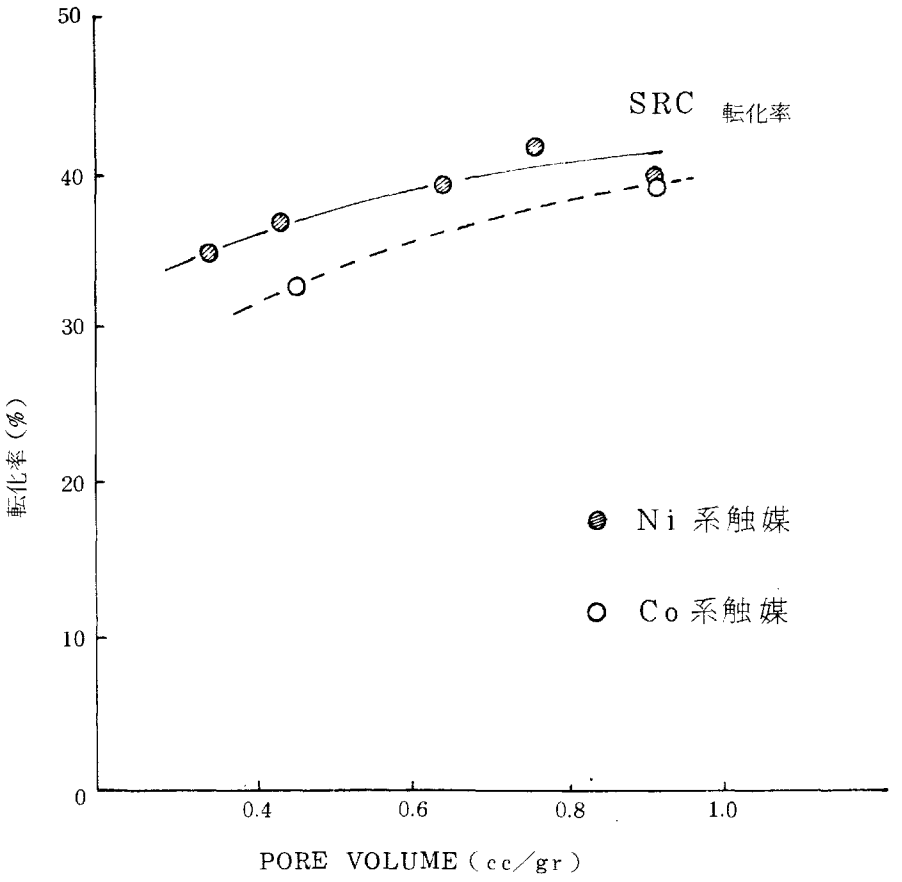


図5－2－1　触媒の細孔容量と活性

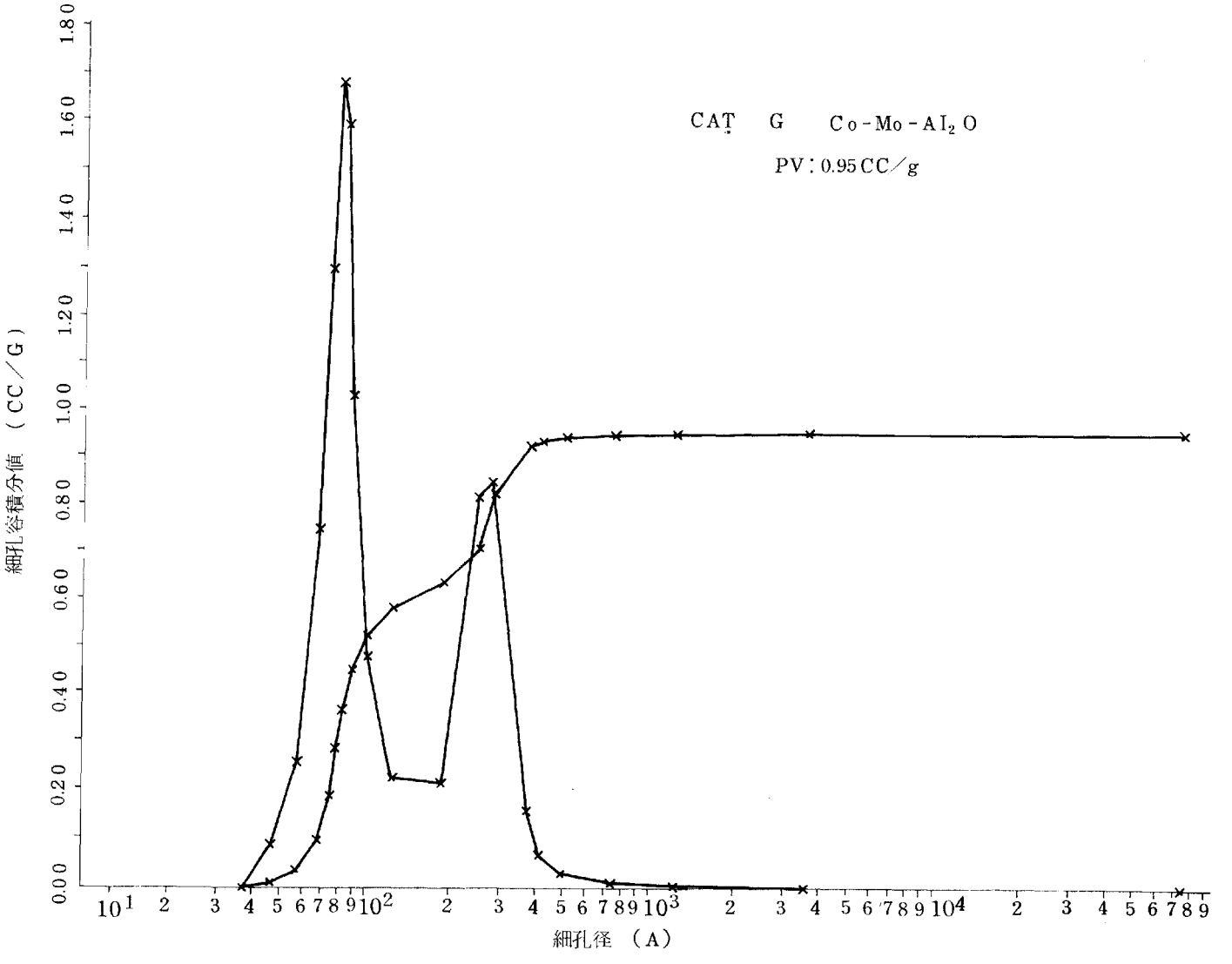


図5—2—2 触媒の細孔分布

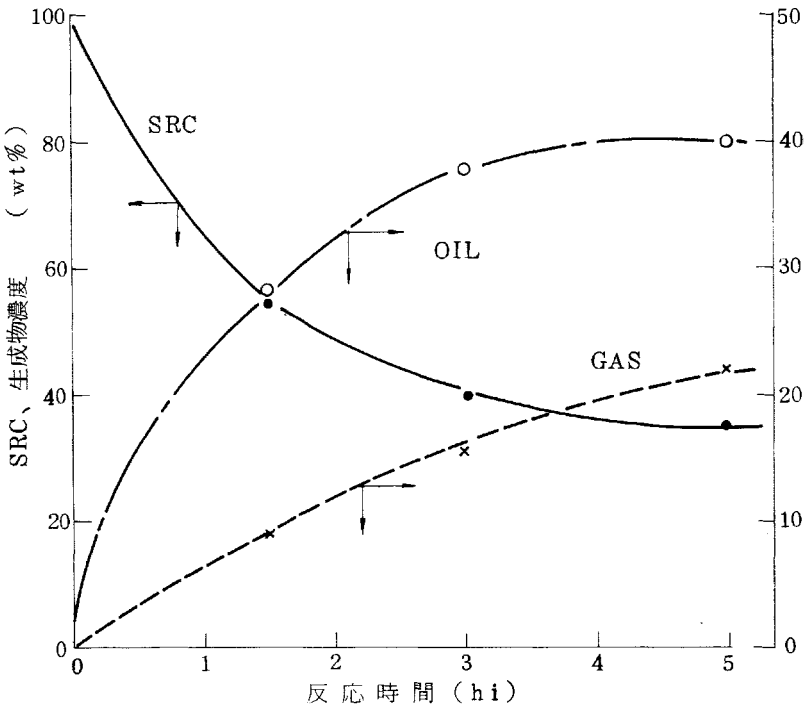


図5－2－3　反応時間と生成物の挙動

Hi-Mo／AI_2O　20g
SRC　40g
400℃，200 atm

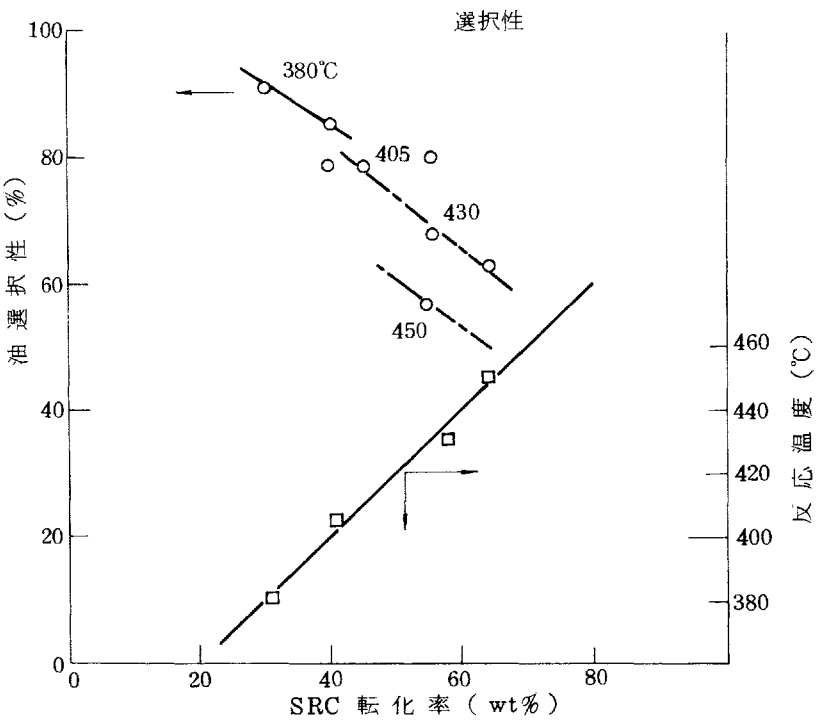


図5－2－4　反応温度の影響

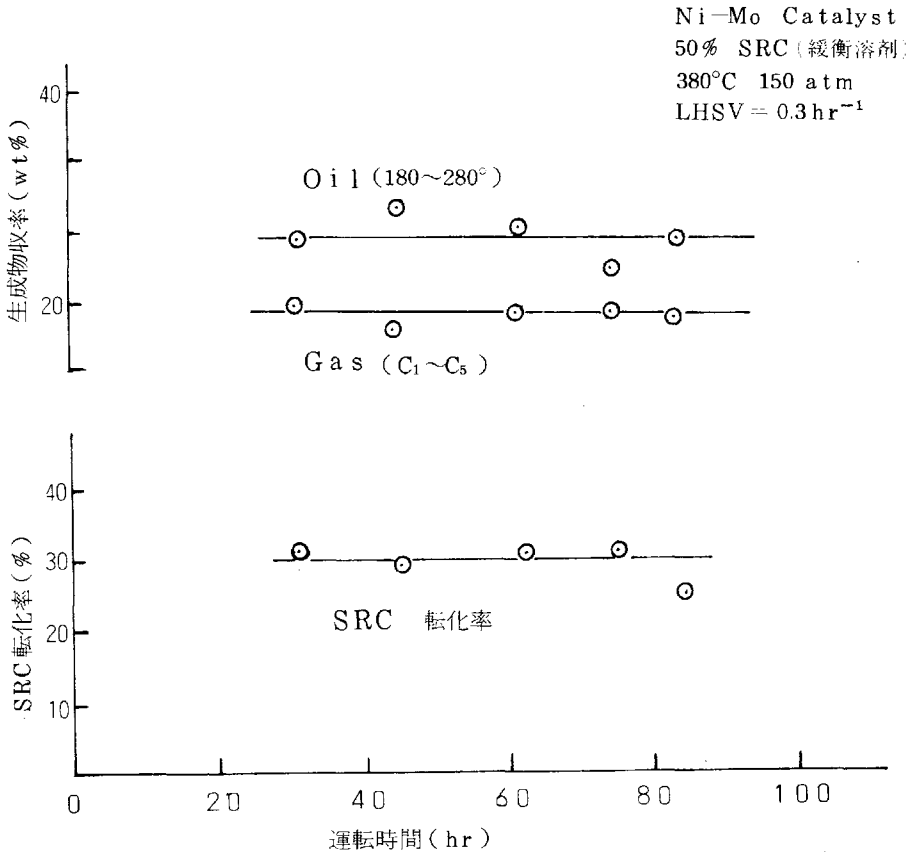


図5—2—5 活性の経時変化

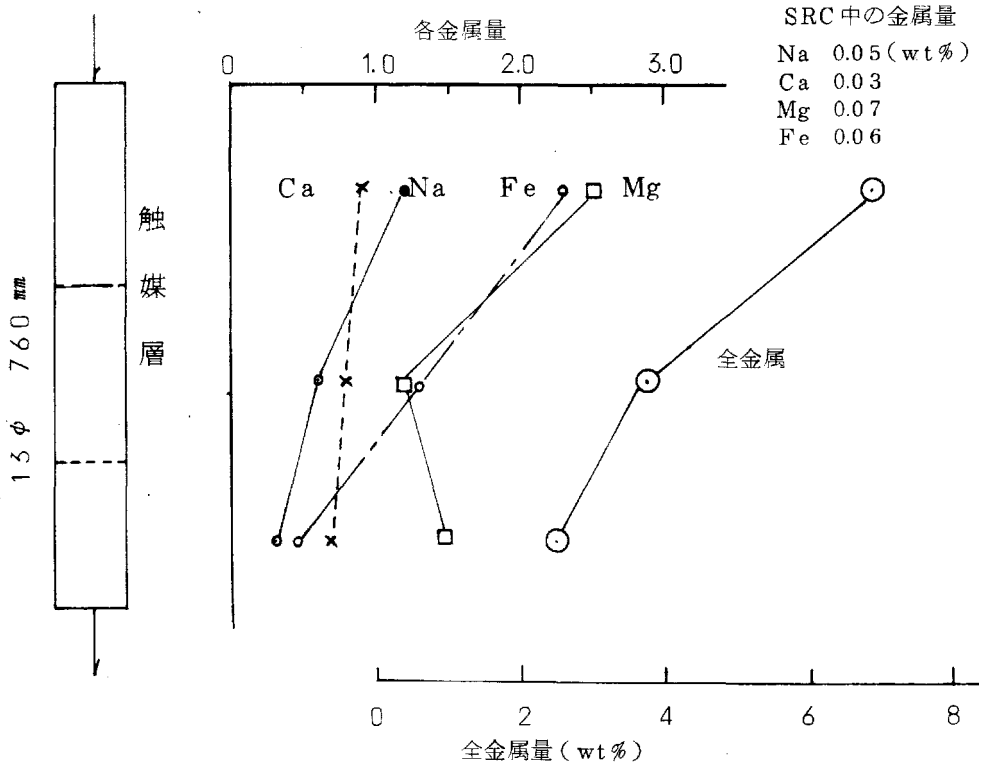


図5—2—6 触媒への灰分の付着挙動

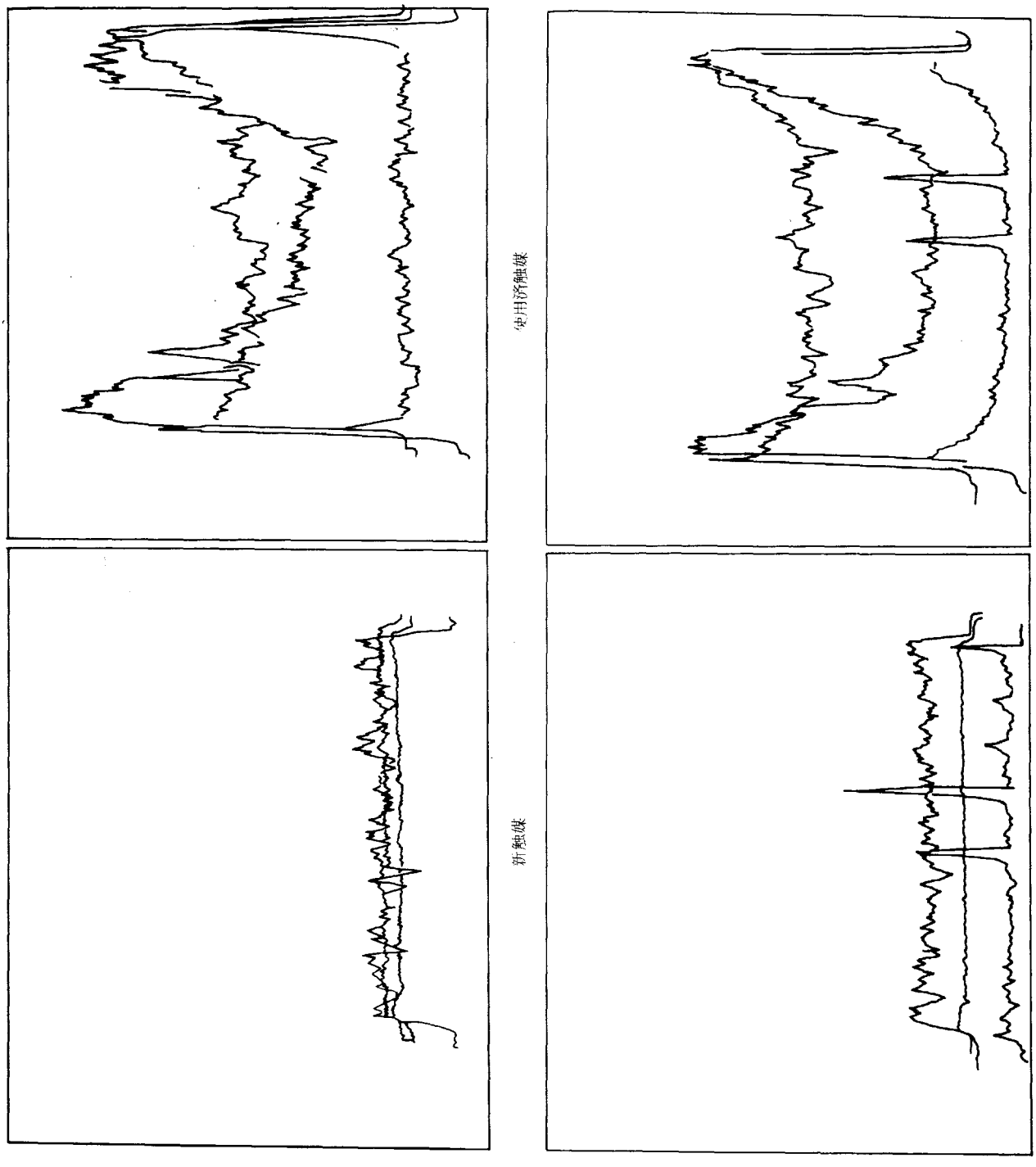


図５－２－７　触媒内部への金属の侵入挙動

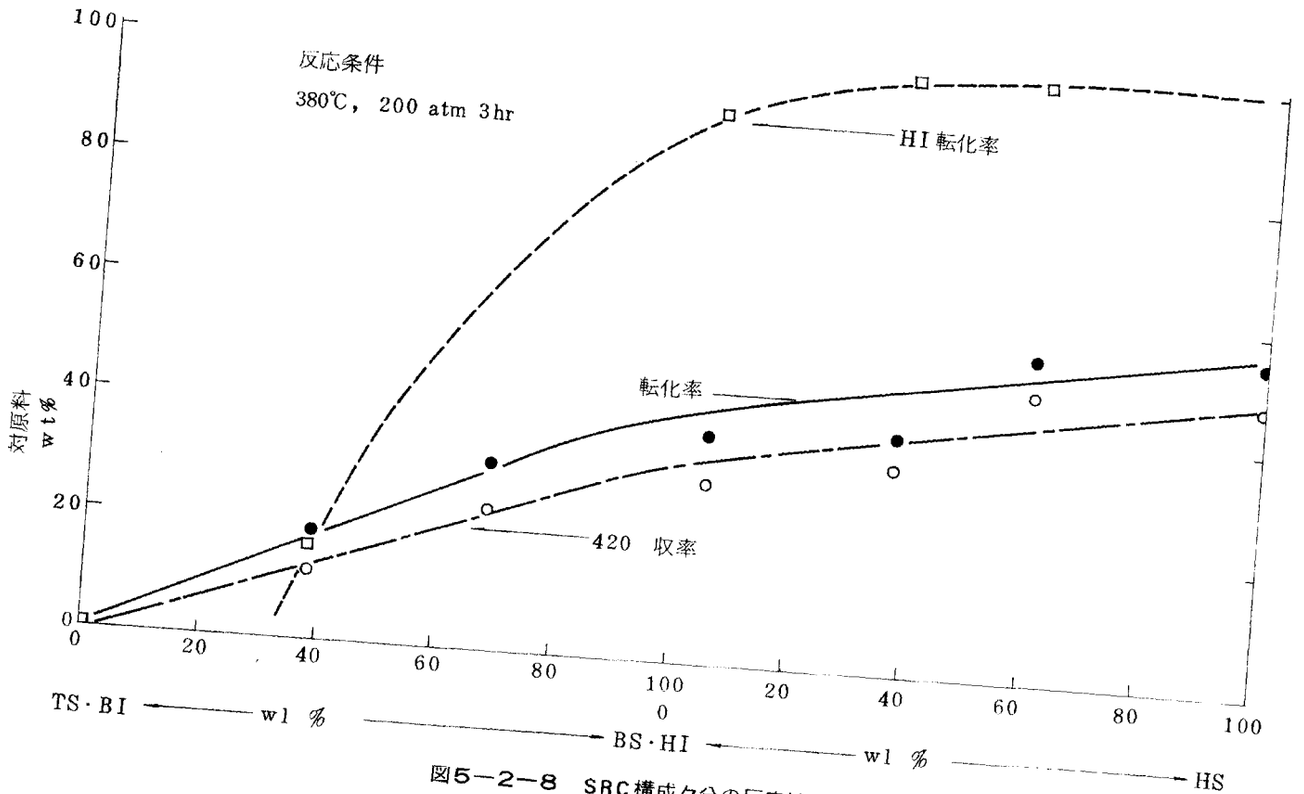


図5—2—8 SRC構成々分の反応性

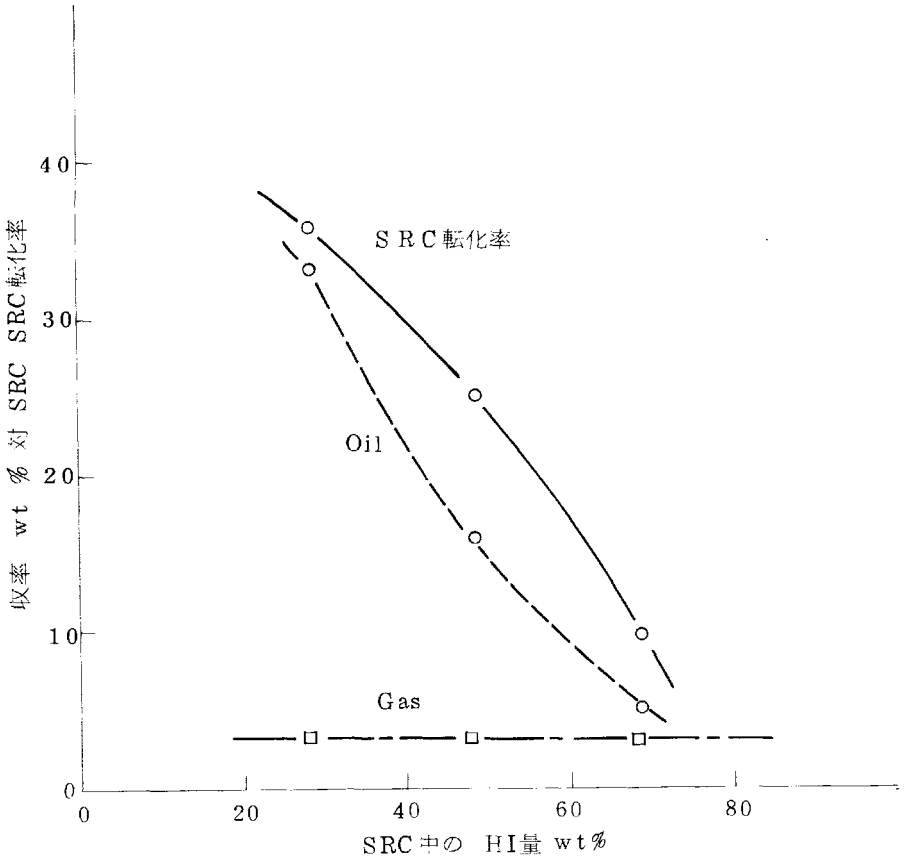


