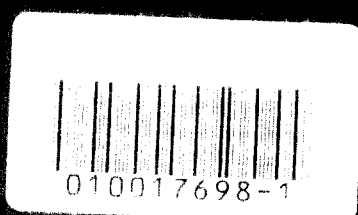


石炭液化技術開発

昭和63年度研究成果の概要

平成元年3月



エネルギー・産業技術総合開発機構
石炭技術開発室

目 次

I 瀝青炭液化技術開発	1
1. パイロットプラントによる研究	1
2. パイロットプラントの支援研究	5
(1) 実験プラントによる研究	5
(イ) 1 t / d プロセスサポートユニット (P S U) による研究	5
(ロ) 液化用炭の最適前処理技術の開発	10
(ハ) N E D O L プロセスにおける留出油分布の改善に関する研究	15
(ニ) 1 t / d プラントによる研究	20
(2) 小型装置による研究	23
(イ) 石炭液化条件の研究	23
(ロ) 溶剤水添触媒の研究	30
II 褐炭液化技術開発	40
1. パイロットプラントの運転	40
2. パイロットプラント運転の支援研究	43
III プラント用機器・材料の試作開発	60
1. 補機材料の開発	60
(1) 新材料のインプラントテスト	60
2. 機器の開発	64
(1) レットダウンバルブ等の開発	64
IV 炭種選定調査	70
1. 炭種調査	70
2. 中国炭液化性能試験	75

V	石炭液化製品の用途及び精製技術	76
1.	石炭液化油のアップグレーディングおよび石油混合技術の開発	76
2.	石炭液化油のアップグレーディングおよび石炭混合技術の開発	90
3.	石炭液化油中のヘテロ化合物等の分離技術と用途の開発	91
VI	液化プロセス評価手法の開発、運用	95
VII	環境安全性評価試験	102
VIII	研究開発設備撤去	108
IX	研究開発管理	108
X	研究発表、講演、文献、特許等の状況	109

I 瀝青炭液化技術の開発

1. パイロットプラントによる研究

パイロットプラントの計画変更に伴い、150 t/日規模パイロットプラントの基本計画を検討し、基本設計、詳細設計の一部を実施した。

また、研究課題の解決・具体化、運転計画の作成と見直し等の研究計画及び試験調査等を実施した。

昭和63年度に実施した業務内容は次のとおりである。

(1) 研究計画

昭和62年度までに実施した運転計画及び共通基盤技術・支援研究の成果、並びに設備計画、及び設計を参考に、研究計画の見直しを行った。

(イ) 研究課題の解決・具体化

パイロットプラントの規模変更に伴い、研究課題の見直し・整理を行うとともに技術開発の最重要課題の一つである液化反応塔、スラリー予熱炉について検討し、次の項目に関し取りまとめを行った。

- ・ 150 t/日規模パイロットプラント研究課題の整理
- ・ 低石炭化度亜瀝青炭の液化反応熱に関する検討
- ・ スラリー予熱炉、液化反応塔データ取得に関する検討
- ・ 液化反応塔の設計に関する技術的検討
- ・ 液化反応塔ガスホールドアップの低減方法

(ロ) 共通基盤・支援研究成果の研究計画等への反映

昭和62年度の共通基盤技術・支援研究の研究成果及び昭和63年度の同計画の内容について検討し、次の項目に関し取りまとめを行った。

- ・ 昭和63年度の共通基盤技術・支援研究の内容把握及び要望等の検討
- ・ 150 t/日規模パイロットプラント設備計画及び研究計画へ反映させるべき内容の整理
- ・ 液化油減圧蒸留塔塔底における液化残渣性状の検討

(ハ) 設計・建設の全体工程計画

パイロットプラントの計画変更に伴い、昭和63年度前半まで種々検討のうえ決定した設備構成、プロジェクトスケジュールに従って、詳細工程の検討に着手

した。

(ニ) 運転計画の作成と見直し

パイロットプラント設計指針、昭和62年度の基盤・支援研究成果等を基に、250t/日規模パイロットプラント運転計画を見直し、次の項目に関し取りまとめを行った。

- ・ 150t/日規模パイロットプラントの稼動計画及び石炭所要量の検討
- ・ 150t/日規模パイロットプラント運転基本計画（昭和63年度版）

(ホ) 環境技術

- ① パイロットプラントの規模、建設地点等の変更に伴い、環境調査計画を見直しスケジュール等の変更を行った。
- ② 環境影響項目分析・測定業務の実施に際し考慮すべき技術上、並びに推進体制上の問題点について検討した。
- ③ 共通基盤技術研究で実施している環境保全性評価試験の成果をパイロットプラントに反映させるための準備を行った。

(ハ) プロジェクト管理システムの整備

資料の登録検索システムとして、光電子ファイリングシステムの一部を導入し、資料の登録を開始した。

また、既存のプロジェクト管理計画プログラムの能力増強策としてシミュレーション機能を拡張した。

²
(X) 設備計画

(イ) ジェネラルプロットプランの作成

建設予定地点の変更に伴い、立地点における150t/日規模パイロットプラントの全体設備配置について検討した。諸条件を考慮して、種々の案を作成し、その中の代表的な3案について比較検討し、ジェネラルプロットプランを取りまとめた。

(ロ) 設計諸元データの整理

パイロットプラント規模の変更に伴い、設計の見直しを開始した。150t/日規模パイロットプラントの設計は250t/日パイロットプラントの設計成果及び新しく得た基盤・支援研究成果を有効に活用することを原則として設計諸元データを整理した。

主な整理内容は次のとおりである。

- ・ 液化油（ナフサ、溶剤）の基礎物性
- ・ 生成物収率データ、石炭性状、液化触媒性状
- ・ 物性推算式
- ・ スラリー物性、硫化剤性状、溶剤水素化触媒性状、等

(ハ) 設計関連業務

下記の設備について、設計業務の技術検討、仕様書作成、発注先との内容検討、調整及び照査、承認、検収業務を実施した。

- ・ 基本設計：石炭前処理設備、液化反応設備、液化油蒸留設備、溶剤水素化設備
- ・ 詳細設計：水素製造設備、液化反応設備及び液化油蒸留設備（一部）

(ニ) プラント立地点調査（測量／土質調査）

プラント立地点における測量、土質調査計画を立案し、仕様書作成、発注先との内容検討、調整業務及び承認、検収を行った。

(ホ) 焼却物処理設備計画の見直し

150t/日規模パイロットプラントは、運転使用触媒を合成硫化鉄触媒とすることとしたため、CGS触媒の原料として使用する予定であった液化残渣を焼却処理することが必要となった。

このため、焼却処理設備計画の見直し検討を行った。

(3) 基本設計

主要4設備（石炭前処理設備、液化反応設備、液化油蒸留設備、溶剤水素化設備）について基本設計を実施し、詳細設計に必要な物質収支、熱収支、プロセスフローダイアグラム、パイピング及びインストルメントダイアグラム、機器データシート、プロットプラン等を作成した。

(4) 詳細設計

水素製造設備、液化反応設備及び液化油蒸留設備（一部）の詳細設計を実施した。

① 水素製造設備

プロセス（物質収支、プロセスフローダイアグラム等）、配管、機器（塔、槽、熱交換器）、機器（回転機器、その他機器の外形図、データシート等）、計装、電気、建築（架構等のローディングデータ）、防消火

② 液化反応設備及び液化油蒸留設備（一部）

一部の機器詳細設計図及び強度計算書

(5) 測量／土質調査

150 t/日規模パイロットプラント建設予定地の測量及び土質調査を行った。

測量はパイロットプラントの設備計画を実施するため、パイロットプラント建設予定地の敷地状況を実測した。

土質調査は土木・建築の詳細設計を実施するために必要なパイロットプラント建設予定地のボーリング調査及び土質試験を行った。

(6) 試験調査

150 t/日規模パイロットプラントの運転研究を円滑に進めるために必要なエンジニアリングデータ等の取得及び海外研究開発動向等の把握を目的として次の試験調査を実施した。

(イ) 技術試験調査

① 液化溶剤性能の適性化に関する試験調査

液化溶剤の管理項目を調査・整理し、液化溶剤のコーキング防止管理因子及び異種石炭と液化溶剤（他炭種の平均溶剤）の相溶性管理因子等の解析に必要なデータを取得し、整理した。

② スラリー予熱炉試験調査

スラリー予熱炉におけるコーキング発生機構の解析に必要なデータを取得し、整理した。

③ 低石炭化度亜瀝青炭溶剤水素化テスト

150 t/日規模パイロットプラントの設計範囲の下限である低石炭化度亜瀝青炭の液化溶剤に関し、溶剤水素化テストを行い、設計補完データを取得するとともに、設計基準炭、上限炭との比較検討を行った。

(ロ) 資料調査

石炭液化関連技術の調査、文献収集を行った。

2. パイロットプラントの支援研究

(1) 実験プラントによる研究

(4) 1 t/dアロセラスサポートユニット (P S U) による研究

P S Uを完成させるとともに、工程別熱油試運転、石炭装入による総合試運転を実施した。

また、これら試運転結果により、次年度よりの運転研究を効率よく実施するため
に設備の補修・改修工事を行った。

63年度に実施した業務内容は次のとおりである。

① 設備建設

a) 液化用水素ガス圧縮機1基、溶剤水素化用水素ガス圧縮機1基、及び計装用水素ガス圧縮機1基合計3基の調達、据付配管工事及び関連工事を実施した。

b) 石炭等保管用倉庫の計画書を作成し基礎及び外溝工事を実施した。

② 補修

a) 点検補修

保安検査、定期自主検査のための機器開放点検及び熱油試運転Step-1(工程別)、Step-2(全系水素、油循環運転)により摘出された懸案事項についての補修、整備(保温強化、計器設定値見直し、コントロール弁整備等)を実施した。

b) 設備改修

設備性能向上のため下記の設備改修及び増強工事を実施した。

- i) 溶剤品質管理及強化のためのスラリー調整槽前に屈折率計の設置
- ii) 水素購入費減及びアリードガス有効活用を目的とした水素製造設備 (P S A) の設計

iii) 触媒投入の省力化及び精度向上のため触媒計量及び投入の自動化設備の設計
iv) 石炭装入による総合試運転の結果、確認された下記の設備課題について増強計画の作成及び実施

- ・ 高圧スラリー供給ポンプ
- ・ 熱媒加熱器
- ・ 液化残渣軟化点迅速測定装置
- ・ コントロール弁類のクリップスの拡大

③ 研究計画立案

a) 年次運転研究計画

熱油試運転（Step-1及びStep-2）、石炭装入総合試運転（RUN-6301及び6302）、検査整備計画の作成等を実施した。

b) 熱油試運転、石炭装入総合試運転の結果をふまえて試運転要領書の追加、見直しを実施した。

c) 石炭装入総合試運転に備えて、装置特性確認計画、運転データ採取・解析詳細計画及び設備保守詳細計画の作成整備を実施した。

④ 試運転準備

熱油試運転、石炭装入総合試運転に備えて

a) 運転員の教育運転

b) 試験分析法の確認

c) 各種作業標準書の整備

d) 各種資機材の手配 を実施した。

⑤ 試運転

P S Uの総合運転確認のため熱油試運転Step-1及びStep-2、石炭装入総合試運転を実施した。

a) Step-1（工程別N₂、熱油循環運転） S 6 3. 7. 4～7. 2 2

Step-2（全系H₂、熱油循環運転） S 6 3. 8. 2 9～9. 3 0

により系内の気密性確認、加熱状態における設備機器性能確認及び熱油運転における運転技術の習熟を図るとともに、設備上の問題点の摘出と対策を実施し石炭装入総合試運転に備えた。

b) 石炭装入総合試運転

RUN-6301（スラリー運転 2 3 日間）及びRUN-6302（スラリー運転 2 5 日間

・ プラント各設備機器の性能〔表－2 プラント機器性能確認（設備能力）〕

・ 連続運転性〔図－1、2 石炭装入運転時間、図－3、4 石炭スラリー濃度・石炭累積装入量〕

・ 初期運転条件

・ 循環溶剤の経時変化及び安定性〔図－5 循環溶剤の屈折率とfaの関係

の確認及び石炭液化運転技術の習熟を図り、設備の問題点摘出と対策を実施し

た。試運転条件は表－１に示す。

⑥ 環境調査

P S U 休止時及び運転時の環境測定（排水、廃ガス、臭気、粉塵等）を実施し、環境影響を把握した。

⑦ 官庁手続

工事完了に伴う設備完成検査、高圧ガス保安検査等の申請手続を実施した。

⑧ 技術調査

P S U 運転のための石炭液化に関し下記の技術調査を実施した。

- a) 運転に必要な初期溶剤、液化残渣貯蔵等に関する調査
- b) 液化用触媒、溶剤水素化用触媒、硫化剤等についての技術調査
- c) 液化残渣軟化点測定法及び反応塔内堆積物採取法調査
- d) N E D O 開発液化シュミレーター（A L P S）調査
- e) 石炭液化研究設備の運転実績調査

表-1 運転条件

項 目	運 転 条 件
石 炭	太平洋炭
液化工程運転条件	石炭使用量 1 t / d (無水ベース) 触媒 (鉄系触媒) 3 Wt% (無水石炭ベース) 石炭/溶剤比 4 / 6 温度 4 5 0 °C 圧力 1 7 0 Kg/cm ² G 時間 6 0 min L/G 7 0 0 Nℓ/Kg
溶剤水素化工程運 転条件	触媒 (Ni-Mo系触媒) 温度 3 1 0 °C 圧力 1 0 0 Kg/cm ² G LHSV 1 h ⁻¹ L/G 5 0 0 Nℓ/Kg

表-2 プラント機器性能確認

主 要 項 目	計 画 値	実 績 値	判 定
石炭粉碎粒度 (100メッシュ以下%)	80	85~92	系内での沈積防止のため粉 砕度アップ にも対応可
石炭処理量 (Kg/d) (乾燥炭)	1000	980~1060	装入系能力確認
石炭濃度 (Wt%)	40	40	スラリー濃度40Wt% で予定の 2 5 日間連続運転
液化反応塔温度 (°C)	450	450	加熱器系能力確認、計画値 温度達成
液化反応塔圧力 (Kg/cm ² G)	170	170	圧縮機能力、機器漏洩無確 認
減圧蒸留塔真空度 (torr)	50	35	計画真空度到達
溶剤水素化反応塔温度 (°C)	330 ~ 370	310	計画より低温度での触媒活 性有りを確認
溶剤水素化反応塔圧力 (Kg/cm ² G)	100	100	圧縮機能力、機器漏洩無確 認

図-1 石炭装入運転時間
RUN-6301

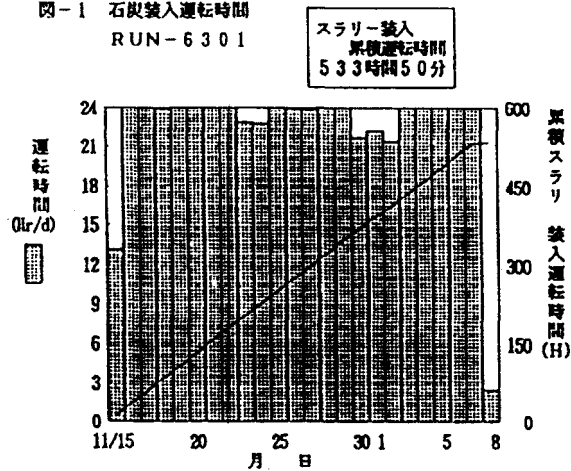


図-3 石炭スラリー濃度・石炭累積装入量
RUN-6301

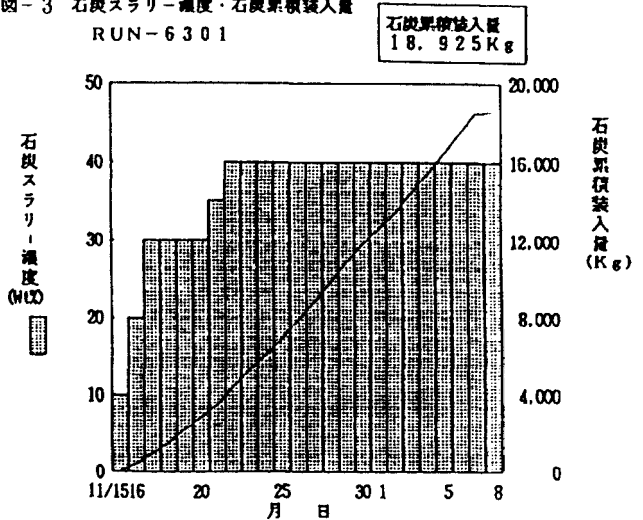


図-2 石炭装入運転時間
RUN-6302

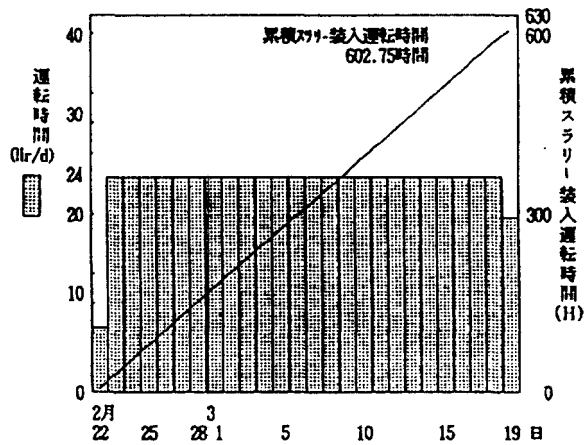


図-4 石炭スラリー濃度・石炭累積装入量
RUN-6302

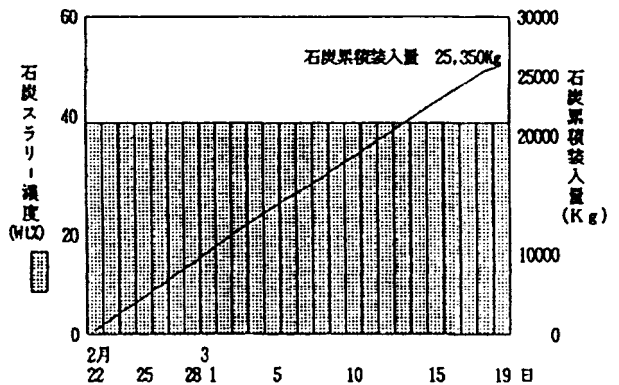
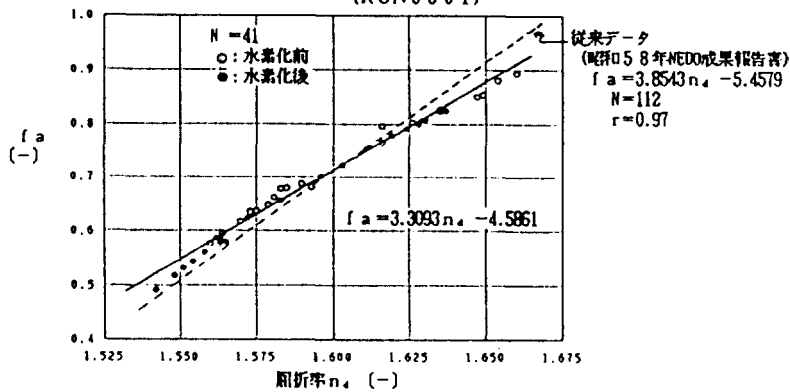


図-5 屈折率とf aの関係 (使用石炭: 太平洋炭)
(RUN 6301)



屈折率 n_a と $f a$ の関係

回帰式 $f a = 3.3093 n_a - 4.5861$

相関係数 $r = 0.9953$

(ロ) 液化用炭の最適前処理技術の開発

① 連続式有害成分除去装置の運転

石炭中の液化有害成分であるカルシウム、塩素等の除去を目的に、二酸化炭素雰囲気下での水抽出法に基づく有害成分除去装置を設置した。イリノイ#6炭（リバーキング炭）、太平洋炭を用い本装置の単独運転、および既設の連続式比重分離試験装置と連結した「比重分離＋有害成分除去」の連続運転を実施し、以下の結果を得た。

- a) 石炭濃度、平均滞留時間、CO₂吹込量等の運転操作条件が有害成分除去性に及ぼす影響を調査し、有害成分除去装置の運転特性を把握した。また、連続装置における結果は、バッチ試験による結果と良好な相関を示しており、連続試験による除去性はバッチ試験により推定可能である事が明らかとなった。（表3、図6）
- b) 今年度の試験炭の場合、有害成分の中で最も含有量の高いカルシウムは低粒度側（－0.5mm）に濃縮した。またこの低粒度炭と比重分離精炭の有害成分除去装置単独による除去性を比較すると、低粒度炭の方が高くなることが判った。（表4）
- c) 「比重分離＋有害成分除去」の連続運転で、比重分離産物である脱灰炭を有害成分除去処理する場合と、比重分離装置では取り扱えない低粒度炭を処理する場合を比較すると、後者は前者と同等以上の有害成分除去性となり、原炭に対する生成量を考慮しても、低粒度炭を有害成分除去処理する方が有利となることが明らかとなった。（表5）

② 前処理炭の液化特性

未処理炭および連続装置から得られた前処理炭の液化試験を回分式装置により実施し、前処理効果の検討を行った。

- a) 液化生成物の収率は、前処理によりガス収率および残渣がわずかに減少し、液収率がわずかに増加する傾向を示したが、その変化の範囲はイリノイ#6炭で4 Wt%-daf程度、太平洋炭で1 Wt%-daf程度であった。（表6）
- b) 液化蒸留残渣の蒸留塔操作温度（320℃）における粘度は、太平洋炭が34 poise、イリノイ#6炭が790 poise であるのに対して、前処理炭（比重分離＋有害成分除去）の液化蒸留残渣は太平洋炭が1.3 poise、イリノイ#6炭が

1. 5 poise に大幅に低下し、前処理による残渣の流動性向上の効果が確認された。

③ 混合炭による液化特性の把握

石炭の混合によって得られる各種効果のうち、今年度は混合炭による残渣抜き出し性の改善について検討し、以下の結果を得た。

a) 混合炭の液化生成物収率および水素消費量は各原炭から得られた特性値から推算でき、ほぼ加成性が成立した。(図7)

b) 混合炭の液化蒸留残渣の流動性に関する物性値(軟化点、流動点、粘度)は、各原炭残渣の溶剤抽出分析結果から推算できることが明らかとなった。

すなわち、混合炭残渣には各原炭残渣の各成分の加成性が成立するため、各原炭の液化蒸留残渣の組成がわかっているならば、これらの組成と物性の相関から、任意の配合比の混合炭の同一条件における液化蒸留残渣の流動性を予測できる。

c) 本推算式に基づいてPDU水蒸気蒸留塔における残渣抜き出し性を検討した結果、高粘度により抜き出し不能であったバトルリバー炭に残渣流動性が良好なイリノイ#6炭を混合(バトルリバー炭:イリノイ#6炭=3:7)することにより残渣の粘度は水蒸気蒸留塔の抜き出し範囲内となり、混合炭による残渣抜き出し性改善が図られることが明らかとなった。(図8)

表3 バッチ試験と連続装置の比較 (操作条件と有害成分除去性の関係)

操作条件	バッチ試験	連続装置
1. 石炭粒度	細かい方が良	低い方が良
2. 石炭濃度	低い方が良	1hrまで急増
3. 処理時間	1hrまで急増	水流量と同程度で良
4. CO ₂ 吹込量	最適値が存在	
5. CO ₂ 分圧	高い方が良	
6. 処理温度	0°Cから80°Cでは20°Cが良	

表4 「有害成分除去」単独による除去性

除去率 wt%(m.f.)	太平洋炭		伊ノ賀炭	
	精炭処理	-0.5mm処理	精炭処理	-0.5mm処理
Ash	4	5	3	8
Ca	7	18	13	35
Mg	3	4	3	8
Cl	10	19	5	26
生成量, wt%	72	19	67	24

除去率; 処理前の精炭および-0.5mm炭基準

生成量; 無水原炭基準

精炭; 回収率88wt%(サイクロン71-72無水炭基準)

有害成分除去条件; 石炭濃度: 10wt%, 温度: 20°C
CO₂吹込量(対水供給量): 1, 滞留時間: 1hr

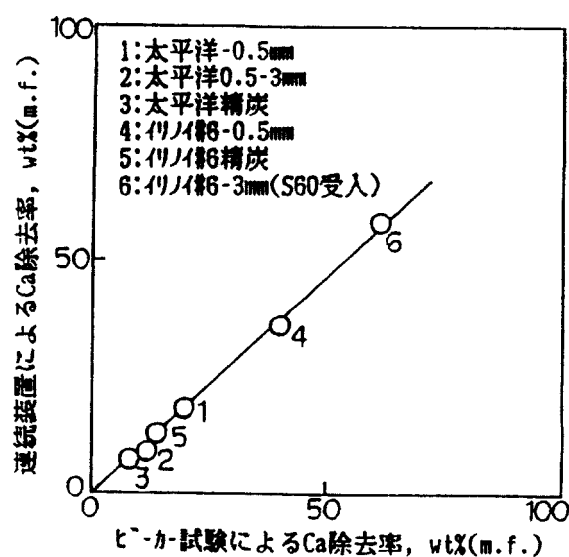


表5 「比重分離+有害成分除去」連続処理による除去性

トータル 除去率 wt%(m.f.)	太平洋炭		伊ノ賀炭	
	ケース1	ケース2	ケース1	ケース2
Ash	30	29	17	19
Ca	10	10	14	40
Mg	3	2	21	21
Cl	8	4	7	10

ケース1; 精炭を有害成分除去し, -0.5mm炭と合わせた場合

ケース2; -0.5mm炭を有害成分除去し, 精炭と合わせた場合

トータル除去率; 無水原炭基準

条件	バッチ	連続
石炭濃度, wt%	5	10
処理時間, hr	0.5	1.0
攪拌周速, m/sec	1.4	3.8
処理温度	20	20
CO ₂ 吹込量, 容量比 (対水供給量)	1	1

図6 バッチおよび連続式試験のCa除去率の比較

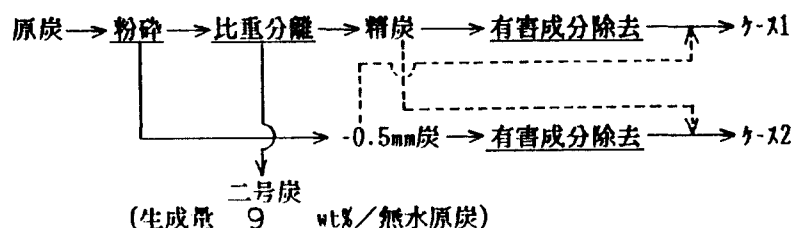


表 6 前処理による液化特性の評価

		反応圧力	水素消費量	ガス収率	水 収 率	液 収 率	残渣収率
		kg/cm ² G	wt%-daf	wt%-daf	wt%-daf	wt%-daf	wt%-daf
太 平 洋 炭	原炭	1 6 7	3.8	17.7	6.9	57.9	21.3
	比重分離①	1 6 5	3.8	17.2	7.9	57.9	20.8
	比重分離①+有害成分除去	1 6 4	3.9	17.4	8.3	56.9	21.3
	比重分離②	1 6 6	3.8	17.3	7.6	57.8	21.1
	比重分離②+有害成分除去	1 6 4	4.1	17.7	8.0	57.5	20.9
イ リ ノ イ No. 6 炭	原炭	1 6 1	4.1	18.9	7.3	48.9	29.0
	比重分離①	1 6 2	4.2	17.5	6.9	53.3	26.5
	比重分離①+有害成分除去	1 5 9	4.3	18.1	7.2	51.1	27.9
	比重分離②	1 6 2	4.0	16.4	7.2	53.2	27.2
	比重分離②+有害成分除去	1 6 4	4.1	17.4	6.9	51.0	28.8

* 比重分離①は分離液比重 1.42, ②は1.37

反応条件: 450°C, 60分

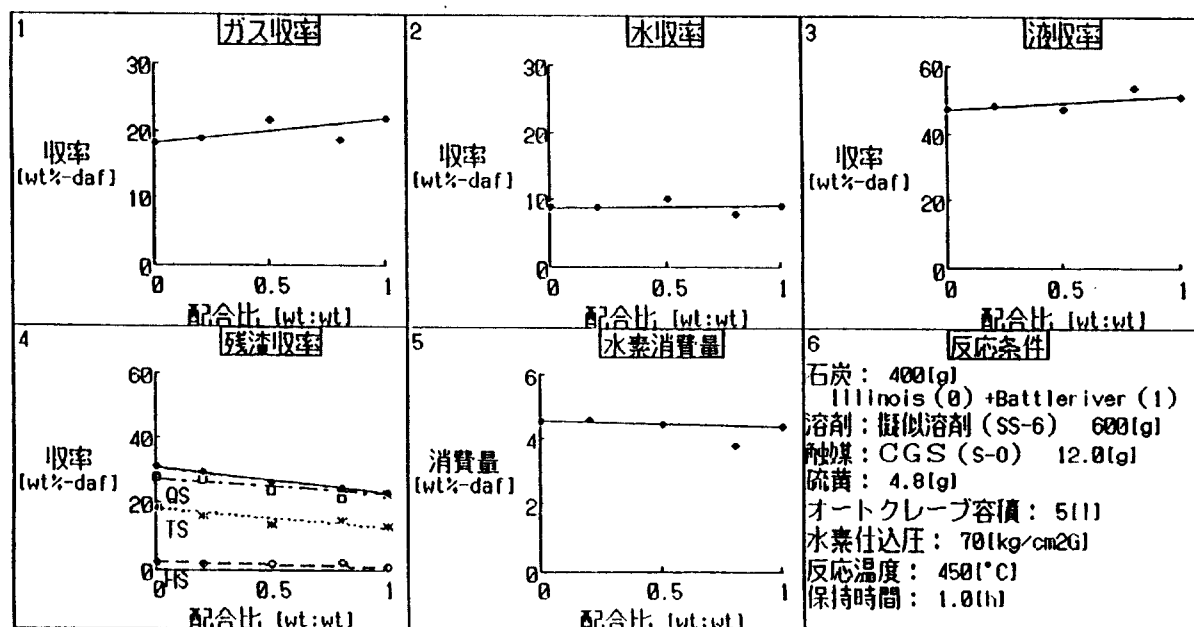


図 7 混合炭による液化蒸留実験結果

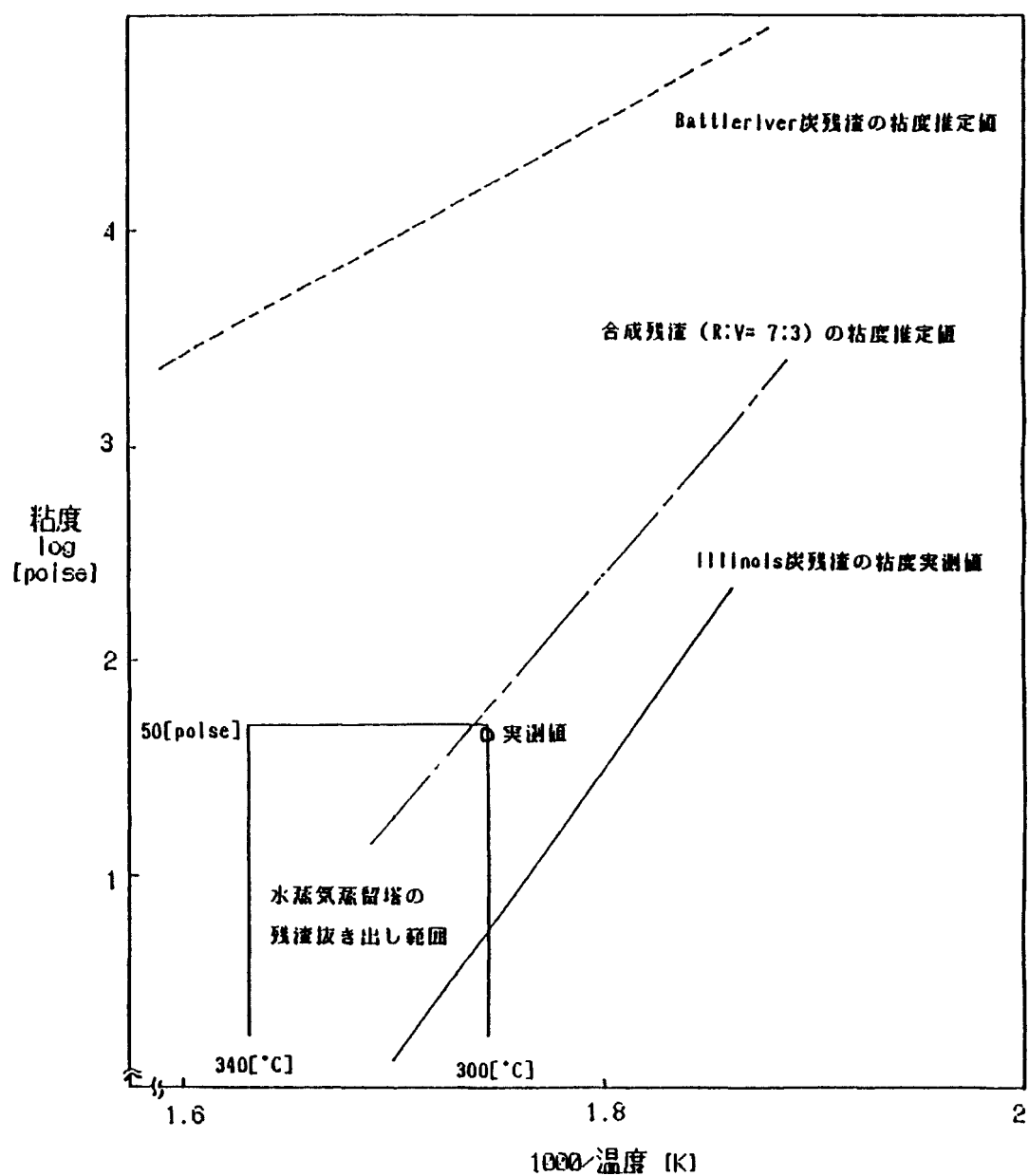


図 8 PDU水蒸気蒸留塔における残渣抜き出し性の検討

(ハ) NEDOLプロセスにおける留出油分布の改善に関する研究

石炭液化油製品の軽質化等NEDOLプロセスの改善を検討するために液化工程から生成する液化留出油分布に関する基礎的検討を行うと共に、パイロットプラントの設計見直しの補完及び経済性の向上に関する各種項目について予備的検討を行うことを目的として、昭和63年度パイロットプラント設計基準炭であるワンドアン炭について各種の検討を行った。