図5－2－9 SRCの性状と反応性

Ni-Mo
380℃ 200 atm.3 hi
SOLV／SRC＝1

SRC物性

Run No.	(SRC)	HI	BI	ASH	C/H	fa
L−56−5		76	33	0.42	1.10	0.73
L−56−6	BS	57	0	0.05	1.07	0.70
L−56−8	BS + Ash.	57	0	0.4		

反応条件
360° C 230atm SVO5hr^{-1}
SRC/SOLV, 1/2
Cat. C_o −M_o/Al_2O_5

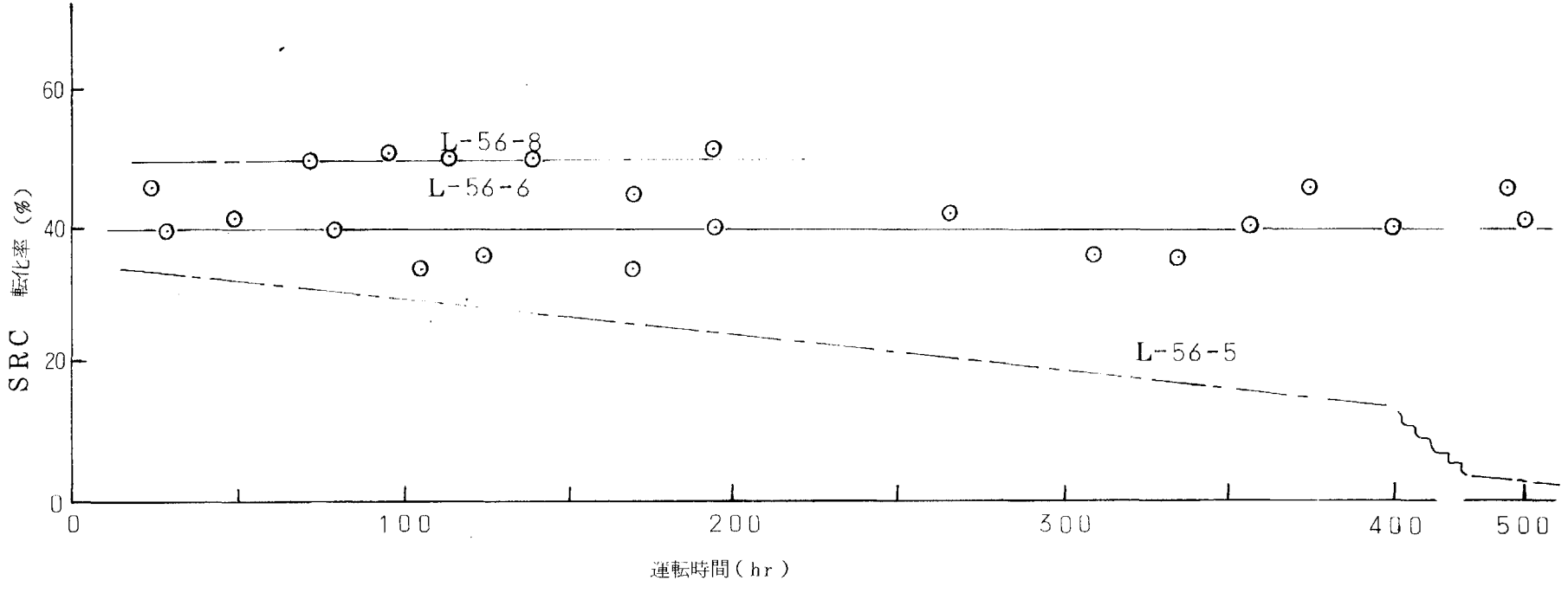


図5−2−10 SRC性状と活性の経時変化

(3) 懸濁床法二次水添についての基礎検討

イ．反応特性についての基礎検討

石炭液化反応には一般に Fe 系の触媒が有効に用いられることは良く知られている。ＳＲＣを更に水素添加して油とする反応についても同じ Fe 系触媒が有効であることを予備検討で確認しているので、二次水添を懸濁床法でやる場合を想定して、一次水添と同じ Fe 触媒を用いて反応の特性把握を目的に基礎条件と反応生成物構成について検討を行った。