① パイロットプラント最適運転条件の検討

NEDOLプロセスの性能及び経済性向上策として石炭粒度、溶剤の水素化深度及び溶剤比の効果について、回分式のオートクレーブを用いて液化反応面に関する諸検討を行った。

- a) 石炭粉碎動力の低減を図るため、原料石炭粒度の液化反応に及ぼす影響について検討を行った。その結果、石炭粉碎粒度はパイロットプラント設計仕様は250 mesh以下50%であるが、100 mesh程度までは十分粗粒化できることが判明した。この場合、粉碎動力は24.2に対し10.6 Kwh/ton と計算され、所要動力の低減が期待される。(図7)
- b) 溶剤の水素化深度(fa)について検討を行ったところ、溶剤の水素化を促進した方が液収率は高く、且つ溶剤留分の分解についてもほとんど差がなかった。従って、溶剤水素化工程での水素化深度の向上による軽質油収率増加が可能となり、製品液化油の完全軽質化の可能性が見い出された。(図8)
- c) スラリー濃度の上昇は石炭処理量の増大につながり、装置効率の面から好ましい。そこで、スラリー濃度の上昇(溶剤比の低下)について検討をおこなったところ、溶剤比1～2の範囲では液収率はほとんど変わらず、液化反応面からは石炭濃度50%(溶剤比1)程度までの上昇が可能であることが分かった。(図9)

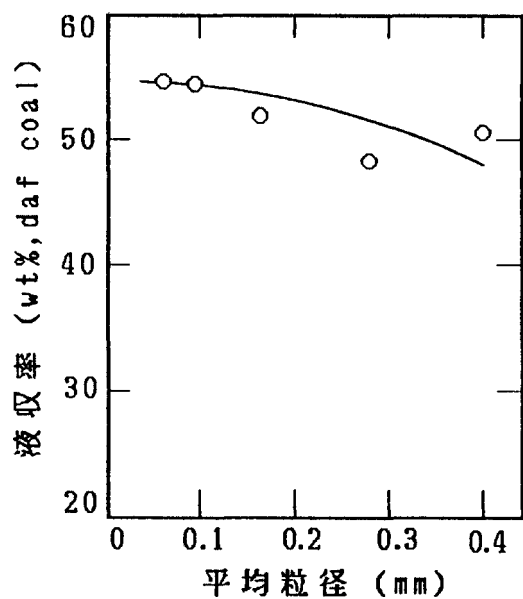
① 留出油分布改善策の検討

オートクレーブ及び小型連続装置を用いてワンドアン炭の液化反応における留出油分布の改善を図るための基礎データを取得した。オートクレーブを用いた検討では、CGS触媒－擬似溶剤系、合成硫化鉄－擬似溶剤系及びCGS触媒－循環溶剤系での実験を行い、これより反応温度、時間、圧力、触媒量及び触媒種等の留出油分布に及ぼす影響について解析を行った。一方、小型連続装置を用いた検討では、CGS触媒－擬似溶剤系での実験を行い、同様に留出油分布に対する各反応条件の

影響について解析した。

- a) 液化触媒 2 種類の鉄系触媒 (C G S ダストと合成硫化鉄) について、オートクレープで液化性能比較実験を行った。その結果、両触媒共に液化性能は良好であり、高液収率を達成することが可能であった。また、Fe 基準で比較した場合には生成物収率はほぼ等しく、両触媒性能は同程度と判断される。但し、合成硫化鉄の方が単位触媒量当りの Fe 含有量が高いため、触媒重量基準では合成硫化鉄の方がやや触媒能が高いと判断される。(図10)
- b) 液化反応成績の真の値を求めるためには、リサイクル実験によって溶剤を平衡状態に到達させることが必要である。しかし、リサイクル実験には長期間を要するため、本研究では擬似溶剤系でのワンスルー実験を実施して短期間の内に効率的に多くの基礎的データを取得した。そして、ここで得られた結果から平衡状態での収率を推定可能とするために、オートクレープで循環溶剤系での実験も行い、溶剤種の液化反応に及ぼす影響について把握した。その結果、循環溶剤を用いた場合には擬似溶剤系よりも軽質油収率が向上することが判明した。更に、循環溶剤系の方が水素消費量及びガス収率も高かった。(図11)
- c) 小型連続装置を用いて N E D O L プロセスの条件範囲においてワンドアン炭の留出油分布を最適化する条件を検討したところ、液収率は高温長時間反応によって従来目標よりも大幅に向上して 6 0 Wt% 程度に達することが判明した(図12)。但し、現状の一段液化プロセスでは、液収率の向上と共に有機ガス収率も不可避免的に増大するため、残渣収率が極端に低下する。この場合、残渣の粘度が急激に上昇することが予想され、連続装置において残渣の連続抜き出しが困難になることが想定される。従って、高液収率を達成しつつ連続装置を安定的に運転するためには、有機ガスの発生量の増加を抑制して残渣量の減少を防ぐ必要があると考えられる。

この様な高液収率で且つ有機ガス発生を抑制する一手法として、前段の反応塔と後段の反応塔で温度を変化させるプロセスが提案でき、その基礎的検討を開始した。



平均粒径	篩	所要動力
mm	mesh	kwh/ton
0.055	200	24.2
0.090	100	10.6
0.171	48	5.7
0.284	28	2.4
0.405	16	1.8

図7 原料石炭粒度の影響

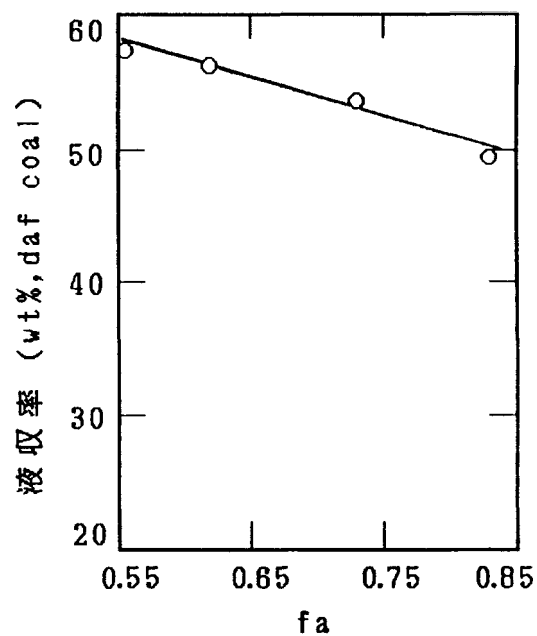


図8 溶剤faと液収率との関係

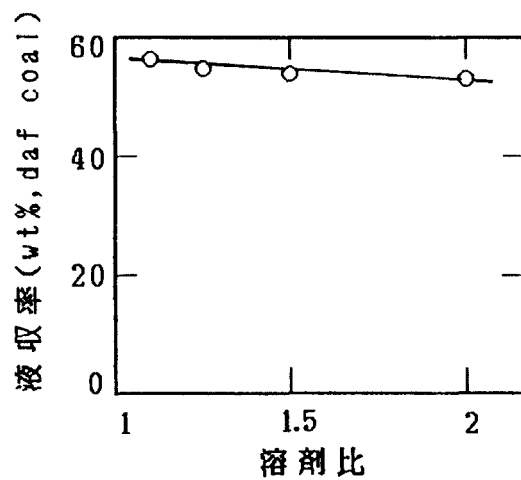


図9 溶剤比と液収率との関係

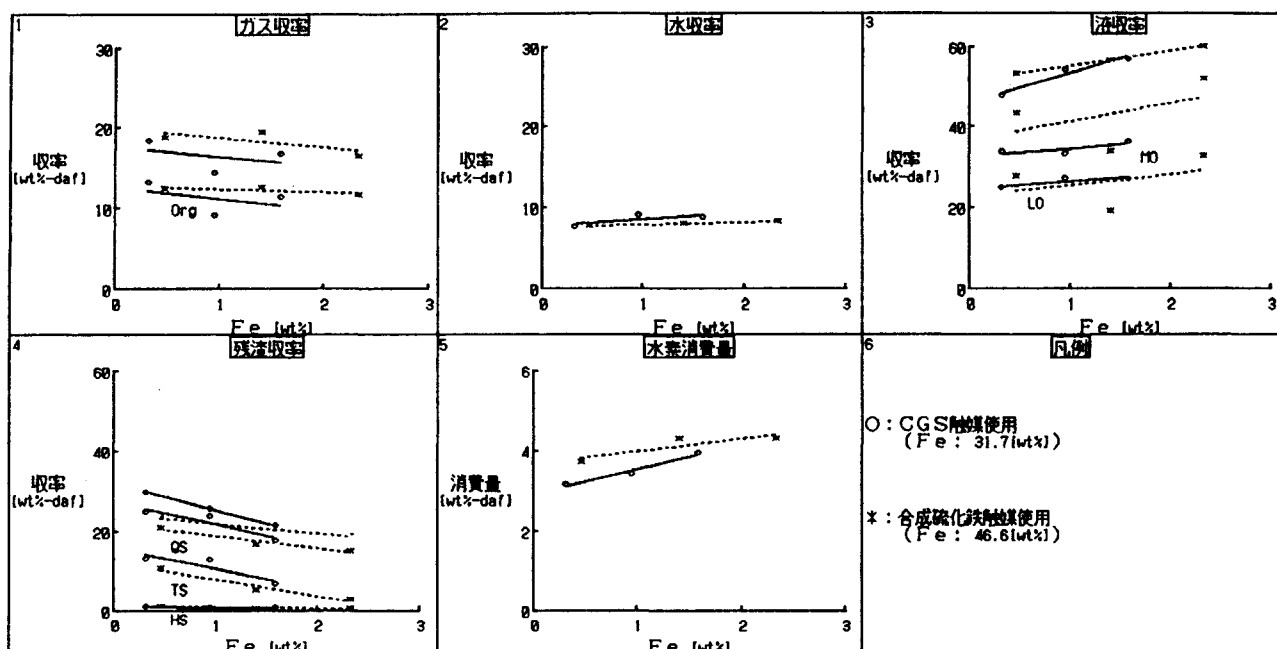


図10 鉄系触媒の比較

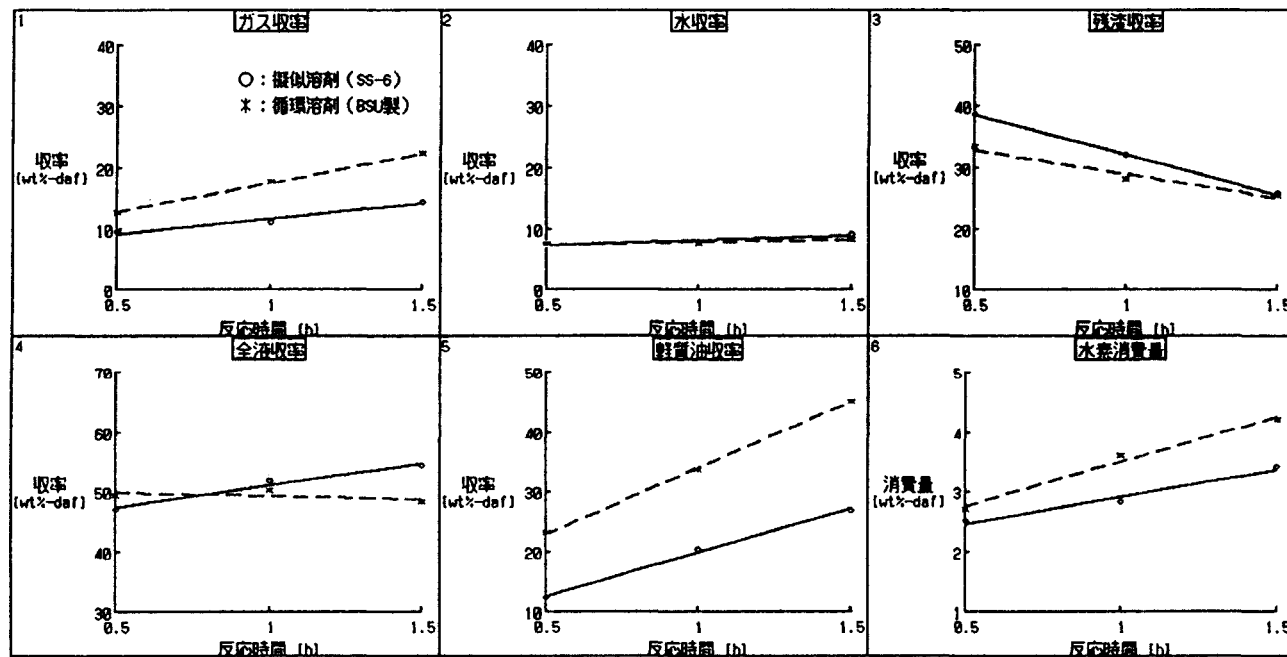


図11 溶剤種の影響

	温度 (°C)	圧力 (kg)	時間 (min)	CGS+S(wt%)	G/L(Nl/l)
△	430	150	60	1+0.4	500
○	450	170	90	3+1.2	700
□	460	190	120	5+2.0	900

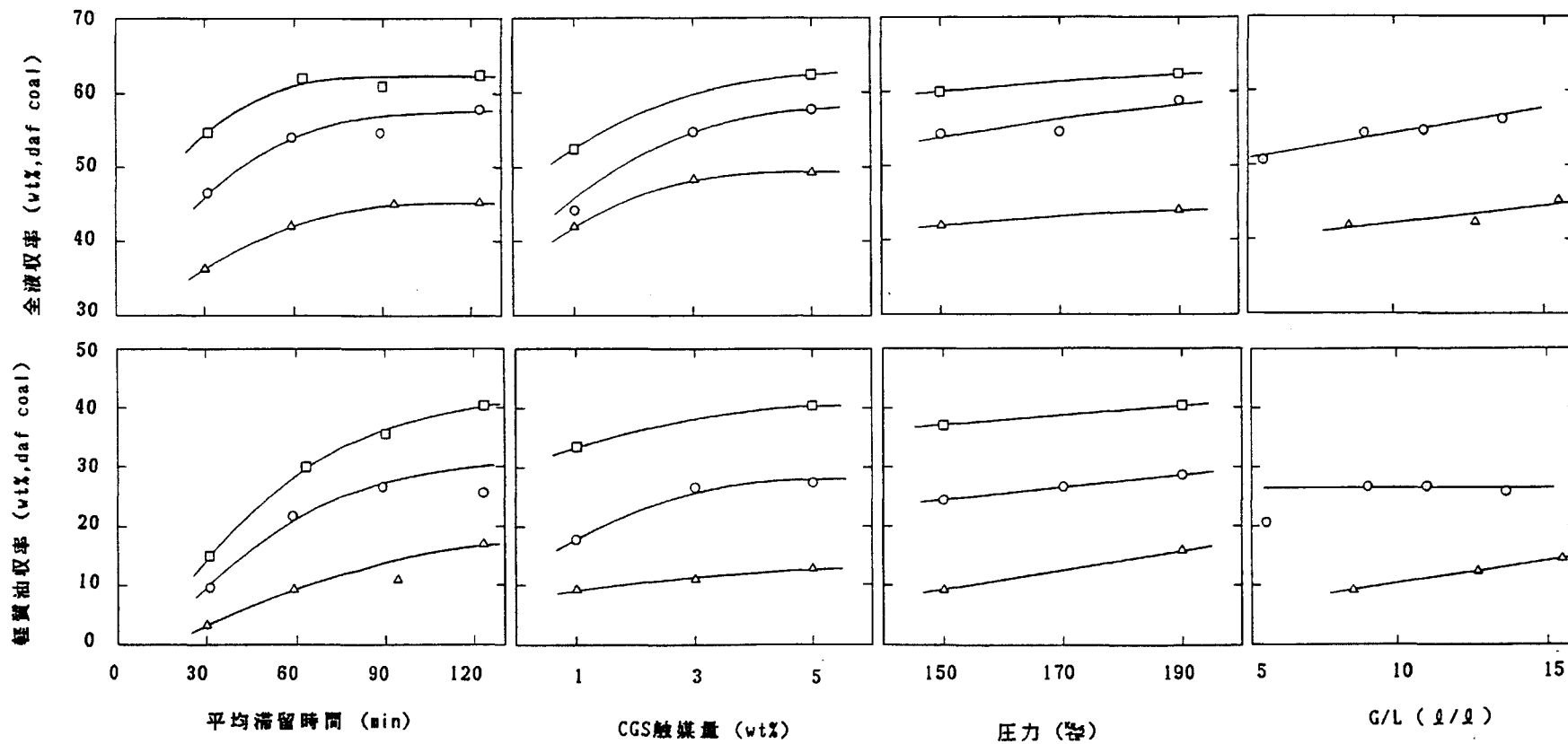


図12 液収率に対する反応条件の影響

(二) 1 t/d プラントによる研究

① 1 t/d プラントの解体研究

昭和62年度で運転研究を完了した1 t/d P D Uは延べ8千時間にわたる運転実績を有している。運転時間中は定期点検時に行う非破壊検査によって機器の腐食等の損傷状況を把握し、補修・更新等を実施してきたが、非破壊検査によって把握できる範囲には限度があり、微細な応力腐食割れ（S C C）については把握しきれない箇所も存在した。