懸濁床法では、固定床法の場合に問題となる触媒寿命、触媒層の閉塞といった点を回避しているし、又原料ＳＲＣの脱灰も比較的安易でよいといった特徴をもち、固定床法との基礎的な長短比較検討し、反応論的特徴を把握しておくことは重要である。

(i) 実験の方法

A．反　　応　：　300cc 誘導攪拌式オートクレーブを用いて回分反応で行った。

B．反応条件　：　SRC　27gr

Solvent　54gr（褐炭平衡溶媒）

触媒　ローブリバー鉄鉱石

C．SRCの性状：　豪州モーウェル褐炭を一次水添（420℃、150atm、1 hr）して得られた生成物を減圧蒸留し、280℃／15mmHg（常圧換算420℃$^{+}$）を原料ＳＲＣとした。性状は表5－2－1に示す。

D．反応成績の表示：

$$\text{ＳＲＣ転化率} = \frac{\text{1－未反応ＳＲＣ}}{\text{仕込みＳＲＣ}}$$

$$\text{油　収　率} = \frac{\text{生成油留分}}{\text{仕込みSRC}}$$

(ii) 実験結果と考察

A．反応時間の影響

425℃、200atm、Cat 1.35gr（5 wt% vs SRC）で時間を1～5 hr と変えて反応挙動を調べた。その結果を図5－3－1に示したが、時間と共にＳＲＣ転化率は増大するが、ガスの生成率が大きいために油選択率は漸減することがわかった。反応時間は暫定的に3時間と設定する。

B．反応温度の影響

200atm、3hrで温度を400～450℃の範囲で影響を調べ図5－3－2に示した。温度と共にＳＲＣ転化率は上昇するが、油選択率は425℃ 以上で低下していく。暫定的に425℃と設定する。

C．反応圧力の影響

425℃、3hr で圧力を100～240atm の範囲でしらべ、結果を図5－3－3 に示した。200atm までは、圧力と共にＳＲＣ転化率の増大、ガスの減少に伴う油選択率の向上が認められるが、それ以上の圧力では、ほとんど変化がないことがわかった。暫定的に圧力は200atmに設定する。

D．触媒濃度の影響

425℃、200atm、3hr で触媒を1～10％と変えてみたが、図5－3－4 に示す様に、その影響は顕著でなく5％程度の添加で充分であることがわかった。触媒量が少ない場合にはガス生成が大で、油選択率が低く、触媒の作用機構的に興味ある現象である。

E．ＳＲＣ濃度の影響

425℃、200atm、3 hr、Cat 5％としてＳＲＣ濃度を25～50％と変えてしらべた。結果は図5－3－5に示したが、30％以下ではＳＲＣ転化率が低下し、ガスの生成が急激に増加し、油選択率が低下することがわかった。ＳＲＣ濃度を高く保つことは、高い選択率を保つための重要な要素である。

以上の結果からFe 系触媒を用いた懸濁床反応では、425℃、200atm、3hr、Cat 5％程度の条件でＳＲＣ転化率40％、油収率30％ぐらいの成績が得られることがわかった。

ロ．反応特性の流通反応による基礎検討

オートクレーブでの結果を踏まえて、より定量性あるデータを得るために反応容積約2ℓの攪拌式完全混合槽の流通反応を行った。

尚、常圧換算420℃以下の油留分を420～180℃と180℃に分割して示した。

A．反応時間の影響

反応温度460℃、圧力230atm、Cat 5％として、時間を1～3 hr と変えて反応挙動をしらべ、結果を図5－3－6 に示した。

ＳＲＣ転化率は一次反応的に向上し、180°/420°油の生成は2 hr で最大値を示し、その後、低下すると共に180℃油及びガスの生成が増加していくことがわかった。

ＳＲＣから油、ガスへの転質化反応は逐次的に進み反応が進行するにしたがって -d(SRC)/dt が低下し、-d(oil)/dt の方が大きくなるために180°/420° 油留分の収率に最大値が認められたものと考えられる。

B．反応温度の影響

圧力230atm、2hrとして温度を430°～480まで変えてしらべた。その結果を図5－3－7 に示すが、460℃で180°/420° 油留分は最大となり、更に高温になると低下

すると共にガス化が激しくなることがわかった。

C．ＳＲＣ濃度の影響

ＳＲＣ濃度が高い程好ましい反応成積が得られることが図５－３－８に示した結果から明らかである。

以上流通反応によりその条件と生成物構成を調べたが、回分反応の結果を合せ考えると

反応条件　４６０℃　２００atm、Or＝２hr

Cat＝５％　〔ＳＲＣ〕＝５０％

反応成積　ＳＲＣ転化率　６０％

180°/420°油収率　３３％

１８０°⁻ 油収率　７％

程度の１回通過の成績が得られると結論される。

ハ．まとめ

(i) 一次水添と同じ触媒を用いて、懸濁床反応によるＳＲＣの水添反応について反応条件と生成物構成の関係を調べた。反応温度を４００℃以上にすれば反応は相当進行し、基本的にはプロセスとして可能性があることがわかった。

図一覧

図５－３－１　反応時間の影響 ……
図５－３－２　反応温度の影響 ……
図５－３－３　反応圧力の影響 ……
図５－３－４　触媒濃度の影響 ……
図５－３－５　ＳＲＣ濃度の影響 ……
図５－３－６　反応時間の影響 ……
図５－３－７　反応温度の影響 ……
図５－３－８　ＳＲＣ濃度の影響 ……