そこで運転研究を完了したプラントを解体することによってテストピースを採取し、従来十分把握できなかった部位を中心にして腐食状況を詳細に調査した。

また、テストピースを用いて現在利用されている超音波による非破壊検査法の有効性について検討を試みた。

a) 材料の腐食の中で特に重要なS C Cについての調査及び検討

i) S C C事例のまとめ

昭和53年度以降の運転期間中に経験した腐食・損傷事例をまとめた。

損傷は主にS U S - 3 0 4の材質に発生し、塩素によるS C Cと考えるられるものが大半であった。

ii) S C C発生状況の調査

図13に調査対象とした、プラントのフロー図を示し、表7に調査項目を示した。

高圧機器においては孔食の発生は認められたが、従来から懸念されていたS C C等の欠陥は検出されなかった。

低圧機器においては従来の調査結果からS C Cの発生が予想されていたD - 6 1（水蒸気蒸留塔No.1セパレータ）、D-62（水蒸気蒸留塔No.2セパレータ）及びD-121（油水分離槽）に加えてT-42（常圧蒸留塔）にもS C Cが検出された。

これらS C Cの発生部位はいずれも鏡板側熱影響部（H A Z）であり、その設備の材料にとって最も鋭敏化された部分に発生している。

b) 超音波による非破壊検査法の検証

実際にS C Cが発生した低圧機器鏡板周溶接部鏡板側H A Zに浸透損傷、マイクロフォーカスX線透過試験及び超音波探傷試験を適用しその比較を行った。

更に高圧圧力容器についてはS C Cの発生が認められなかったので母材及びH A Z部に各種深さの人工欠陥を加工し、横波集束型斜角探触子（2 MHz、5 MHz）を用いてその検出能を確認した。

その結果、次の点が明らかとなった。

浸透探傷試験では探傷前に十分に付着物の除去及び洗浄を行えばS C Cの検出能は高い。

マイクロフォーカスX線拡大撮影はS C C形状の確認等に有効であるが、その検査時間及び線源・フィルムの配置等を考えると実用的には問題がある。

横波斜角超音波探傷試験は上記2手法と同等以上の検出能を有し、外面（内面）から内面（外面）の探傷ができる利点である。更に画像化を行えばS C Cの概略形状の把握も可能であり、最も実用的な方法と言える。

横波集束型斜角探傷法は試験材の超音波源衰に注意して周波数を選択すれば3 1～6 3 mm¹材で1 mm²×1 0 ℓの欠陥検出が可能であった。

横波集束型斜面角探傷法の欠陥推定位置精度は3 1～6 3 mm¹材で水平方向深さ方向ともほぼ±2 mm以内であった。

検出感度が材質（粒度等）の影響を最も受けるのは超音波探傷であり実際のプラントの検査においてはその特性を十分に把握することが重要である。

② 総成果報告書の作成

昭和53年度以降の研究成果について以下の構成で報告成果報告書を作成した。

概要、プロセス開発、P D Uの運転研究、設備技術、パイロットプラントエンジニアリングスタディ

表 7 腐食状況調査試験内容

- | | |
|-----|---|
| (1) | 目視検査：目視観察及び写真撮影 |
| (2) | 欠陥検査：浸透探傷検査、超音波探傷検査、放射線透過検査、肉厚測定、孔食深さ測定 |
| (3) | 強度検査：引張り試験、硬度測定 |
| (4) | 組織検査：スンプ検査、詳細組織観察 |
| (4) | 化学分析：付着物分析、材料分析 |

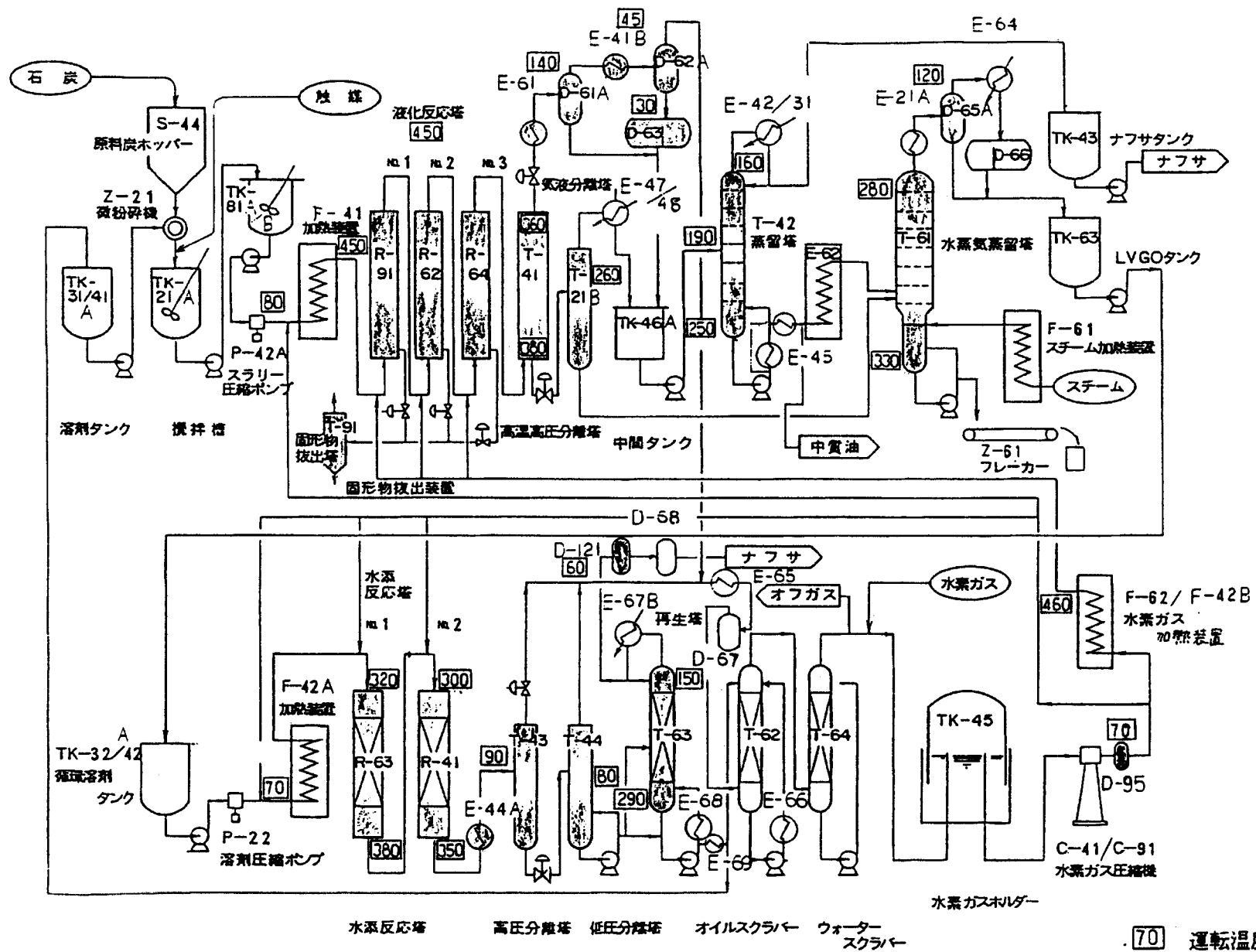


図13

(2) 小型装置による研究

(イ) 石炭液化条件の研究

本年度は、パイロットプラント及びプロセスサポートユニットによる研究開発に必要な各種基礎データを取得するため、小型連続装置（BSU）を用い、パイロットプラント使用候補炭の選定、スタートアップ溶剤の影響及び触媒添加量に関するデータを取得するとともに反応における物質収支及び液化生成物の諸物性を明らかにするため、液化実験を実施した。

また、BSUによる運転研究の予備試験として、石炭スラリーの高濃度化及び溶剤中のパラフィンに関する試験を行った。

表－8に、今年度実験に使用した石炭の分析値を、また、表－9には運転条件を示した。液化反応工程においては反応圧力170 kg/cm²G、反応温度450℃、また溶剤水素化工程では、圧力100 kg/cm²G、温度350℃を標準とした。

① BSUによる液化試験

各液化実験の運転状況を以下に示すとともに、実験結果の一覧表を表－10に示した。

a) スタートアップ溶剤の影響に関する液化試験（RUN 6300）

目的：ワンドアン炭を用い炭種選定の標準条件下で水素化溶剤をスタートアップ溶剤として液化実験を実施し、溶剤の循環回数とともに液化特性がどのようにに変化するか検討する。

結果：全体的に安定な運転であり、循環回数18回を達成した。スタート時、やや高い軽質油収率が得られるが、循環回数10回程度まで減少傾向を示し、その後、ほぼ一定となった。

b) バーニングスター炭（イリノイNo.6炭）を用いた液化試験（RUN 6400）

目的：炭種選定の一環として、バーニングスター炭（イリノイNo.6炭）を用いた液化試験を実施し、液化特性を明らかにする。

結果：順調な運転で、循環回数18回を達成した。前年度実施したリバーキング炭（イリノイNo.6炭）と同様な傾向であった。

c) マードック炭（イリノイNo.6炭）を用いた液化試験（RUN 6500）

目的：炭種選定の一環として、マードック炭（イリノイNo.6炭）の液化特性を明らかにする。

結果：循環回数 8 回目で、溶剤水素化工程反応器入口圧力が上昇した。開放点検したところ配管の一部に閉塞が認められた。

d) フィデリティー炭（イリノイ No. 6 炭）を用いた液化試験（RUN 6 5 0 0）

目的：炭種選定の一環として、フィデリティー炭（イリノイ No. 6 炭）を用いた液化試験を実施し、液化特性を明らかにする。

結果：順調な運転で、循環回数 1 8 回を達成した。

e) 触媒添加量の影響に関する液化試験（RUN 6 7 0 0 ～ 6 9 0 0）

目的：ワンドアン炭を用い、触媒添加量を、2、1、3 Wt% と変えた液化試験を実施し、液化特性に及ぼす影響について検討を加えた。

結果：RUN 6 7 0 0（触媒添加量：2 Wt%）、RUN 6 8 0 0（触媒添加量：1 Wt%）及び RUN 6 8 0 0（触媒添加量：3 Wt%）について、各々循環回数、1 5 循環、1 0 循環、1 0 循環を達成した。結果によれば、触媒添加量 1、及び 2 Wt% の場合、両者とも、3 Wt% の場合と同様に順調な運転であった。

② B S U 運転のための予備試験

プロセス性能向上の一環として、スラリーの高濃度化を指向するための予備試験として、本年度は、各種石炭スラリーの粘度測定を行った。その結果、溶剤として、模擬溶剤（クレオソート油）及び平衡溶剤を用いた場合を比較すると、その粘度及び傾向は、かなり異なる。

また、溶剤中のパラフィン濃度の反応への影響をみるため、まず、平衡溶剤中のパラフィン除去法について検討した。その結果、尿素アダクト法で溶剤中のパラフィンの分離が可能なことを確認した。さらに、パラフィン濃度の異なる溶剤を調製し、ワンドアン炭についてオートクレーブ試験を実施した。結果によれば、実験を行った 2 種類のマイルドな実験条件の範囲内では、顕著な差は認められなかった。

本年度の成果概要は以下の通りである。

- ① ワンドアン炭を用いた液化試験において、スタートアップ溶剤として、水素化溶剤（水素化クレオソート油）を用いた場合には、溶剤の循環開始時において、液化反応工程低温分離器から得られる軽質油収率の割合が高い傾向を示したが、全系が平衡になるに従い、それは減少し、最終的な全オイル収率は、未水素化溶剤（クレオソート油）を用いた場合と同レベルになった。従って、本実験条件内では、スタートアップ溶剤の種類によるオイル収率及びその分布への影響は認められなかった。
- ② パイロットプラント使用候補炭選定の一環として、新たに3種類のイリノイNo.6炭について、標準条件で液化試験を実施した。その結果によれば、3炭種とも、すでに実施済みのイリノイNo.6炭と類似のオイル収率を示した。（図-14）
- ③ 合成硫化鉄触媒添加量を答えた、ワンドアン炭の液化試験結果によれば、触媒添加量が1及び2 Wt%の場合でも、3 Wt%の場合と同様に溶剤の自給が可能な循環運転を行うことができ、全オイル収率にも大きな差はなかった。（図-15）
- ④ スラリーの高濃度化のための予備試験として、各種石炭スラリーの粘度特性について検討を加えた。それによれば、スラリーの溶剤として、模擬溶剤（クレオソート油、CRO）を用いた場合には、平衡溶剤を用いた場合に比べて、全体的に粘度が高い傾向にあり、石炭濃度及び温度を上げるといずれの場合にも粘度は上昇する挙動を示した。一方、平衡溶剤の場合、実験範囲内では石炭濃度の増加と共に粘度は上昇するが温度の上昇に対しては、いずれの石炭濃度の場合も減少傾向を示した。（図-16）
- ⑤ 平衡溶剤中のパラフィン除去法として尿素アダクト法が適用できることを確認した。また、オートクレーブ試験を行い、平衡溶剤中のパラフィン濃度の反応への影響について検討した結果、実験を行った反応条件下では、結果に顕著な差は認められなかった。（図-17）

表-8 石炭分析値（昭和63年度使用試料炭）

石炭名 項目		ワンドアン炭A	イリノイ#6炭 (バーニングスター)	イリノイ#6炭 (マードック)	イリノイ#6炭 (フィデリティ)	ワンドアン炭B
工業 分析	気乾水分 (wt%)	2.1	2.0	1.6	1.2	1.7
	(dry basis, wt%)					
	VM	46.8	39.3	41.7	38.5	46.1
	FC	44.3	50.6	50.6	50.5	44.5
	ASH	8.9	10.1	7.7	11.0	9.5
元 素 分 析	(daf basis, wt%)					
	C	77.7	78.3	80.0	78.3	77.8
	H	6.3	5.5	6.0	5.6	6.2
	N	1.04	1.57	1.60	1.6	1.00
	S	0.31	3.50	2.40	3.50	0.29
	O (diff)	14.8	10.8	10.0	10.7	14.9
備 考 *dry basis		RUN6300	RUN6400	RUN6500	RUN6600	RUN6700 6800 6900

表-9 0.1t/d B S U 運 転 条 件

液 化 反 応 工 程

触 媒 : 合成硫化鉄
 滞留時間 : 1 h
 石炭スラリー濃度 : 40 wt%
 反応温度 : 450 °C
 反応圧力 : 170 kg/cm²G

溶 剤 水 素 化 工 程

触 媒 : Ni-Mo/Al₂O₃
 LHSV : 1 1/h
 反応温度 : 350 °C
 反応圧力 : 100 kg/cm²G
 流れ方向 : down flow

表-10 0.1 t/d BSU実験結果 (NEDOLモード全工程)

(kg/100kg-daf coal)

RUN No	6300	6400	6500	6600	6700	6800	6900
炭 種	ワンドアン炭	ハニガスター 炭	マードック炭	フィデリー 炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭
水素消費量	-5.9	-6.4	-5.5	-6.3	-6.4	-6.3	-5.8
生 成 ガ ス	15.7 C ₁ ~C ₄ CO _N H ₂ S	15.5 11.3 1.1 3.1	16.7 11.8 0.5 4.5	16.8 11.4 0.9 4.5	15.6 10.9 3.5 1.2	15.9 11.2 3.9 0.7	15.7 10.5 3.3 1.9
生 成 水	11.5	11.0	9.0	10.9	11.8	11.3	11.3
生 成 油	55.3 C ₅ ~220℃ 220~350℃ 350~538℃	49.6 25.7 22.0 1.9	50.4 19.1 29.0 2.3	52.0 24.3 25.1 2.6	56.7 24.1 28.5 4.1	50.9 23.8 24.3 2.8	55.3 26.9 25.3 3.1
残 渣	23.4	30.3	29.4	26.6	22.3	28.2	23.5
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
循 環 回 数	12	18	5	17	15	10	11
備 考	液化工程 スタートアップ 溶剤水素化CRO				液化工程 触媒2%	液化工程 触媒1%	液化工程 触媒3%