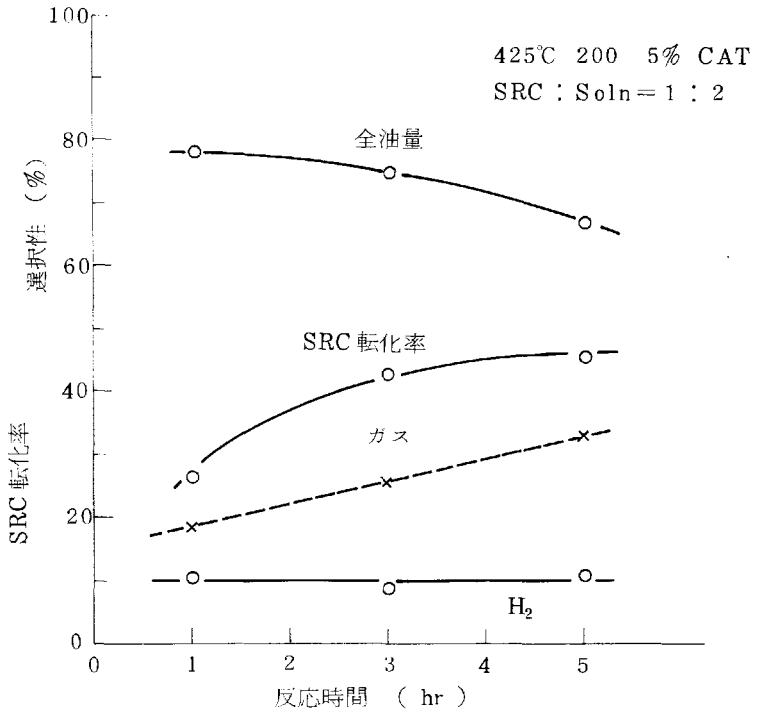


図5—3—1 反応時間の影響

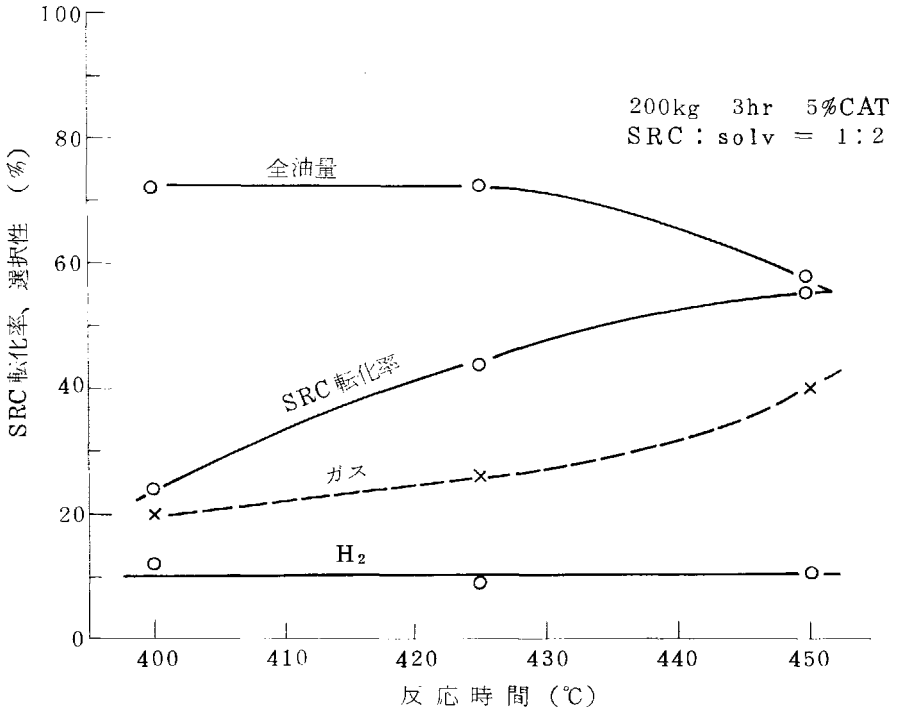


図5—3—2 反応温度の影響

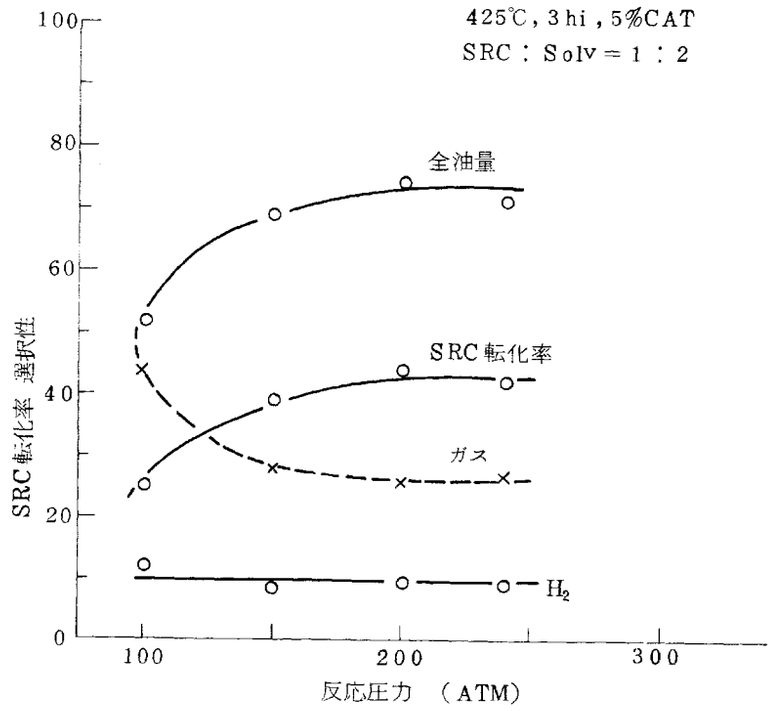


図5—3—3 反応圧力の影響

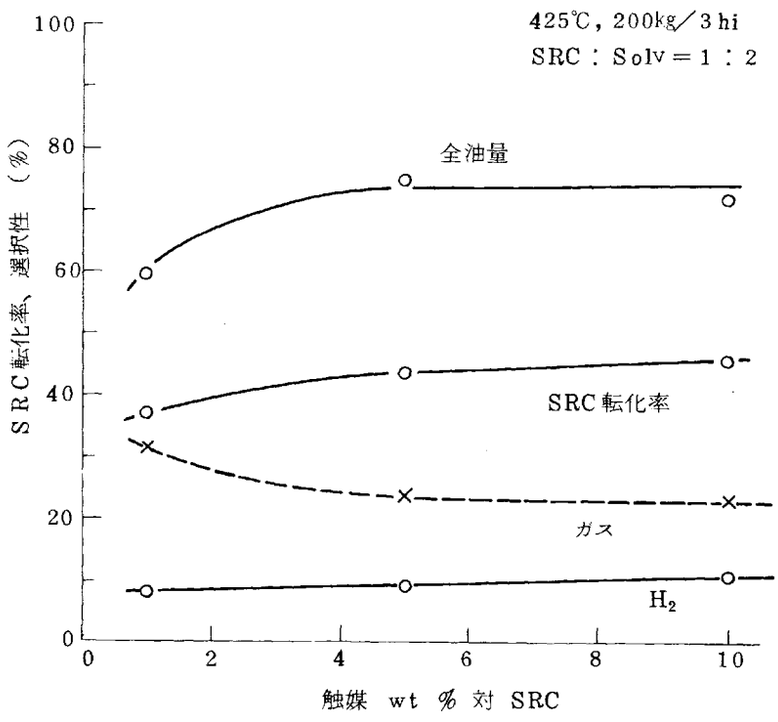


図5—3—4 触媒濃度の影響

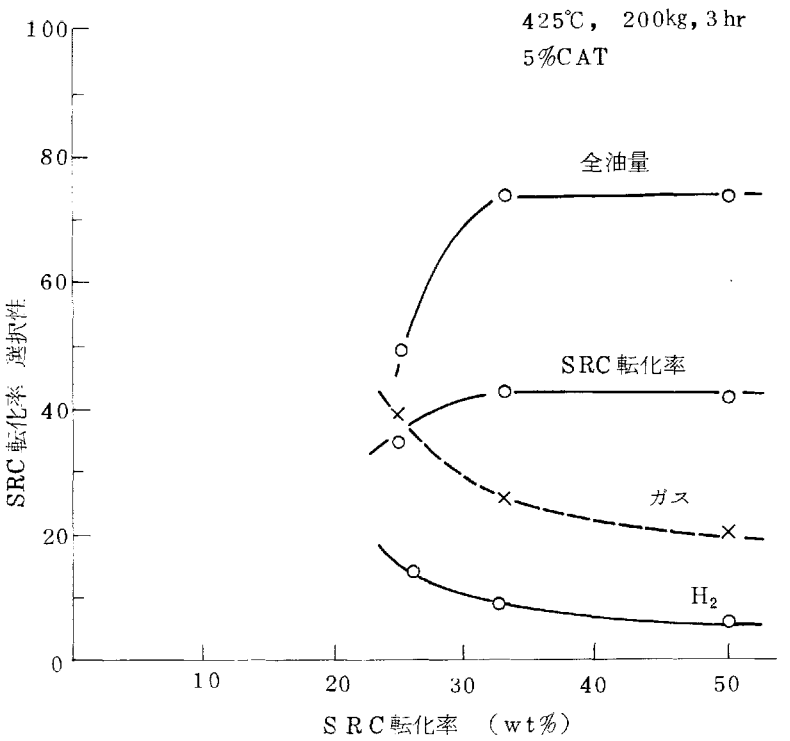


図5—3—5 SRC濃度の影響

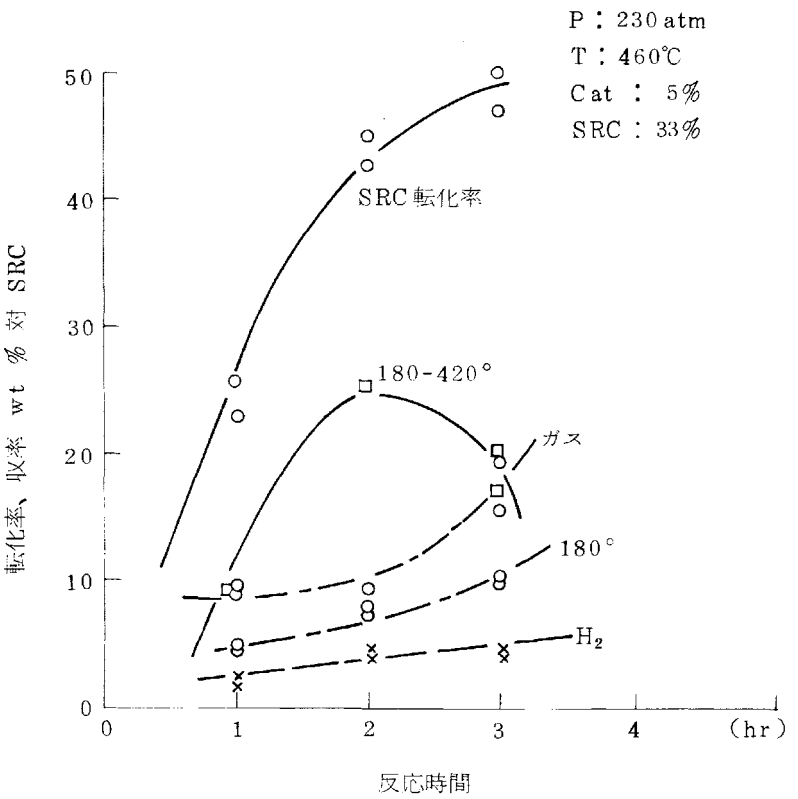


図5—3—6 反応時間の影響

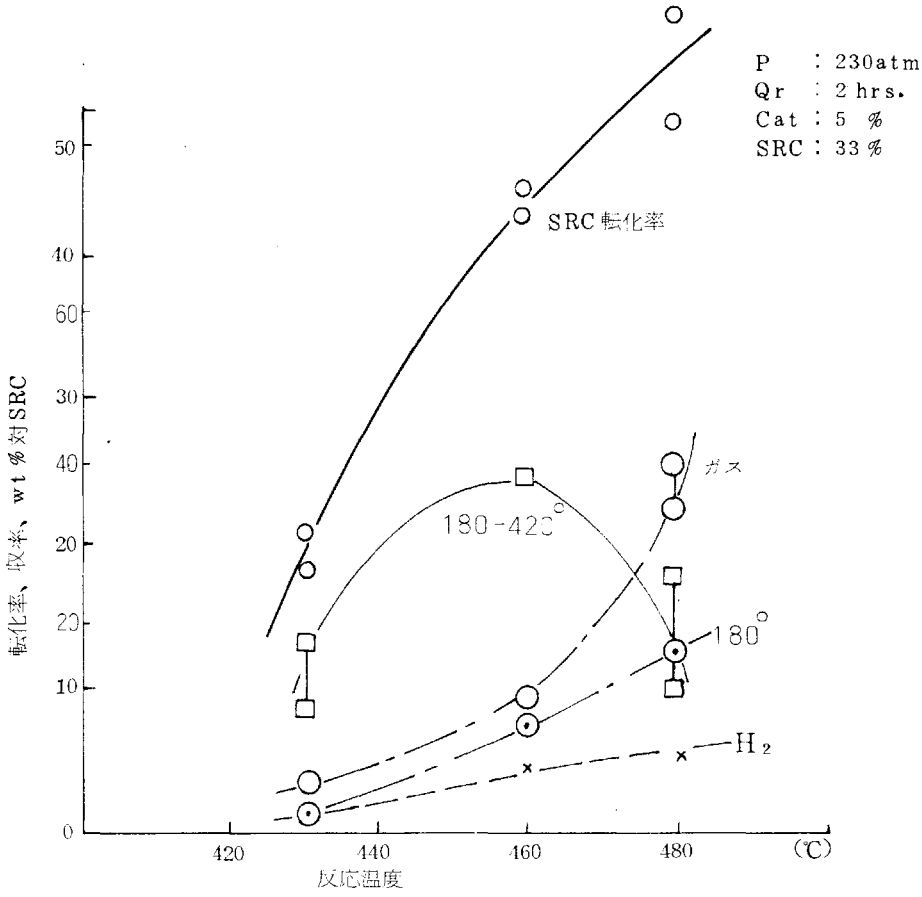


図5−3−7　反応温度の影響

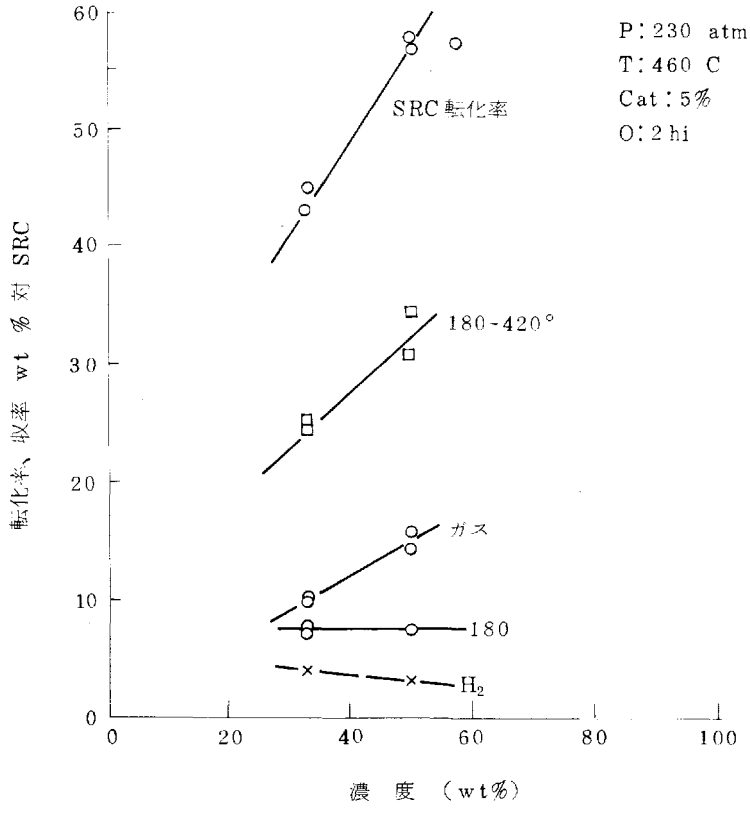


図5−3−8　SRC濃度の影響

(4) 液化生成物性状の分析的検討

二次水添反応の進行に伴う化学変化についての知見を得ると共に得られた油の性状特性を把握するために原料ＳＲＣ及び生成油の分析的検討を行った。

イ．分析方法

Ｃ，Ｈ分析　：　Perkin Elmer ２０４型元素分析計

灰　分　量　：　JIS K２４２５に準拠

Ｎ　分　析　：　三菱化成ＴＮ－０２型電量滴定全窒素分析計

Ｓ　分　析　：　ＳＲＣ分－離合社燃焼管式硫黄分析計

留出油分－三菱化成ＴＳ－０２型電量滴定微量硫黄分析計

○　ヘプタン不溶分量及びベンゼン不溶分量

試料１ｇに該当溶剤100 mℓ を加え、還流下２時間加熱溶解後、ガラス繊維濾紙（保留粒子径１μ）で吸引濾過し、残渣を更に冷溶剤で洗い乾燥後灰分量を補正して算出。

○　^{1}H－NMR 測定

日本電子ＪＮＭ－ＰＳ－100型高分解能NMR

ＳＲＣ及びPreasphaltene 分はピリジン－d_5 溶液

Asphaltene 分及びOil 分はクロロホルム－ｄ溶液

留出油分は四塩化炭素溶液として測定

水素分布は、Har（芳香族水素）：＞6.0 ppm、Hα（α位水素）：4.2～2.0 ppm Hβ（β位水素）：2.0～1.0 ppm、Hγ（γ位以上水素）：1.0 ppm ＞とした。