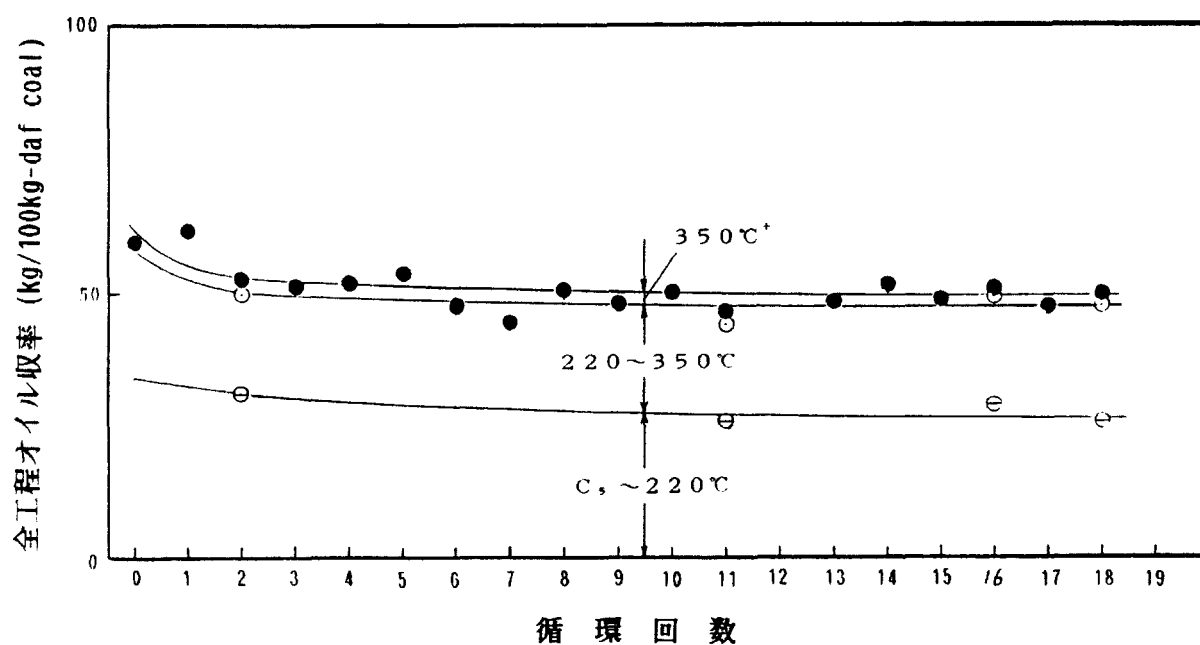


図-14 循環による全工程オイル収率の変化 (RUN 6400 バーニングスター炭)

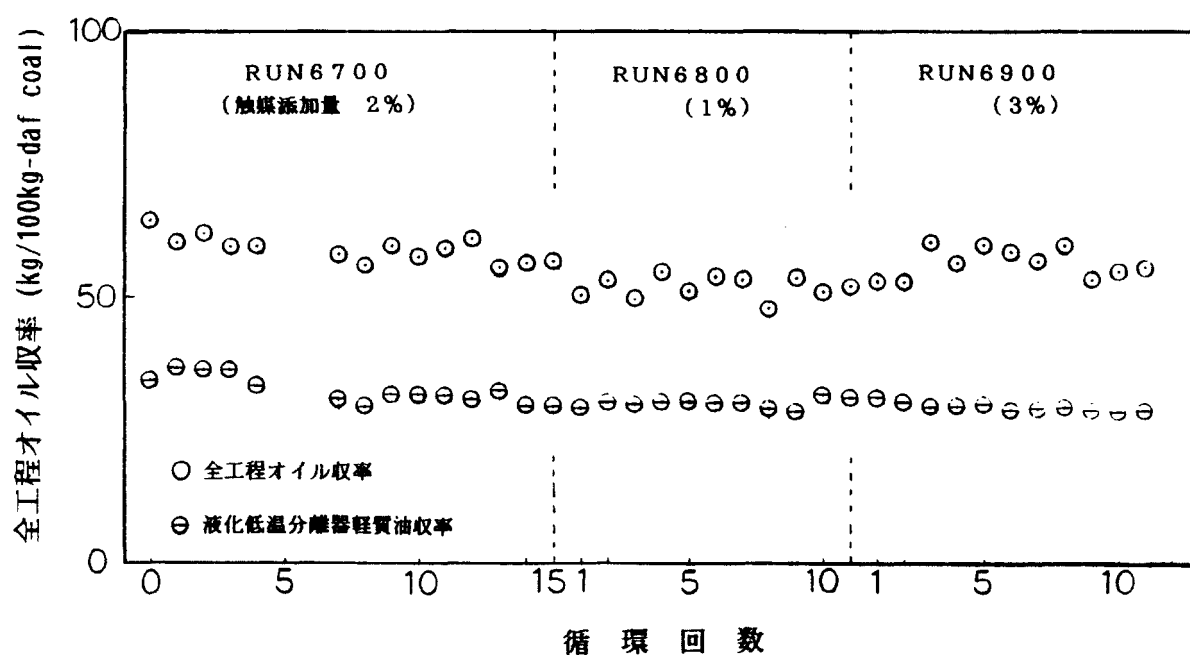


図-15 循環による全工程オイル収率および液化工程軽質油収率
(RUN 6700~6900)

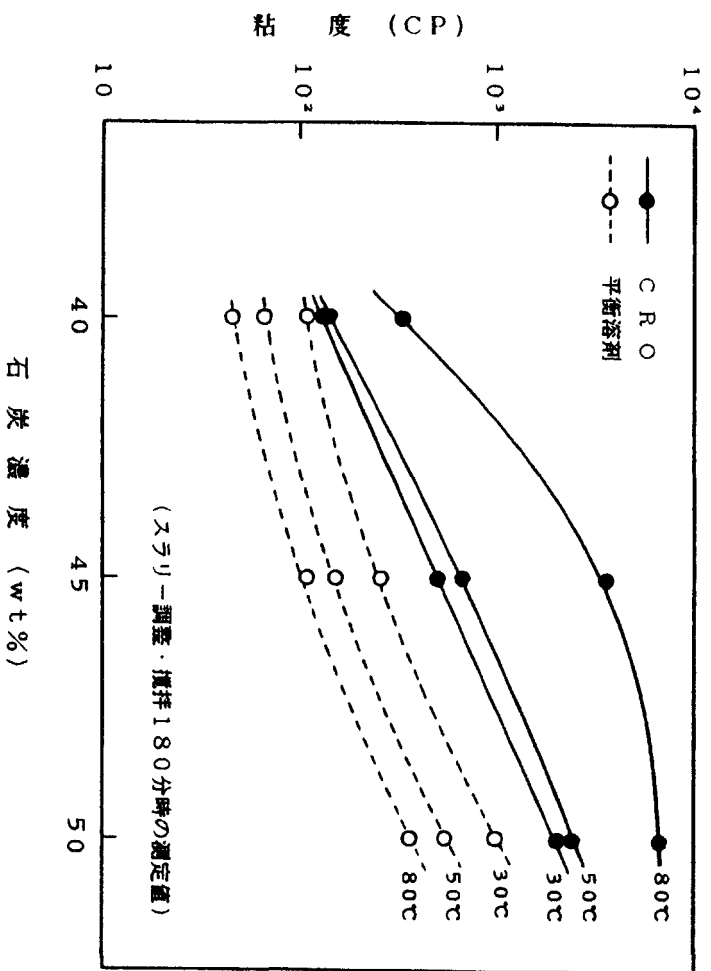


図-16 フォントアンスラリーの粘度特性

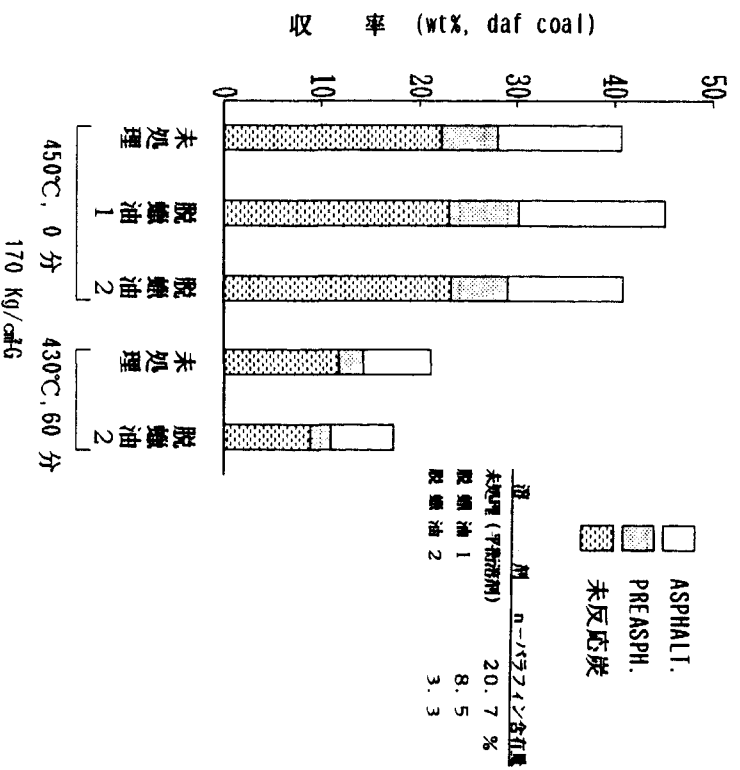


図-17 フォントアンスラ液化反応に及ぼす溶剤の n-パラフィンの影響 (オートクレーブ試験)

(ロ) 溶剤水添触媒の研究

① n-パラフィン分解触媒の失活挙動の検討と試作触媒の性能の確認

a) 失活挙動の検討

使用剤触媒の詳細分析を行った。また、強制劣化テストはワンドアン炭溶剤にシクロヘキシルアミンまたはカルバゾールを添加して水素化処理を行った。その結果、シクロヘキシルアミン、カルバゾールとも活性低下・劣化の原因となることがわかった。

b) 試作触媒の性能確認

i) 原料油（ワンドアン炭液化循環溶剤）の調合及び性状分析

性能確認テスト用原料油としてすでに水素化処理したワンドアン炭溶剤を混合し、さらに市販の純品試薬（n-C₂₂）を溶解させた油を調合した。

ii) 試作触媒の性能確認テスト

上記の調合原料油をもちいて1 kg、10 kgスケール試作触媒の性能確認テストを実施し、両触媒の触媒活性はほとんど同じであることを確認した（図18）。

② 水素化触媒の触媒活性劣化原因の追求と触媒の改良

a) 使用剤触媒の詳細分析

イリノイNo.6炭溶剤の水素化処理テストで使用したKF-153S及び開発水素化触媒に対し、触媒上への堆積物の種類、量、堆積分布、触媒表面のMoの形態分析をおこなった（図19、図20、表13）。

この結果から炭素状物質、鉄分等の堆積によって開発触媒が極端に劣化したとは考えられない。従って、使用済触媒の分析結果からは触媒活性劣化の原因は特定できなかった。

b) 劣化要因特定化の為の水素化テスト（表11、表12）

i) 原料油中の鉄分はテスト初期における急激な触媒活性化化には影響しない。

ii) 原料油中のスラッジ様懸濁物質は触媒活性に甚大な影響を及ぼす。

iii) 原料油中の塩基性窒素は約50 wt% 除去されても触媒活性に影響はない。

iv) 開発触媒は水素化処理触媒として必ずしも不適とは判断できない。触媒評価用の原料油の変質の為の影響が大きい。

v) 水素化触媒の工業評価テストにはイリノイNo.6溶剤からスラッジ様懸濁物(c)溶剤の極性成分の詳細分析

活性劣化要因の1つと推定されるイリノイ炭溶剤中の窒素化合物の分析法の検討及び詳細分析を行った。ガスクロマトグラフにF T Dを導入し、溶剤中の窒素化合物を分離・同定する為の基礎データを得た。

d) イリノイNo.6 炭溶剤中の鉄分の形態分析

イリノイNo.6 炭溶剤について塩酸などで化学洗浄処理し、処理後の油相の鉄分、塩基性窒素分を分析した。この結果、i) イリノイNo.6 炭溶剤中には濾過処理で除去されるような固定の鉄分が含まれている、ii) 油溶性鉄分のほとんどは塩酸処理によって除去され、ワンドアン炭溶剤と同様に塩基性窒素との化合物として存在していると考えられる。(図22)。

e) 水素化触媒の改良

触媒活性劣化防止のため、次の項目につき検討し触媒を試作した。i) 活性金属比(標準Mo/Ni = 15/3)の拡大、ii) 活性金属種の拡大、iii) プロモーターの添加、iv) 担体の拡大(表14)。

試作触媒はα-メチルナフタリンを溶剤としたモデル反応によりスクリーニングを行い、標準触媒(KF-153S)より高活性な3種類の触媒を、イリノイ炭溶剤を用いた初期活性テストに供するため選択した。選択された触媒は担体がr-Al₂O₃/SiO₂系で活性金属量・活性金属種が次の3種類である(図21)。

○Mo/Ni = 20/7 ○W/Ni = 24/3 ○W/Ni = 32/7

これら3種類の開発触媒につきイリノイ炭溶剤を用いた水素化処理を行った。

図-19 環境溶剤水素化処理触媒の活性経時変化

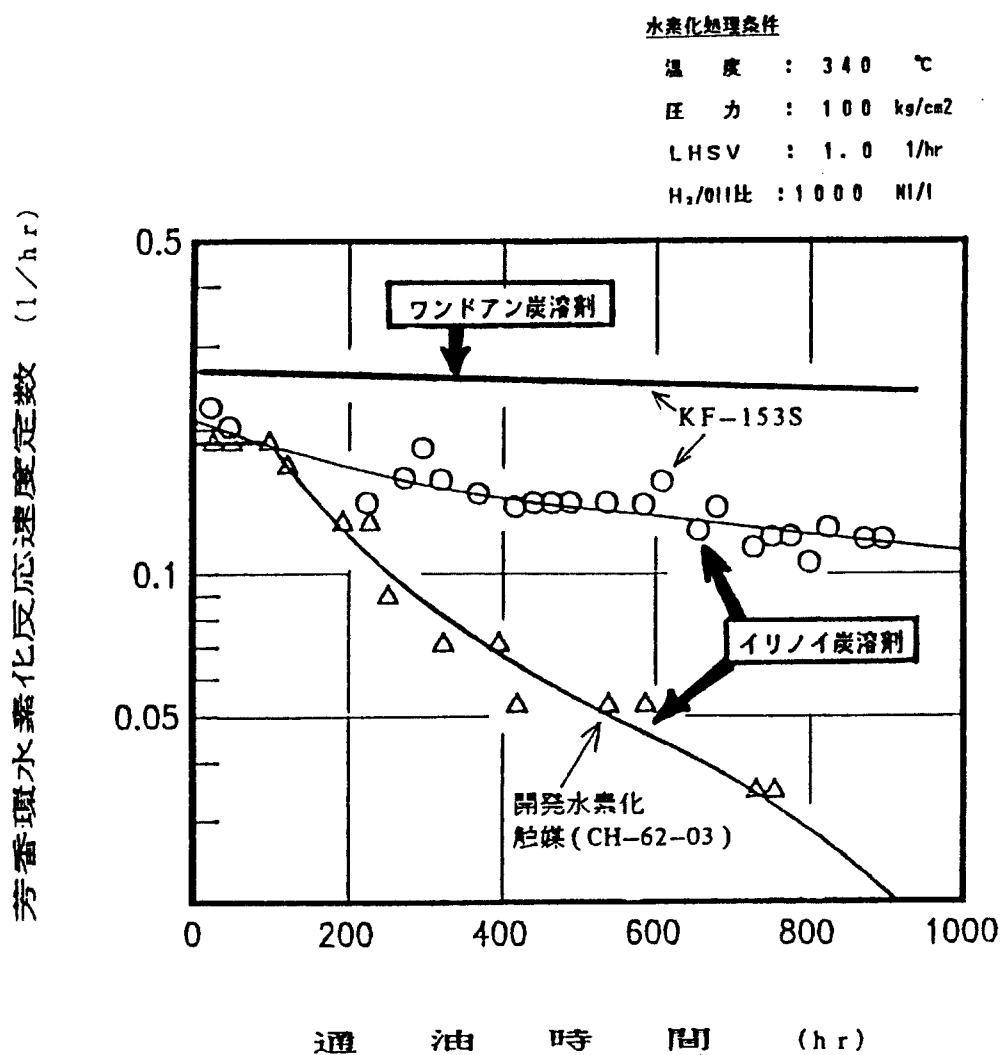


表-11 使用済触媒の元素分析結果

触 媒	元素分析値 (wt%)							原子比			
	C	H	S	N	Mo	Ni	Fe	$\frac{H}{C}$	$\frac{S}{C}$	$\frac{N}{C}$	$\frac{Fe}{(Mo+Ni)}$
使用済KF-153S触媒	9.3	1.6	5.9	0.6	6.9	1.9	0.8	2.1	0.24	0.06	0.14
使用済開発水素化触媒	7.7	1.2	6.2	0.6	6.1	1.7	1.6	1.9	0.30	0.07	0.31