○　^{13}C-NMR 測定

日本電子ＪＮＭ－ＦＸ１００型Fourier　Transform NMR。

プレアスファルテン分及びアスファルテン分はＴＨＦ溶液。Oil 分はクロロホルム－ｄ溶液としGated－Decoupling法にて測定。

炭素分布は、Caℓ（脂肪族炭素）：６０ppm＞、Car（芳香族炭素）：100～170 ppm〔Ch（水素化炭素）：100～129.7ppm、Cb（内部炭素）：129.7～132.5ppm、Cs（置換炭素）：132.5～170ppm〕、$C_{c=0}$（カルボニル炭素）：170～190ppm とした。

○　ＧＰＣ測定

島津ＬＣ－３Ａ型溶体クロマト。カラムはμ－Styragel 500Å １本と 100Å ２本を接続。溶出溶剤ＴＨＦ　2.0 mℓ/min。313 nm紫外部吸収にて検出。

○　平均分子量測定

KNUER 蒸気圧平衡装置。ピリジン溶液。

○　GC-MS測定

島津GC-TAGPrF型ガスクロマトグラフ及び日立M80型 質量分析計。ガスクロマトカラムは0.25mmφ×20m Fused Silicaキャピラリー"OV-loi"。カラム温度80℃～280℃、昇温速度3℃/min。質量分析はイオン化電圧20eV、イオン化室温度190℃、測定間隔2秒。

平均構造算出方法

○　Brown-Ladner法（'H-NMR　元素分析）

$$fa\ (\text{芳香族性指数}) = \frac{C/H - H\alpha/2 - Ho/2}{C/H}$$

$$\sigma\ (\text{置換指数}) = \frac{H\alpha/2 + O/H}{H\alpha/2 + O/H + Har}$$

$$Hau/Ca\ (\text{芳香族環縮合度}) = \frac{H\alpha/2 + O/H \pm Har}{C/H - H\alpha/2 - Ho/2}$$

$$n\ (\text{脂肪族側鎖炭素数}) = Ho/H\alpha + 1$$

○　^{13}C-NMR法

$$fa = \frac{Car}{Ca\ell + Car}$$

$$\sigma = \frac{Cs}{Car - Car}$$

$$Hau/Ca = \frac{Car - Cb}{Car}$$

ロ．分析結果

(i)　原料SRC

SRC及びそれを溶剤分別法でプレアスファルテン、アスファルテンおよび油に分別して、GPCで分子量分布の測定、NMRと元素分析値から構造指標を計算し、それらの結果を図5-4-1及び表5-4-1に示した。

又、アスファルテン、油分については詳細に分析し、各々についてその平均構造を推定し計算結果と共に表5-4-2、表5-4-3に示した。

プレアスファルテン、アスファルテン、油へと順次分子量が小さくなると共にH/C、fa 及びnに変化がみられ芳香族性が低下して脂肪族性が増してくる様子が良くわかる。

一口にＳＲＣといっても原料炭及び製造条件によりその性状は変ると考えられるが、モーエル炭を原料に４２０℃、１５.０atm １hr の反応条件で製造され、基礎検討において標準的な原料としたＳＲＣの性状についてのイメージが明確になった。

(ii) 生成物の性状

この様な性状をもったＳＲＣを二次水添して得られた生成物がどんな性状をもっているのか、又水添反応の触媒或は方式のちがいで得られた油にどんな違いがあるのかを石油原油との比較においても知ることは興味ある点であり、又二次水添方式を設定する上でも重要である。

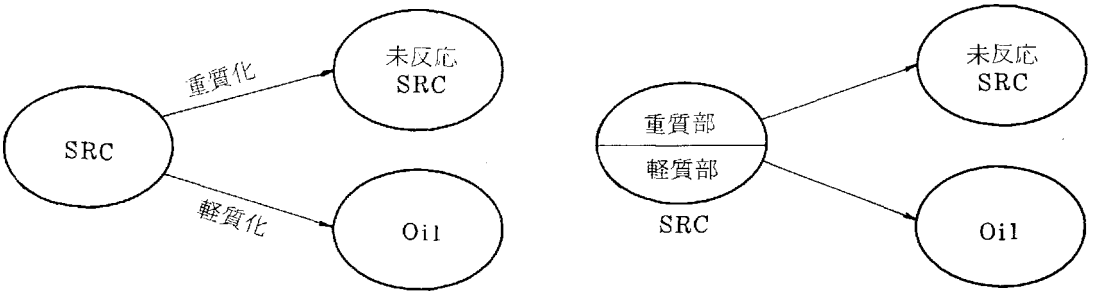
固定床と懸濁床反応で得た生成物として未反応ＳＲＣ、180℃/420℃ 留分油、180℃$^{-}$留分油の溶剤分別及びＳ、Ｎ分析結果を表５－４－４に示した。

先づ、Ｓ及びＮの除去挙動についてみると、懸濁床法にくらべ固定床での方が、それらの除去率が高く、よりUp grading された油になっていること。又いづれの場合にも脱Ｓにくらべ脱Ｎは容易でないことが明らかになった。この様な結果は、両反応に用いた触媒が Co-Mo/$A\ell_2O_3$ および Fe 系であり、その特性が明確にあらわれているものと考えられ、この違いはプロセス評価上一つの大きな要素になる。

次に未反応ＳＲＣの性状変化を原料ＳＲＣと比較するとＨＩ，ＢＩ共に大巾に減少しており、特に固定床において顕著である。即ちＳＲＣを４２０℃$^{+}$留分と沸点的には同じでも、反応後に残っているＳＲＣの性状は原料とは異質であるという極めて興味ある結果である。

更に詳しく調べるために元素分析、ＮＭＲ測定を行い、その解析結果をまとめて表５－４－５ に示した。

固定床では、H/C、Har 及び fa の増減から、水添分解が進んで、芳香族性が低下し脂肪族性が増しているのに対し、懸濁床では逆に、芳香族性が増し、H/C の低下、分子量の増加から重縮合化がみかけ上進んだ様にみられる。しかし、厳密には



ＳＲＣの未反応部分が重質化するのか、ＳＲＣの重質部分が未反応として残るのかが現段階では区別できない。

このように固定床と懸濁床反応で違うのは、前者では高活性触媒系での低温反応に対し、後者は低活性触媒を高温で用いたという触媒反応の特性を反映しているものと考えられる。

ハ．まとめ

原料ＳＲＣ及び生成物についてその性状を明確にとらえるために種々の分析的検討を行い、生成物性状の関係を明らかにした。

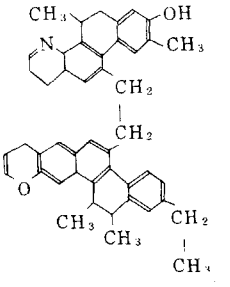
表一覧

表５－４－１　ＳＲＣの性状 ……
表５－４－２　アスファルテン分の推定平均構造 ……
表５－４－３　油分の推定平均構造 ……
表５－４－４　反応生成物の性状比較 ……
表５－４－５　未反応ＳＲＣの性状 ……

表5－4－1　SRCの性状

指標＼成分	SRC	HS（油）	HI・BS（アスファルテン）	BI・TS（プレアスファルテン）
MW	460	290	650	800
H／C	0.91	1.02	0.93	0.90
fa	0.75	0.67	0.77	
n	2.0	2.1	1.8	
収率 %	100	41.9	29.3	16.3

表5－4－2　アスファルテン分の推定平均構造

		実測値		計算値
元素分析値	C	84.97%		86.12%
	H	6.57%		6.53%
	N	2.05%		2.23%
	S	0.59%		
	O(diff)	5.82%		5.10%
平均分子量		650		627
分子組成		C46.0 H42.7 N1.0 O2.4 S0.1		C45 H41 NO2
^{1}H・NMR	Har	41.6%		35.0%
	Hα	33.1%		35,0%
	Hβ	21.7%		30.0%
	Hγ	3.6%		
^{13}C・NMR	脂肪族炭素	29.9%		26.7%
	芳香族炭素	70.1%		73.3%
	（水素化）	33.9%		31.1%
	（内部）	8.9%		13.3%
	（置換）	27.3%		28.9%
	カルボニル炭素			
平均構造指数	算出法	Brown－Ladner法	^{13}C－NMR法	推定平均構造
	芳香族性fa	0.77	0.70	
	縮合度Hau/Ca	0.77	0.87	
	置換指数σ	0.35	0.45	
	側鎖炭素数n	1.8		

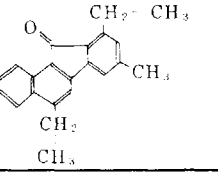
		実測値		計算値
元素分析値	C	88.58%		88.00%
	H	7.51%		6.67%
	N	1.41%		
	S	0.31%		
	O(diff)	2.16%		5.33%
平均分子量		290		300
分子組成		$C_{21.18}H_{21.55}N_{0.29}S_{0.03}O_{0.40}$		$C_{22}H_{20}O$
^{1}H・NMR	Har	34.3%		35.0%
	Hα	30.9%		35.0%
	Hβ	28.6%		30.0%
	Hγ	6.3%		0.0%
^{13}C・NMR	脂肪族炭素	24.5%		22.7%
	芳香族炭素	67.5%		72.7%
	(水素化)	26.9%		31.8%
	(内部)	6.7%		9.1%
	(置換)	33.9%		31.8%
	カルボニル炭素	8.1%		4.5%
平均構造指数	算出法	Brown－Ladner法	^{13}C－NMR 法	推定平均構造
	芳香族性 fa	0.67	0.68	
	総合度 Hur/Ca	0.79	0.90	
	置換指数 σ	0.34	0.56	
	側鎖炭素数 n	2.1		

表5－4－4　反応生成物の性状比較

	未反応SRC		180°/420° 留分油		180°－ 留分油	
	S	N	S	N	S	N
原料SRC	0.21	1.1				
溶媒			0.21	0.58		
固定床生成物	0.02	0.69	0.01	0.32	0.002	0.1
懸濁床生成物	0.16	1.1	0.14	0.56	0.005	0.11

	HI	BI				
原料SRC	76	33				
固定床生成物	14	0				
懸濁床生成物	59	14				

単位 wt%

表5－4－5　未反応SRCの性状

	平分子均量	元素分析値				構造指標				
		H／C	N	S	O	Har	fa	σ	Hau Ca	n
原料	460	0.90	1.07	0.21	7.88	41	0.78	0.35	0.73	2.0
固定床未反応	470	1.12	0.69	0.02	2.37	21	0.65	0.46	0.68	2.5
懸濁床未反応	500	0.84	1.11	0.16		47	0.81	0.21	0.66	1.8

反応条件

固定床	365℃	230 atm	SV＝0.5 hr^{1}	Co－Mo／Al_2O_3
懸濁床	460℃	230 atm	ΘT ＝2 hr	鉄鉱石

図一覧

図　5－4－1　　分子量分布　……

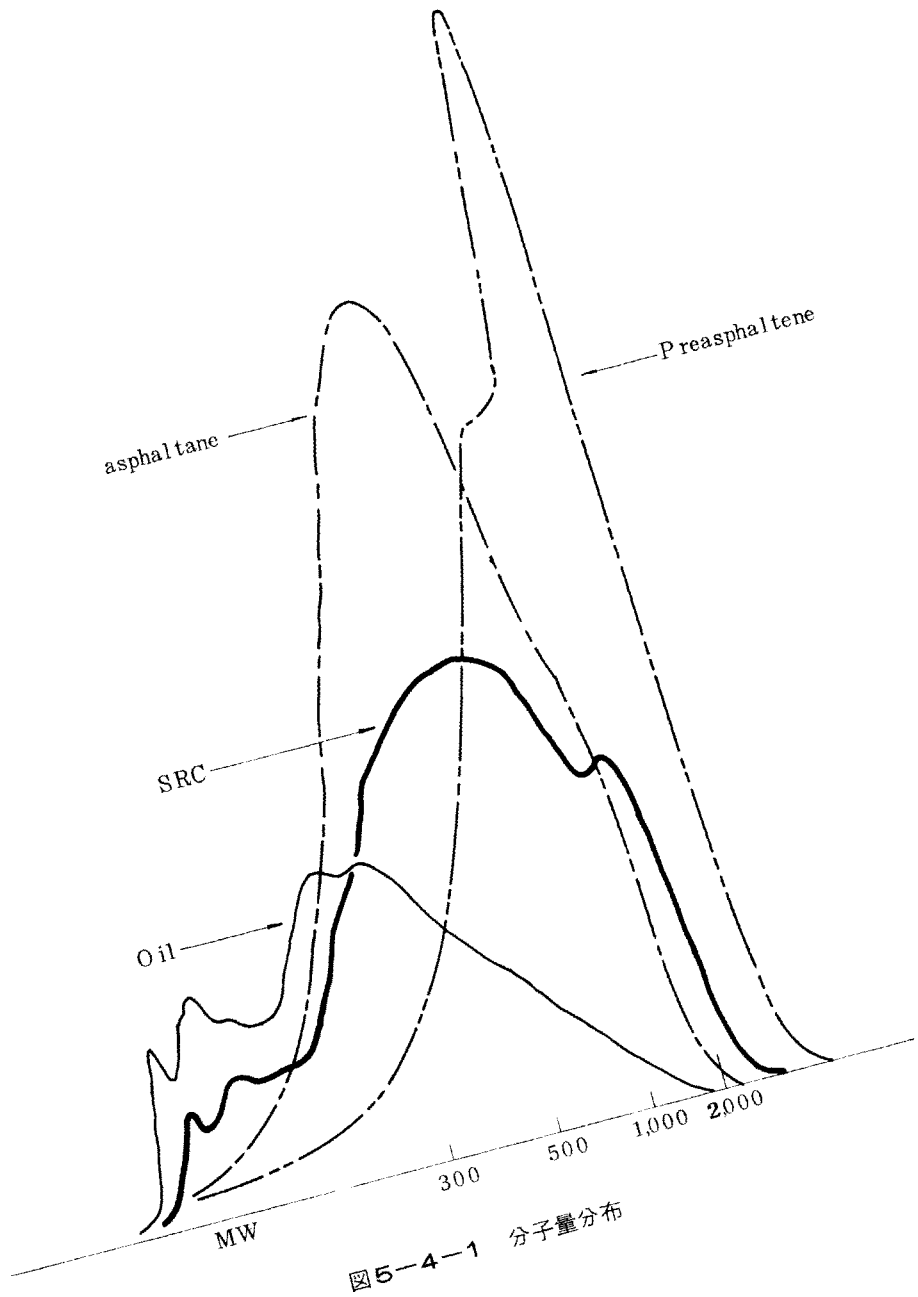


図5—4—1　分子量分布

(5) 二次水添におけるＳＲＣの性状と反応性

ここまでの実験では、原料とするＳＲＣを標準的に固定しており、その性状が二次水添の反応成績にどのような影響を示すのかについては議論していない。

しかし、褐炭を一次水添してＳＲＣを製造し、そのＳＲＣを更に二次水添してoil化する二段法においては、そのプロセスは一次と二次反応の通算の成績において評価される。即ち通算成績を最高化する必要がある。このような観点から、一次水添条件と生成するＳＲＣの性状及びＳＲＣ性状と二次水添の反応挙動の関係を基礎的に把握しておくことは極めて大切である。

イ．一次水添条件とＳＲＣの性状及び反応性

神戸製鋼所機械研究所での0.1Ｔ／日　ベンチスケールテスト装置で一次水添の条件を変えたテストを行った。予備的な検討結果でＳＲＣの性状に最も大きな影響を及ぼすのは反応温度であることが判明していたので、検討結果を温度の関数として整理し図５－５－１に示した。

これから、一次水添の反応温度が高くなると、水素の消費量が増し、ＳＲＣ収率の低下、油、ガス収率の増加となって液化反応が進行する。このようにして得られた各種ＳＲＣの分析結果から高温反応で得られたＳＲＣ程Ｃ／Ｈ及びｆａが大きいこと、即ち芳香族性が発達していることがわかった。そしてその反応についても相関関係が示され、低温反応で得られたＳＲＣ程反応性が高い。即ち、軽量化反応が進み易いということがわかった。

「一次水添」と「二次水添」各々どちらでどの程度油を得るのが適当なのか、これは今後の最大の検討課題の一つである。

ロ．二次水添条件と未反応・ＳＲＣ性状及びその反応性

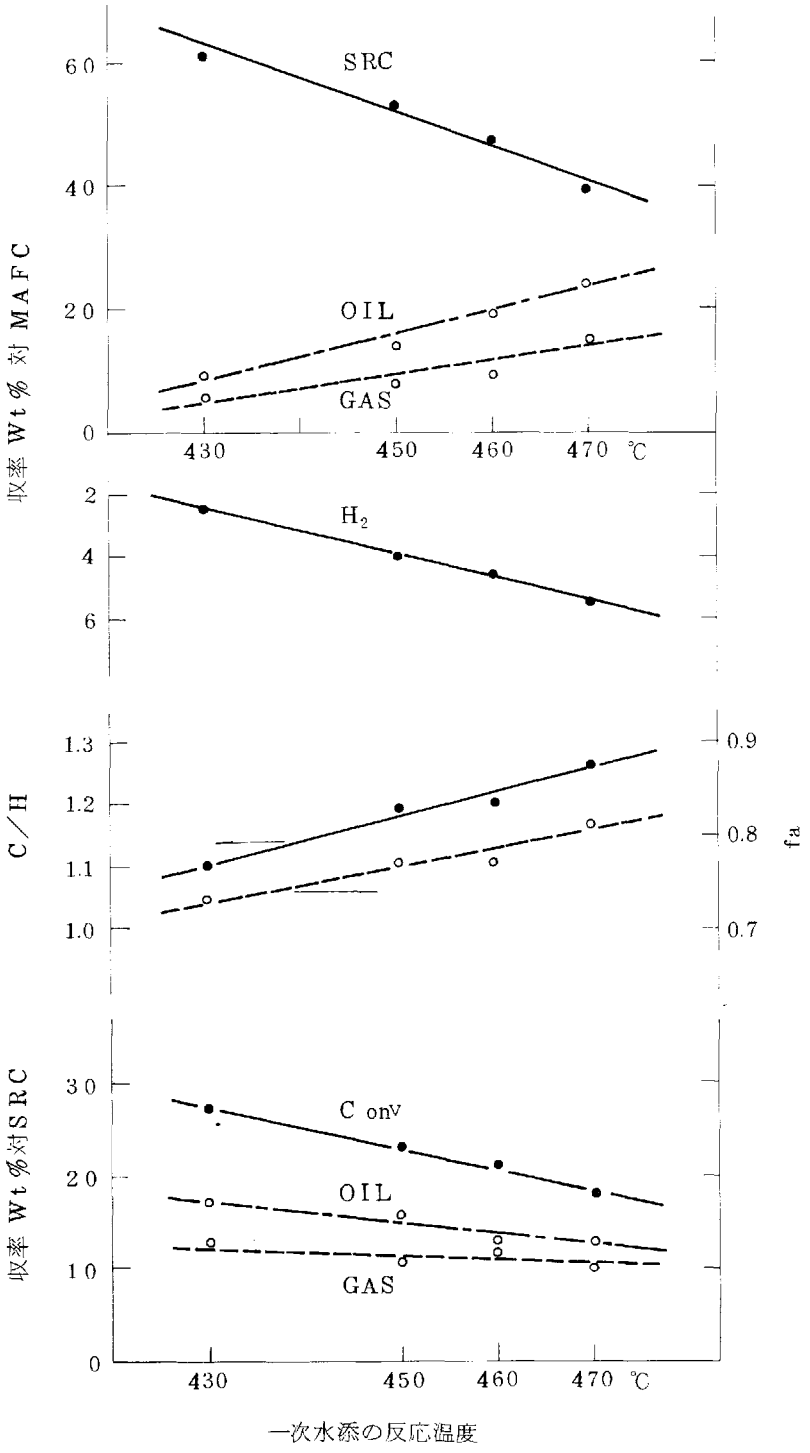
固定床法反応での未反応ＳＲＣの反応性については、先に議論したが、ここでは懸濁床反応での未反応ＳＲＣの性状とその反応性について検討した。その結果を図５－５－２に示した。実験の方法は、標準ＳＲＣを用いて、２３０atm、θ_T=2hr　で反応温度を４３０℃　４６０℃及び４８０℃　と変え反応を行い生成物から未反応ＳＲＣを回収し、その各々のSRCについて構造指標を求めると共に図中に示した一定条件で反応性の試験を行った。これから、高い反応温度を経験して回収されたＳＲＣ程Ｃ／Ｈ，ｆａ が増大、即ち芳香族性が大きくその反応性が劣化していることがわかる。このことは、プロセスを考える場合、未反応ＳＲＣを循環しても最終的に油に転化することが容易でないことを示唆しているものと考えられる。