図-20 新触媒および使用済触媒の
触媒上のMoの形態変化

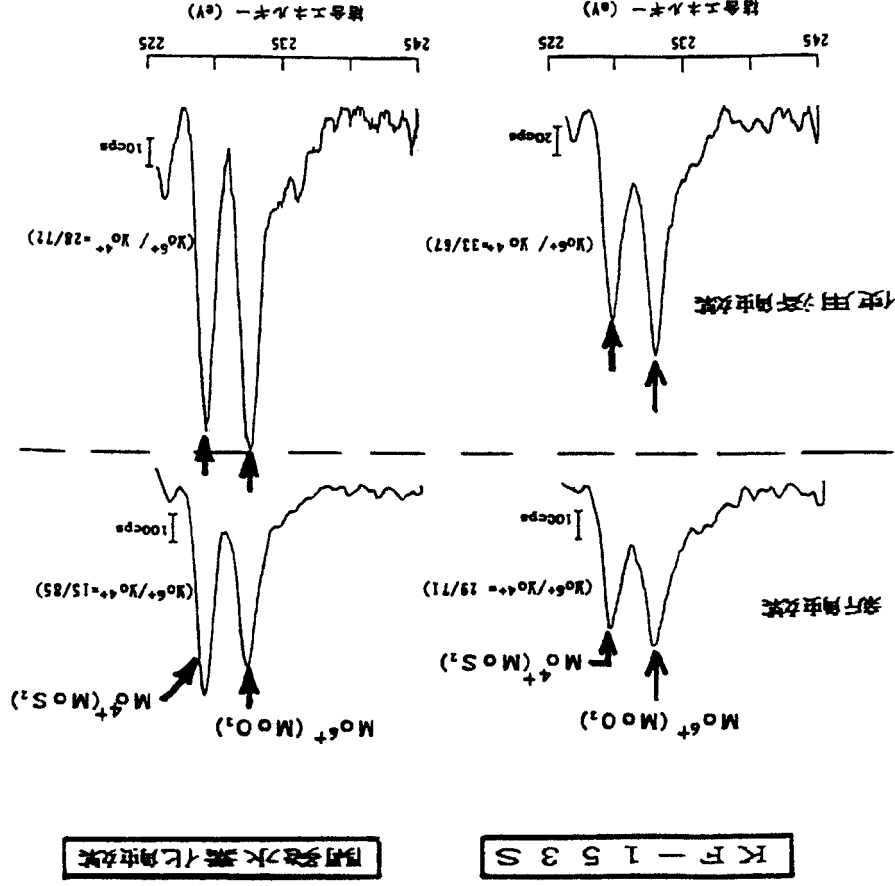


表-12 使用済触媒の再生処理による触媒活性比較

原料油性状				水素化処理条件			
芳香族指数	0.58	重量含有量	0.46 wt%	27% 硫酸物質	1.0 wt-ppm	温度	340℃
						圧力	100 kg/cm ²
						LHSV	1 hr-1
						H ₂ /O ₂ 比	1000 Nl/l
						通油時間	約20 hr

原料油性状				水素化処理条件			
芳香族指数	(—)	重量含有量	(wt%)	初期活性	失活時	再生後	
水素化処理油性状							
芳香族指数	0.50	0.58	0.30				
芳香族の水素化 (l/hr)	0.15		0.40				
水素化脱窒素 (l/hr)	1.2		0.30				
反応速度定数			0.3				
			≒0				
			1.2				
			0.15				
			1.2				

表-13 水素化テストに用いたイリノイNa6炭溶剤の主要性状

原料油番号	A	B	C	D
前処理方法	未処理	Aを口過処理	Aを濾過／増酸洗浄／減過処理	Aを軽度水素化処理
1リ/日PDU採取からの貯蔵期間	約2週間	約22ヵ月	約23ヵ月	約23ヵ月
性状				
芳香族指数	0.60	0.59	0.59	0.58
塩基性窒素 (wt%)	0.35	0.32	0.17	0.20
CCR (wt%)	1.25	0.95	0.81	0.26
トルエン不溶分 (wt%)	0.04	0.22	0.18	tr.
スラッジ懸濁物質 (wt-ppm)	150	520	350	10
鉄分 (wt-ppm)	18	82	19	1.9
銅微粒子濃度	スラッジ無し	スラッジ有り	スラッジ多少有り	スラッジ無し

図-21 触媒活性劣化原因の特定のための水素化テスト結果

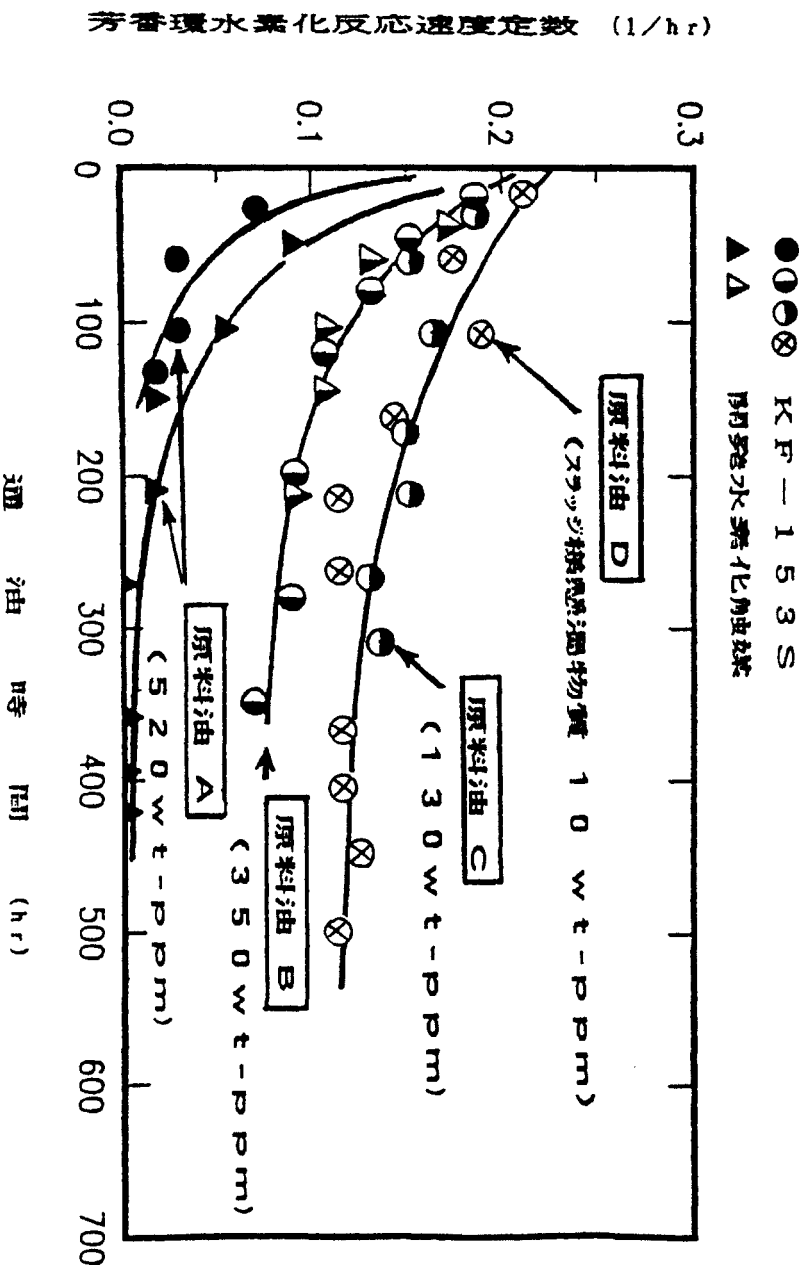


図-22 イリノイ炭No.6 溶剤中の鉄分の形態分析

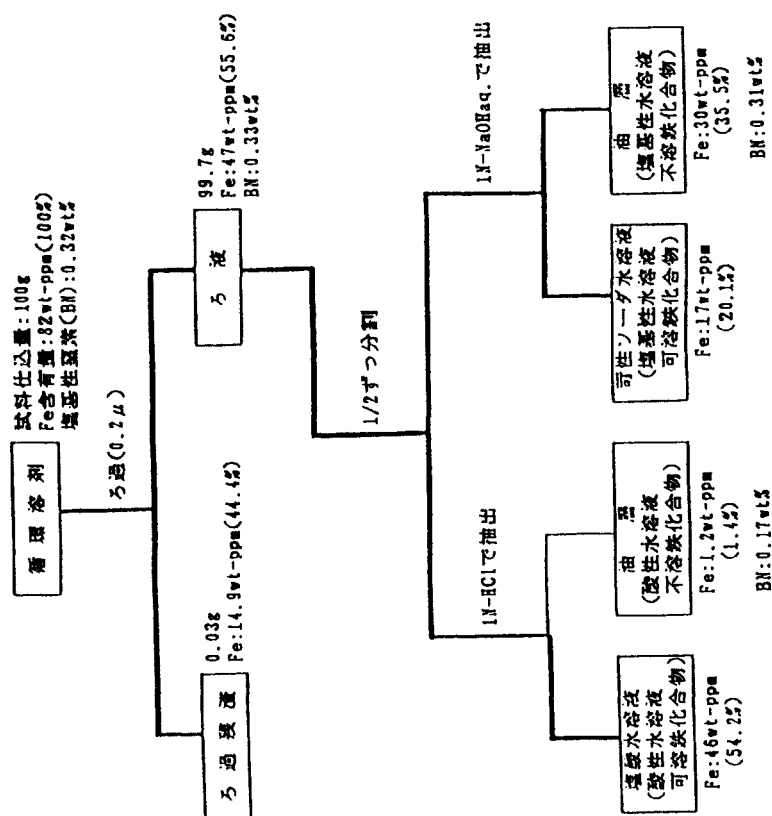


図-18 nパラフィン分解触媒の性能確認テスト結果

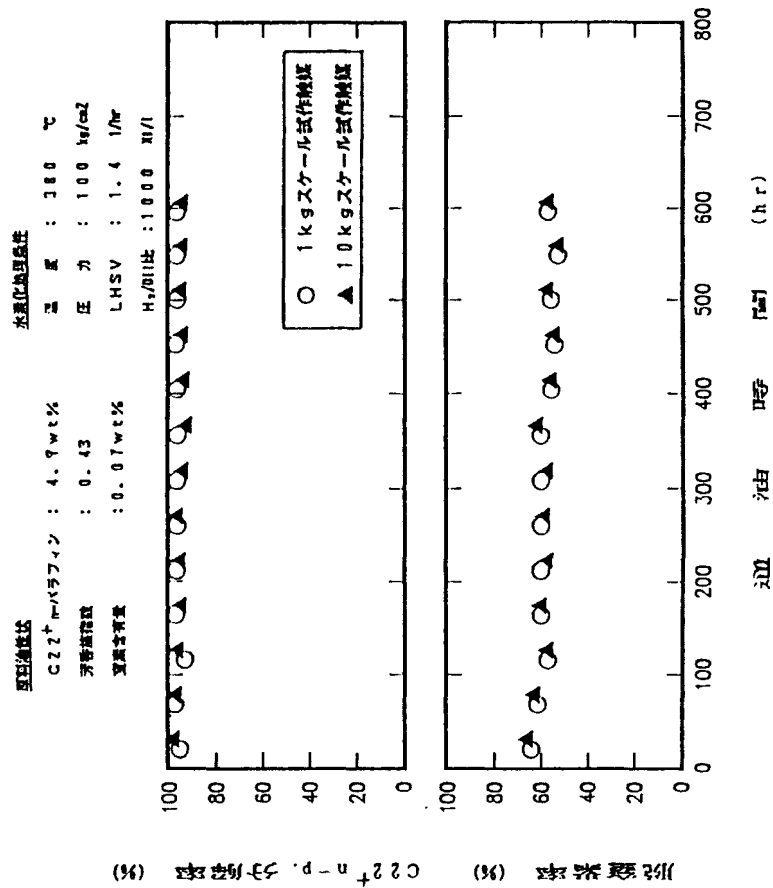


表-14 昭和63年度試作水素化触媒一覧

(1) MoO_3/NiO 系触媒

触媒番号	触媒組成		触媒物性		細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 ($\text{\AA}$)	転化率 (%)
	活性金属種 (wt%)	担持量	担体	比表面積 (m^2/g)			
CH-63-01	MoO_3/NiO	12/4	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	282	0.496	78	60.2
CH-63-02	MoO_3/NiO	15/5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	266	0.472	82	68.9
CH-63-21	MoO_3/NiO	15/4	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				68.5
CH-63-22	MoO_3/NiO	15/7	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				68.0
CH-63-23	MoO_3/NiO	20/4	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				68.8
CH-63-24	MoO_3/NiO	20/7	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				79.7

(2) WO_3/NiO 系触媒

CH-63-07	WO_3/NiO	15/3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	261	0.514	73	51.4
CH-63-25	WO_3/NiO	39/19	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				
CH-63-26	WO_3/NiO	24/3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				75.0
CH-63-27	WO_3/NiO	32/7	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				79.5
CH-63-08	WO_3/NiO	15/3	Al_2O_3	265	0.585	92	49.7

(3) プロモーターの効果

CH-63-03	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{CoO}$	15/3/1.5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	267	0.463	82	61.4
CH-63-09	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$	15/3/3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	261	0.460	85	69.0
CH-63-19	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{RuO}_2$	15/3/1	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	281	0.449	76	67.8
CH-63-20	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{RuO}_2$	15/3/1	Al_2O_3				63.2
CH-63-28	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{RuO}_2$	15/3/3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				
CH-63-29	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{RuO}_2$	15/3/5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				
CH-63-30	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{RuO}_2$	15/3/8	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$				
CH-63-11	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	15/3/3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	257	0.456	76	65.0

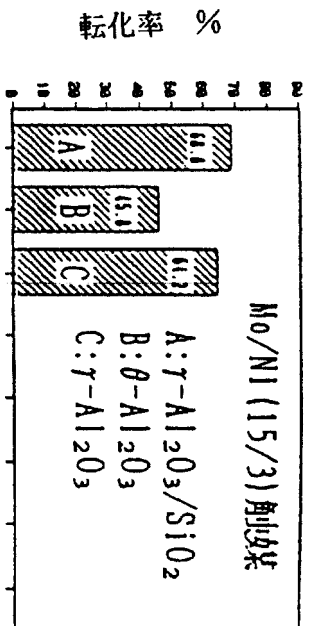
(4) 担体の影響

CH-63-12	MoO_3/NiO	15/3	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	82	0.472	231	45.8
CH-63-05	MoO_3/NiO	15/3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	269	0.584	108	64.2

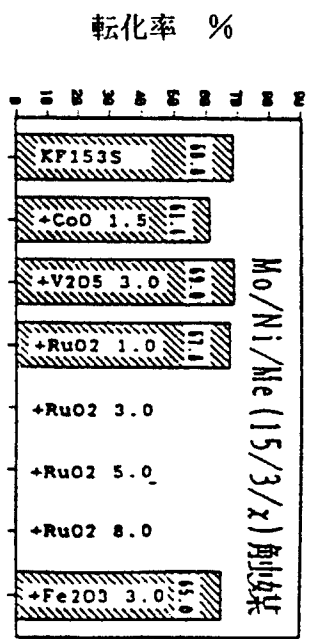
(*) 標準触媒 (KF-135S)

-	MoO_3/NiO	15/3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	266	0.52	78	68.8
---	---------------------------	------	--------------------------------------	-----	------	----	------

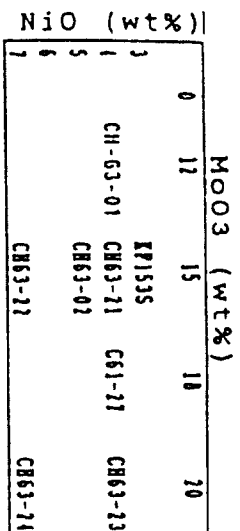
(1) 担体の違いによる効果



(2) プロモーターの効果



(3) MoO_3 / NiO 触媒の活性比較



(4) WO_3 / NiO 触媒の活性比較

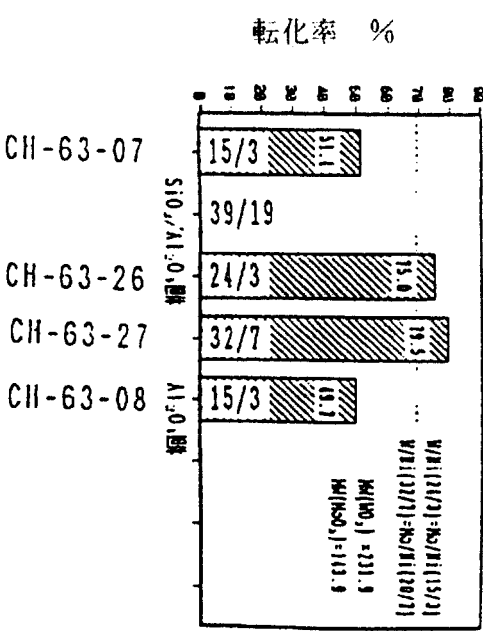
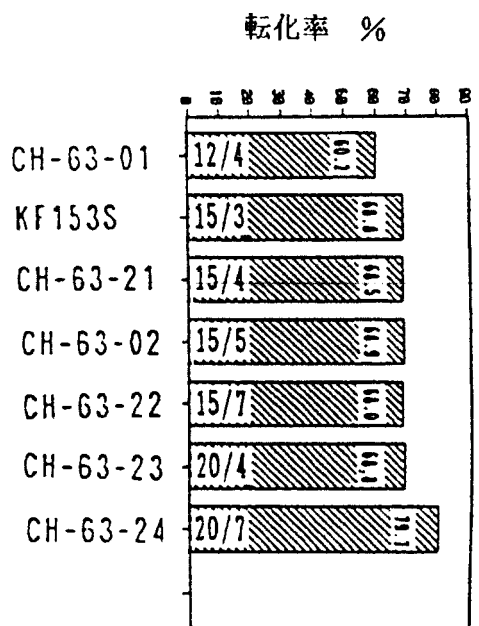
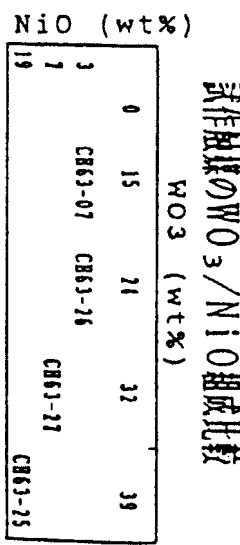


図-23 昭和63年度試作水素化触媒のモデル反応による活性

Ⅱ 褐炭液化技術の開発

1. パイロットプラントの運転

63年度は、前年度に引き続きモーウェル炭による一次・二次連結した総合試運転を行い、一次水添系で計2,322時間、脱灰系で計1,161時間、二次水添系で計1,052時間の長期運転を達成した。6月初旬から9月下旬迄、第3回定期修理を実施し、10月から総合運転（RUN-6）の準備作業を行った。11月よりソルベント運転を開始したが、第一反応塔中間フランジの洩れ等のトラブルにより一時運転を停止し補修を行った後、64年1月よりコールイン運転を行い、2月下旬のスラリー予熱器を含む反応塔ラインの差圧上昇等により、プラントを停止するまでの間ヤルーン炭による総合運転を行い、一次水添系で計978時間、脱灰系で計221時間、二次水添系で計202時間の運転を達成した。

（イ）遂行状況の概要

1）一次水添工程改造工事、二次水添工程手直し工事

① 機械装置の製作

2）パイロットプラントの運転

① 一次水添工程

② 二次水添工程

3）パイロットプラントの運転に伴う諸業務

4）支援研究の調整

5）プロジェクト推進の為の企画総括業務

（ロ）委託業務の内容

1）一次水添工程改造工事、二次水添工程手直し工事

① 機械装置の製作

i) 日本調達品の検査の実施並びに63年度分の検収を実施した。

詳細は以下の通り

- ・ 低圧バルブ
- ・ 計装品
- ・ 配管部品
- ・ 一般予備品

ii) 豪州調達品の見積引合、評価の実施並びに63年度分の発注及び検収を実施した。

詳細は以下の通り

- ・電気工事用資材
- ・計装工事用資材
- ・配管部品

iii) 輸送に関する下記業務を実施した。

- ・日本調達品乙仲業務
- ・豪州通関及び乙仲業務

2) パイロットプラントの運転

① 一次水添工程

前年度に引き続きモーウェル炭による運転を継続した。

4月24日（瞬停の為ー4月25日再コールイン）、4月30日（Z-163（石炭供給スクリーコンベア）のトリップの為ー5月2日再コールイン）と2度のコールアウトがあったものの、運転は順調に継続され、IMS実施の為5月7日コールアウトし、プラント停止作業に入った。今回の運転（RUN-5）の合計時間は前年度より引き続いて2、322時間に及んだ。

その後約1ヶ月の停止作業を行い、6月7日第3回定期修理を開始した。

開放点検結果のトピックスは、

- ・一次水添反応塔（R201～R204）内面に孔蝕が発生していた。
- ・E-241（高温分離器気相側冷却器）のパッフルプレート、タイロード等、炭素鋼使用箇所に水素脆化が認められた。
- ・E-321（減圧蒸留塔加熱器）の低圧蒸気ノズル部と減圧蒸留塔重質油（HOV）ノズル部にエロージョンによる減肉が認められた。

これらに対する技術的検討を加えつつ、第3回定期修理は進行し、9月22日終了した。

10月12日よりリークテストを開始し、コールインに備えての各種準備作業を開始した。

11月9日にはソルベント運転に入り昇温を開始していたが、R-201（第一反応塔）中間フランジの洩れ、V-241（高温気液分離器）トップフランジ

の洩れ等が発見された為、11月28日一時運転を停止してリーク箇所の補修を行い、昭和64年1月6日コールインし、運転を開始した。

今回の運転（RUN-6）は、一次反応系で初めての200気圧運転であり、特徴としては水素消費量及びガス発生が多いことが観察された。

2月5日、P-165A（高圧スラリーポンプ）のトリップにより、ソルベント運転へ切替え（2月7日再コールイン）、2月10日は瞬停によるP-165の停止によるコールアウト（同日再コールイン）のトラブルがあったものの、運転は順調に継続した。

その後、スラリー予熱器を含む反応塔入口ラインの差圧が上昇を続け、差圧が25MPaに達したこと及びスラリー予熱器の管壁温度が徐々に上昇していることにより、プラントを停止し、洗浄作業（ミニIMS）を実施することを決定、2月20日コールアウトを行った。

この間、運転の合計時間は978時間である。

現在、洗浄作業を実施中である。

② 二次水添工程

前年度から続いた開放点検工事が終了した後、4月10日脱灰工程に再度CLBインし、脱灰系及び二次水添系にて各種のテストを行った。

その後、IMS実施の為脱灰系は4月22日より、二次水添系は5月7日からプラント停止作業に入った。

今回の運転（RUN-5）の合計時間は、前年度分と併せて脱灰系で

1、161時間、二次水添系で1、052時間に及んだ。

第3回定期修理終了後、次回の運転（RUN-6）に備えスタートアップ作業に入った。

脱灰系は、12月25日オーバーフロー系のトルエン循環を開始し、12月28日アンダーフロー系に通液して待機運転に入った。

二次水添系も高圧系ガスリサイクルにて、待機運転を継続した。

平成元年1月14日CLBイン、1月15日DOSインを行い、2度の運転停止はあったものの、その都度技術的対応を行い、運転を継続した。

2月19日のCLBアウト、2月20日のプラント停止に至るまでに、脱灰系は221時間、二次水添系は202時間の運転を行った。

3) パイロットプラント運転に伴う諸業務

① 一次水添工程及び二次水添工程の第3回定期修理

前記運転（RUN-5）終了後、第3回定期修理を実施した。

i) 日本側に於ける業務内容

- ・機器、配管、計装品購入仕様書の作成
- ・ベンダー図面のチェック&レビュー
- ・IMS予備品の検討

ii) 豪州側に於ける業務内容

- ・機械関係に係る工事として、以下のものを実施、完了した。

機械開放点検工事

補修工事

追加、改造工事

回転機器の補修

- ・計装関係に係る工事として、以下のものを実施、完了した。

計器単品の点検補修

圧力計、温度計の補修

追加工事

保温工事

② CLB処分について検討した。

③ 脱灰スラッジ処分について検討した。

④ 安全会議を開催した。

⑤ 各種対外（豪州関連機関）折衝を行った。

⑥ 豪州人採用活動を実施した。

4) 支援研究の調整

① 長期研究計画の見直しを実施した。

② 支援研究のバックアップを行った。

5) プロジェクト推進のための企画総括業務

① 関係各機関（国内及び国外）との調整業務を実施した。

② プロジェクト予算管理に関する各種業務を実施した。

(ハ) 委託業務の効果

当年度は、前年度よりの継続運転を含めて、長期運転を達成し、所定の効果を確認した。

1) 1回目長期運転(RUN-5)(63年1月29日～63年5月7日)

- ① 一次水添系で計2,322時間のコール運転を達成するとともに、脱灰系で計1,161時間、二次水添系で計1,052時間の運転を行った。

脱灰スラッジ抜き出し系を主体とするミニIMS改造箇所の健全性を確認した。

- ② 一次、二次連結運転を実施した。
- ③ ヤルーン炭よりモーウェル炭への切り替えを実施した。

2) 2回目長期運転(RUN-6)(64年1月6日～平成元年2月20日)

- ① 一次水添系で計978時間のコール運転を達成するとともに、脱灰系で計221時間、二次水添系で計202時間の運転を行った。
- ② 高ボトムリサイクル、反応温度440℃、反応圧力200気圧の条件による運転により所要のデータを得ることができた。
- ③ 二次水添系は、今回の運転期間が触媒寿命を評価できる程の長期ではなかったが、所定のDAO転換率で反応塔の差圧の増加もなく安定な運転を継続することができた。

2. パイロットプラント運転の支援研究

63年度は62年度に引き続き、最適運転条件、反応設備の装置特性の研究、運転トラブル防止に関する研究及び液化油の評価、分析と二次水添運転条件との関係に関する研究を行った。

(イ) 遂行状況の概要

1) 最適運転条件、反応設備の装置特性の研究

① 50 t/dパイロットプラントの運転支援、トラブル防止対応、液化油収率の向上、長期安定運転を目標としたRUN-6総合運転のため、一次水添の温度・圧力の液化油収率への効果の確認とその脱灰への影響等、トラブル派生の可能性検討と、RUN-5で発生した脱灰率の急激な低下現象の原因解明とその対策の検討を重点的に行った。

i) 従来のPDUデータより、液化収率を向上させるためには、温度、ボトムリサイクル率、ガスリサイクル率、触媒量を上げることが効果的であると考えられ、パイロットプラントで実施が容易な温度の効果を確認し、HOSの効果が高温ほど大きいことがわかった。(図1-1)

ii) 液化油収率を上げるため、高温・高圧とした場合のCLB性状を調べ、固化機等の運転上問題は無いことを明らかにした。

iii) 一次水添の温度を上げた時のCLBの脱灰特性を調べ、トルエンで脱灰可能であることを確認した。

iv) 工程別試運転・総合試運転(RUN-5)の脱灰における脱灰率の急激な変動の原因解明のため、バッチ脱灰、PDU脱灰テストを行い、CLBの脱灰特性に原因があると考えられ、干渉沈降(圧密)領域での挙動がCLBの質に依存することが判った。(図1-2)従ってアンダーフロー系二段脱灰を活用し、セトラアンダーフロー拔出量を多くすることを一つの対策とした。

v) 反応時間の短い、水添度の低いCLBはトルエンを溶剤として用いても、脱灰アンダーフロースラッジの融着が起こり、トラブルの原因となることがわかった。

vi) パイロットプラントで生成したナフサ(LOA)及びCLBを用い、ナフサの50%留出沸点(平均沸点)と脱灰特性の関係を調べ、平均沸点が低すぎるとスラッジが融着し、高すぎると脱灰率が急激に悪化すること及びCLBによ

って最適点が異なることを明らかにした。(図1-3)

vii) パイロットプラントのRUN-5で生成した一次水添スケールを分析した結果 CaCO_3 が全領域で支配的であることが判ったが、ヤルーン炭で生成したスケールとモーウェル炭で生成したスケールの区別は困難であった。

viii) HOSリサイクルのスケール生成抑制効果は、ヤルーン炭に対しても有効であることを確認した。(図1-4)

ix) オートクレーブ装置を用いて、S/F e (硫黄-鉄重量比) 及びCLB中P Iの触媒効果を調べ、P I中のF e_{1-x}Sも活性を有し、Sを添加することによって、液化油収率向上対策に役立つことがわかった。

② プロセス評価の支援及びプロセスの総合最適化

パイロットプラントで得られた試料について、分析データ解析の支援を行うとともに、PDU生成物と性状の比較を行った。また、パイロットプラントの溶剤、CLBを用いてPDUとの対応をとるための実験を行った。

i) パイロットプラントのCLBは、同一水添条件下でもPDUのCLBと性状が異なり、特にRUN-5のCLBはTHFI中のOH濃度が高いことがわかった。

ii) RUN-5の生成物の分析を行い、性状の変化等を調べた。CLBの分析では、ヤルーン炭とモーウェル炭は、灰分中のCa量で区別されたが、溶剤分離値には、両者に明瞭な差は認められなかった。

iii) RUN-4/RUN-5の溶剤、CLBを用いてCLBリサイクル温度をパラメータとして一次水添を行い、PDUとパイロットプラントとの比較データを採取した。

iv) RUN-3のCLB、溶剤及びRUN-5のDOSを用いてPDUで二次水添反応を行い、PDUとパイロットプラントとの比較データを採取した。

v) RUN-3のCLB、溶剤を用いてBIConv対応運転を苛酷な反応条件で行い、BIConv運転が触媒層差圧発生抑制に有効であることを確認した。(図1-5)

2) 運転トラブル防止に関する研究

① 一次水添関係

i) 反応器でのスケールリングトラブル防止対策に関する基礎研究に着手した。

既に、スケール生成抑制に有効であることが判明しているHOSリサイクル効果の発現及びスケール生成のメカニズムを解明するために、スケールプレカーサの熱分析挙動に対する媒体の影響等、反応条件を種々変えて検討を行っている。

今年度は、反応媒体の影響として、水分及び各種の特徴をもつ有機化合物の共存効果を調べた。(図2-1)

- ii) 高液化収率を達成するための反応条件の感度分析を行った。その結果、反応温度及び水素ガスリサイクルの影響は極めて大きい、水素圧力の影響は小さいことが判明した。

しかし、コーキングトラブルの防止等の運転操作の安定性向上の観点から高水素圧が好ましいと判断した。

② 二次水添関係

- i) パイロットプラントでの反応解析を行い実験室データとの比較検討を行った。その結果、両者に一応の対応性のあることが判明した。

また、パイロットプラントの原料を用いた対応検討を行った。(図2-2)

- ii) パイロットプラントの反応器から回収した触媒について分析的検討と残存活性試験を行った。(図2-3)

③ 脱灰関係

- i) ナフサ脱灰法における基礎データの蓄積と運転指標の開発を取進めている。

DASとして、ナフサ及びトルエンを用い、DAO回収率、脱灰率に及ぼす操作因子の影響、又それら脱灰特性を決める因子、更に沈降機構について検討した。(図2-4)

- ii) パイロットプラント総合試運転(RUN-5)における脱灰率の低下現象を解明するために、パイロットプラントからのCLBを用いて対応検討を行った。(図2-5)

- iii) 高液化収率条件で運転した場合に生成するCLBを想定し、その脱灰特性について検討した。その結果、特に問題になる様な現象は無いと判断した。

- iv) パイロットプラントの総合運転(RUN-6)におけるトラブルの原因追求と施策検討を取進めている。

④ 物性試験（気液平衡）

i) 推算法の検討

前年度に引き続き、パイロットプラントで採取した液化油に対する留分物性データと留分系気液平衡データを用いて、これまでに作成した褐炭液化物系気液平衡推算法（Version 2）の検証・修正を試みた。

3) 再委託

液化油の評価・分析と二次水添工程運転条件との関係に関する研究

① パイロットプラント液化油の品質評価

パイロットプラント（RUN-4、RUN-5）で得られた液化油の試験分析を実施して性状を把握した。留分別にみたヘテロ原子（N、S、O）含有量の分布はPDU液化油とPP液化油とで同様の傾向が認められた。（図3-1）