ハ．まとめ

(i)　ＳＲＣを製造する一次水添の反応条件のＳＲＣの性状及び二次水添反応性への影響について検討した結果一次水添反応の温度が高い程、生成ＳＲＣの fa は高く、又二次水添の反応性が低下することがわかり、一次、二次の条件を設定し、通算成績を最適化するための基礎データが得られた。

図一覧

図５－５－１　ＳＲＣ製造条件と性状および反応性 ……
図５－５－２　未反応ＳＲＣ性状と反応性 ……



H_2 消費量と生成物収率
(KSL 0.1 TPD Test)

SRC性状

SRC反応性
(AC テスト)
反応条件
425°, 200atm. , 3hr.
SRC／BES＝1／2
R. R. F Cat 5%対SRC

図5－5－1　SRC製造条件と性状及び反応性

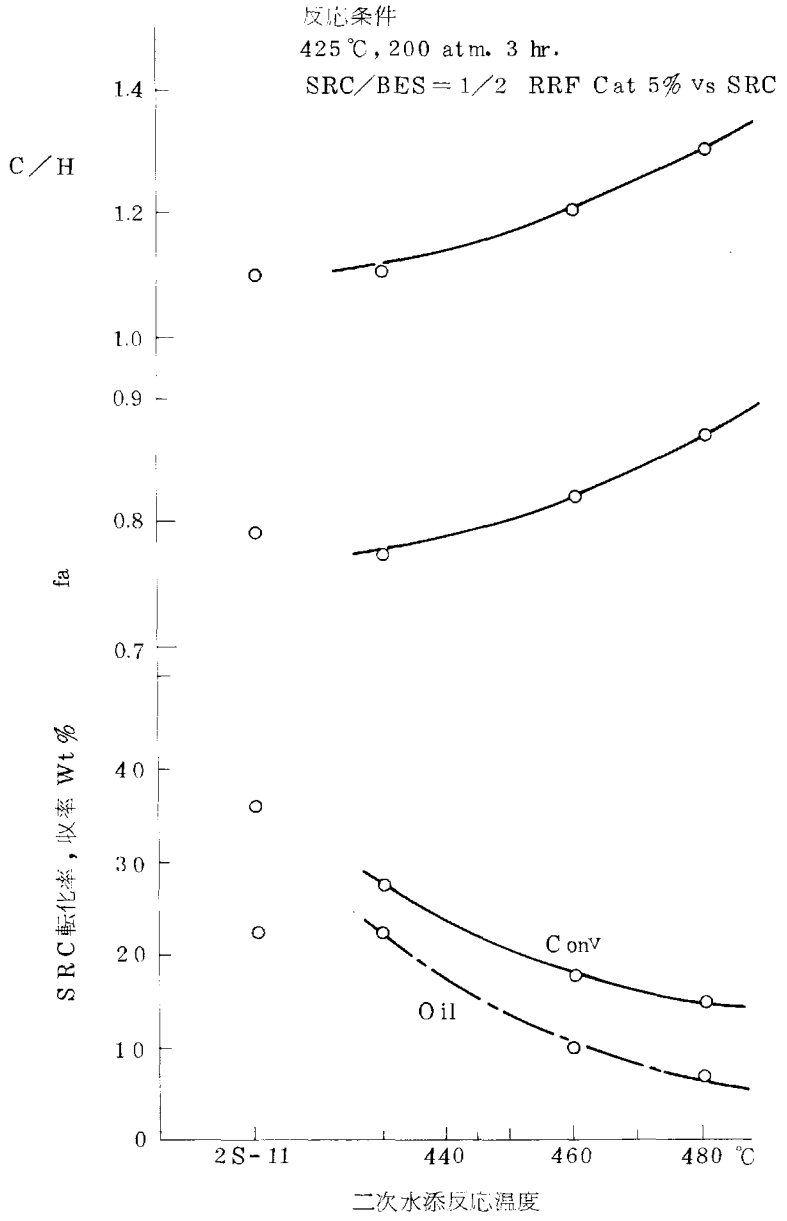


図5－5－2　未反応SRC性状と反応性

6. 今後の課題

褐炭液化プロセスを構成する各要素技術の研究開発の成果について以上に報告した。また、それぞれの研究開発に残された今後の課題について一部はすでに述べたが、その主要なものとして、下記が考えられる。

(1) 1次水添技術

イ. 反応器内析出炭酸塩対策

褐炭を原料とした液化反応の特有の現象として反応器内への炭酸塩の析出の問題があげられ、今までの研究でその挙動については、すでに明らかになった。また、設備の運転を安定に継続するためには、これらの炭酸塩析出物を連続して取り出す技術を確立する必要があり、50トン/日パイロットプラントですでにその対策がたてられているが、0.1トン/日ベンチスケール試験設備においても装置の一部を改造して、57年度に炭酸塩析出物のテストを行なうことを計画している。

ロ. プロセス条件の改善、最適化

1次水添系は褐炭液化の根幹をなす重要な部分で、経済的で信頼性の高い技術の確立が必要である。このプロセス条件の最適化にはプロセス全体の一層効果的な最適化についても検討を加える必要がある、この観点から、溶剤の水添特性などを考慮した検討のために57年度にそのテストを予定している。

ハ. 50トン/日パイロットプラントの稼動データを解析してエンジニヤリング面での精度を高める必要があるが、石炭系油での物性データが不足しており、その測定が必要である。現在、気液平衡についてはすでに報告した通り測定を開始したが、密度、熱伝導度、蒸気圧、粘度などについてもデータを調査すると同時に、必要なものについては、その測定が必要である。

本件については、57年に必要な調査を行なうことを予定している。

(2) 脱灰技術

イ. 1次水添および2次水添との組合せ条件の最適化、褐炭液化プロセス全体の最適化において1次水添を、2次水添の水添度の配分は極めて重要な検討課題であるが、脱灰のプロセス条件はその検討の重要な因子である。

現在までの研究でこの溶剤脱灰法では1次水添系の軽質油（含ナフサ）が脱灰溶剤として使用しうること、精SRC中の灰分を1,000 ppm以下に下げられることが確認されたが、特に1次水添での水添度、脱灰溶剤種（系内一次水添および二次水添ナフサ）および、脱灰プロセス条件と脱灰特性の関係について、連続装置による研究を継続して、より適確

な最適化の検討を行なうに十分なデータを得る必要があり、57年度にそのテストを予定している。

(3) 二次水添技術

イ. 固定床二次水添の長期連続テスト

当初極めてむつかしいと予想されていた固定床反応器により最長750時間の連続運転実績を得ることができた。これまでの実験結果から、SRC転化率をベースに判断する限りにおいては触媒活性の著しい劣化は認められなかったが、この方式を採用するか否かの最終的判断を行なうためには更に長期間の連続運転テストが必要である。

57年度上期に3,000時間、下期にはそれ以上の長期連続運転のテストを行なう予定である。

ロ. 固定床二次水添の反応速度のデータ

今までのテストは360～400℃の温度範囲が主体で、特に360℃を中心としたため、400～430℃でのデータを追加する必要がある。特に長期連続運転によりある程度の触媒の活性劣化が起った時点での反応速度のデータが必要である。

これらのデータは3,000時間運転の最終の段階において採取することを計画している。

ハ. 懸濁床二次水添

56年度において流通連続設備で基礎的なデータの採取は終了したが、57年度では更に反応成績の改善を目ざしてボトムリサイクルの検討を行う。

(4) 脱水技術

イ. 脱水スラリーの液化テスト

・脱水スラリーは脱水工程で空気に触れないため液化工程で反応性を低下させる要因となる酸素を吸着しないため液化特性が改善されることが判っている。

この効果を0.1トン/日ベンチスケール試験設備でテストを行なうためには、平衡溶剤を使用する必要があるが、その量が十分確保されなかったことから、今後の課題となっていた。今年度のテストにおいて、その平衡溶剤が得られたので、57年度にそのテストの実施を計画している。

ロ. 蒸発缶の構造

高粘度スラリーを取扱う蒸発缶では特にエロージョン、各伝熱管への均等配分の観点から、その構造についての検討が必要である。この検討を行なうため、57年度にはシュミレーションテストの実施を計画している。

(5) 触媒面からの液化研究

イ. 二次水添用固定床触媒の開発

現在試験中の触媒は石油系重質油の水素化脱硫用として開発されたものであり、石炭系の油を処理する上では、改良すべき点を多く残している。

即ち、これらの触媒はパラフィンおよびナフテン系重質油中に含まれる硫黄および窒素化合物を水素化分解して除去するためのものであり、石油系に比べて多量の芳香族を含む石炭系油を対象にしていないため、水添活性、細孔分布などについて再検討を加える必要がある。

この観点からの触媒開発が必要であり、今後継続して研究を行なう。

以　上

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ、新エネルギー総合開発機構石炭技術開発室の許可を受けて下さい。

電話　03－981－1511（代表）