② 水素化処理法の検討

i) 水素雰囲気下における触媒の経時活性

Co-Mo／アルミナ触媒を用いて水素雰囲気下における触媒の経時活性を調べた結果、短時間の通油で活性の低下が認められた。活性低下の原因は、触媒中の硫黄量が減少していることから、水素化に高活性な金属硫化物形態（MoS₂）の変化が一因と考えられる。

ii) 実用雰囲気下における触媒の経時活性

Co-Mo／アルミナ触媒について、共存ガスの存在する実用雰囲気下で、2000時間までの経時活性を調べた。
触媒の水素化及び水素化分解活性は徐々に低下してきており、脱ヘテロ原子では、酸素及び硫黄に比べて窒素の除去率の低下が大きい。（図3-2、図3-3）

iii) 実用雰囲気下における処理油の性状

実用雰囲気下における水素処理油について、留分別に性状を把握した。

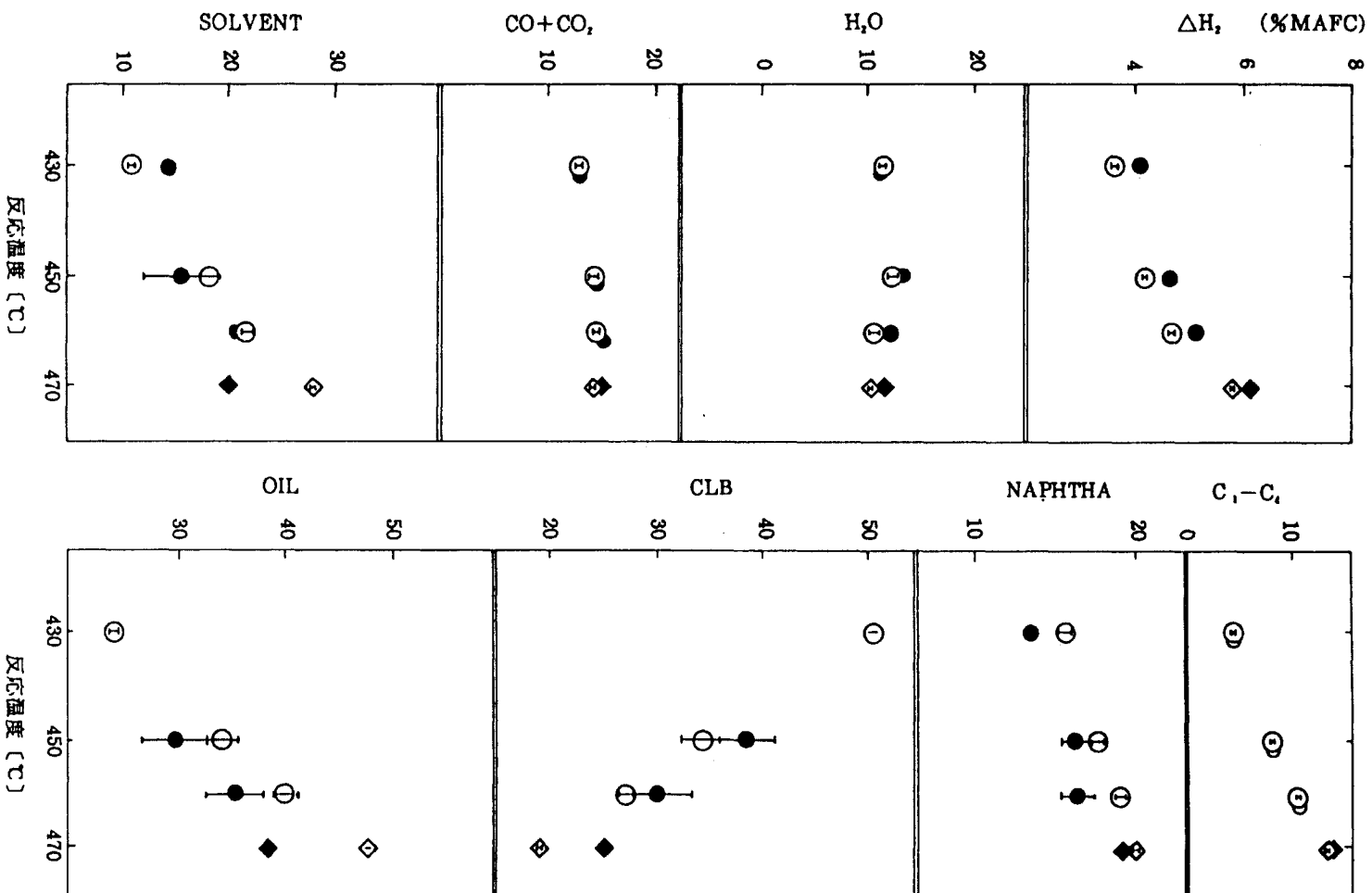


図1-1 オイル収率向上対策実験
(H₂: 10%MAF, Cat: 3%MAF, Fe, G/R: なし)

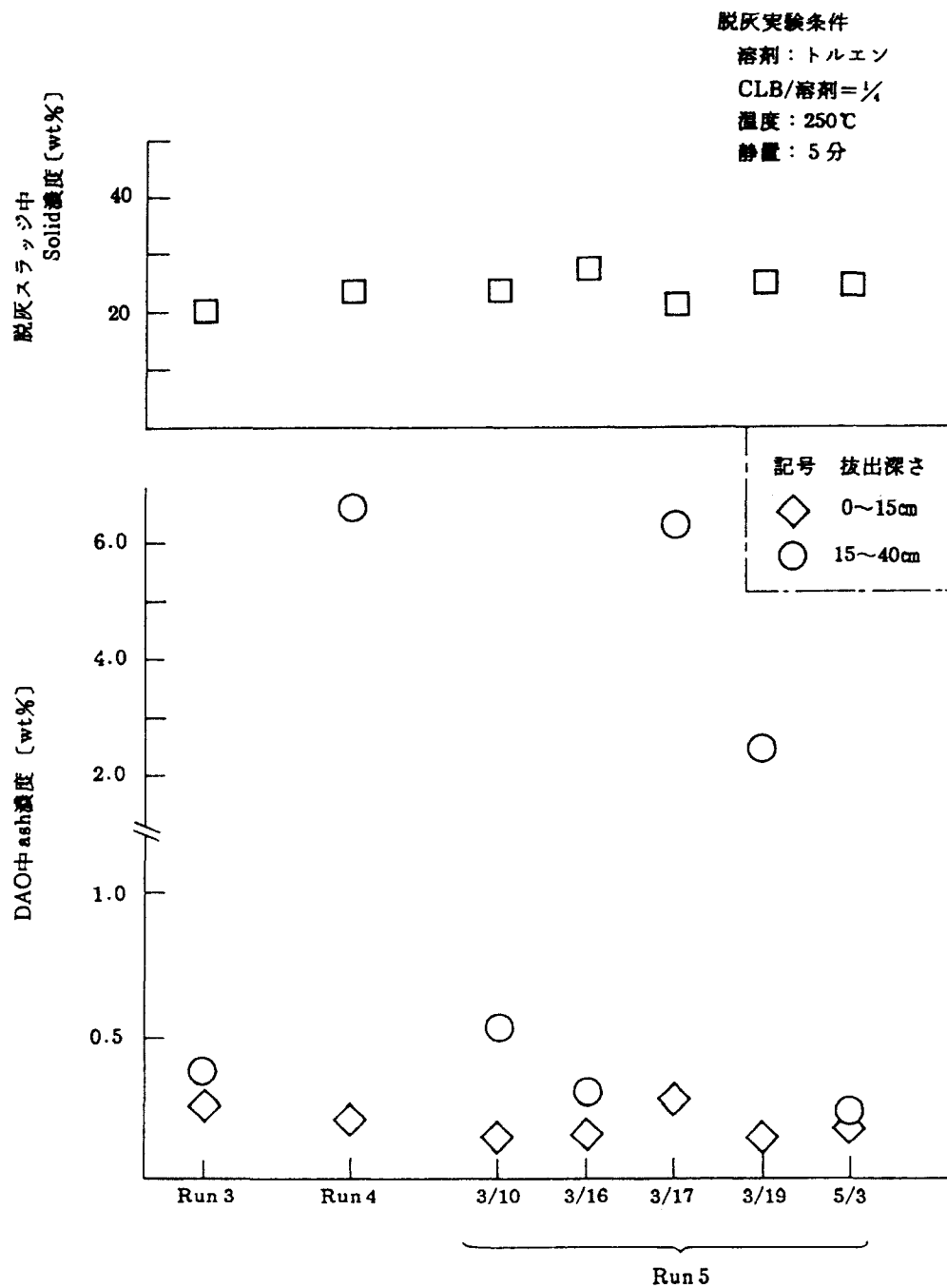
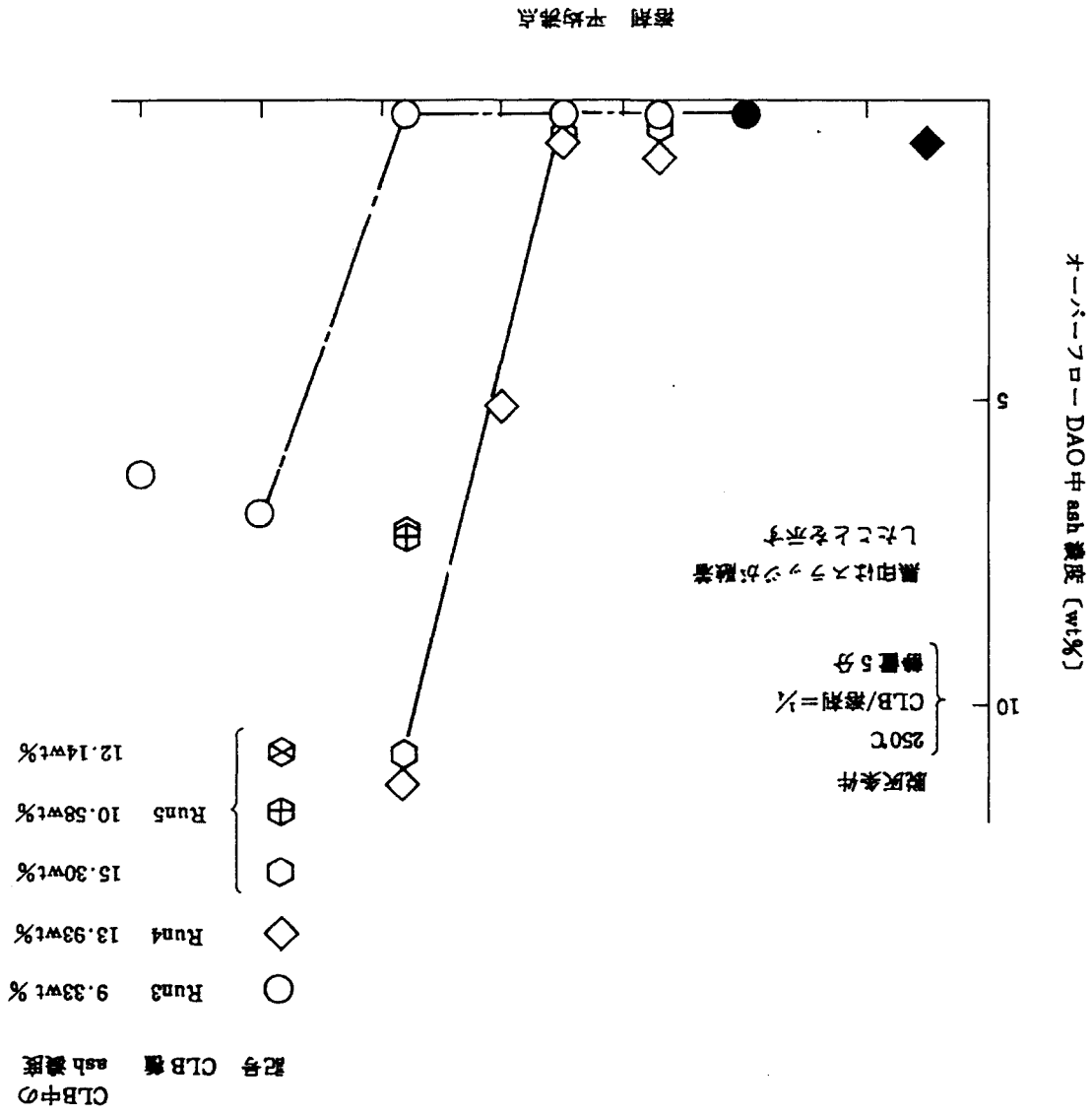


図1-2 50トンP.P.CLBのトルエン脱灰

図 1-3 ナフサ脱灰での溶剤種の影響



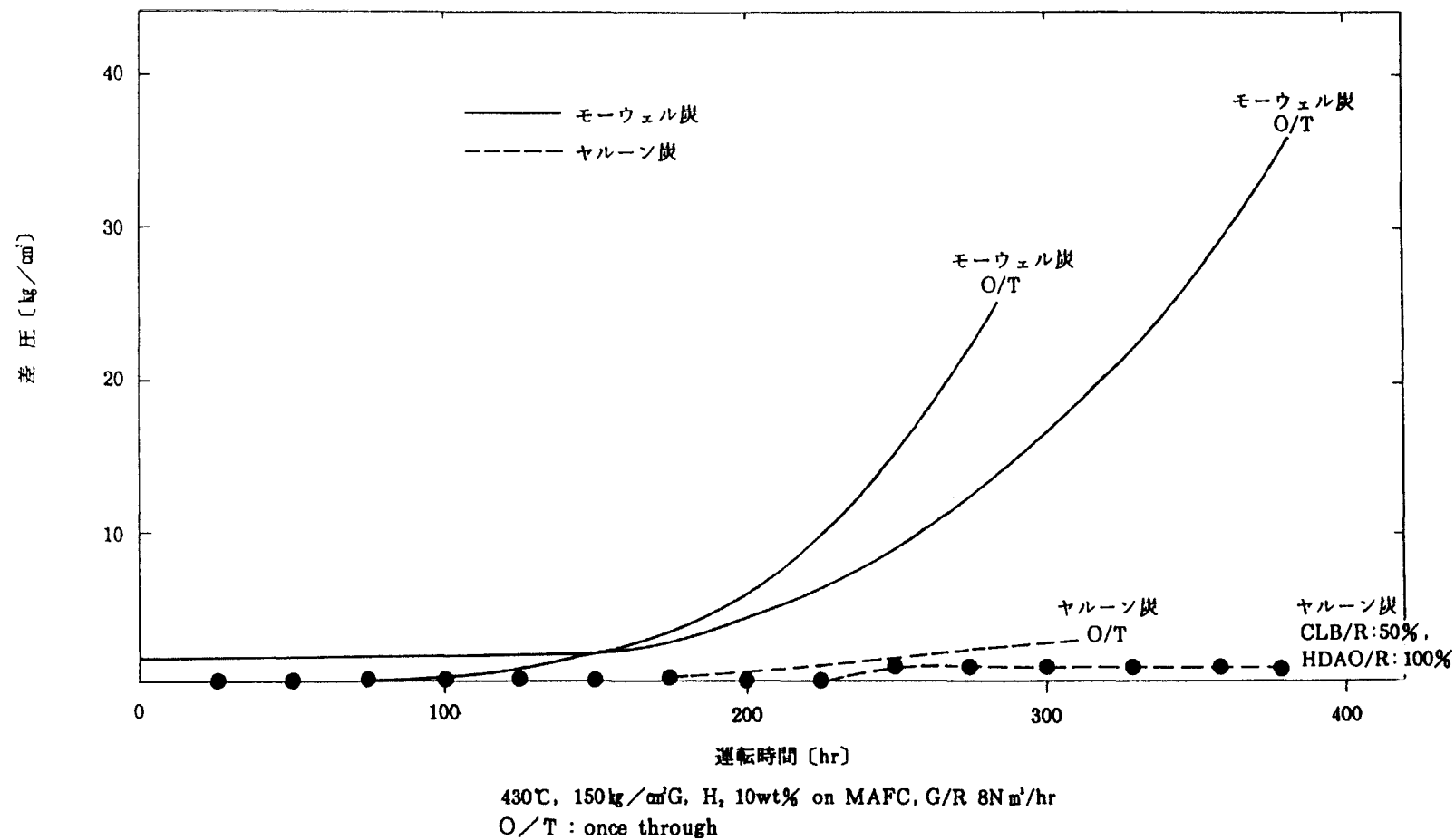


図 1-4 差圧の変化

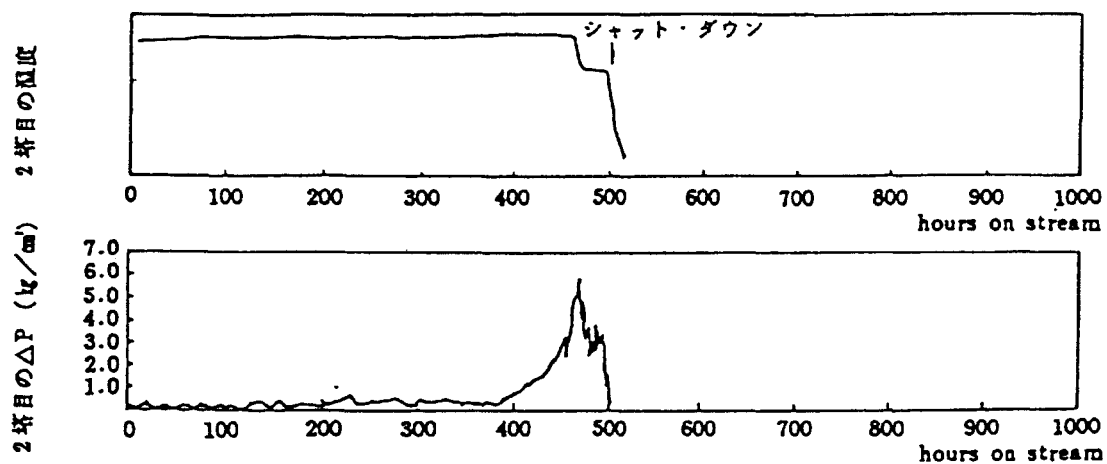


図 1-5-(1) SMC-12シリーズの ΔP の経時変化
(1 塔目: 320℃、2 塔目苛酷温度 (基準温度+30℃) でのBIコンバータ実験)

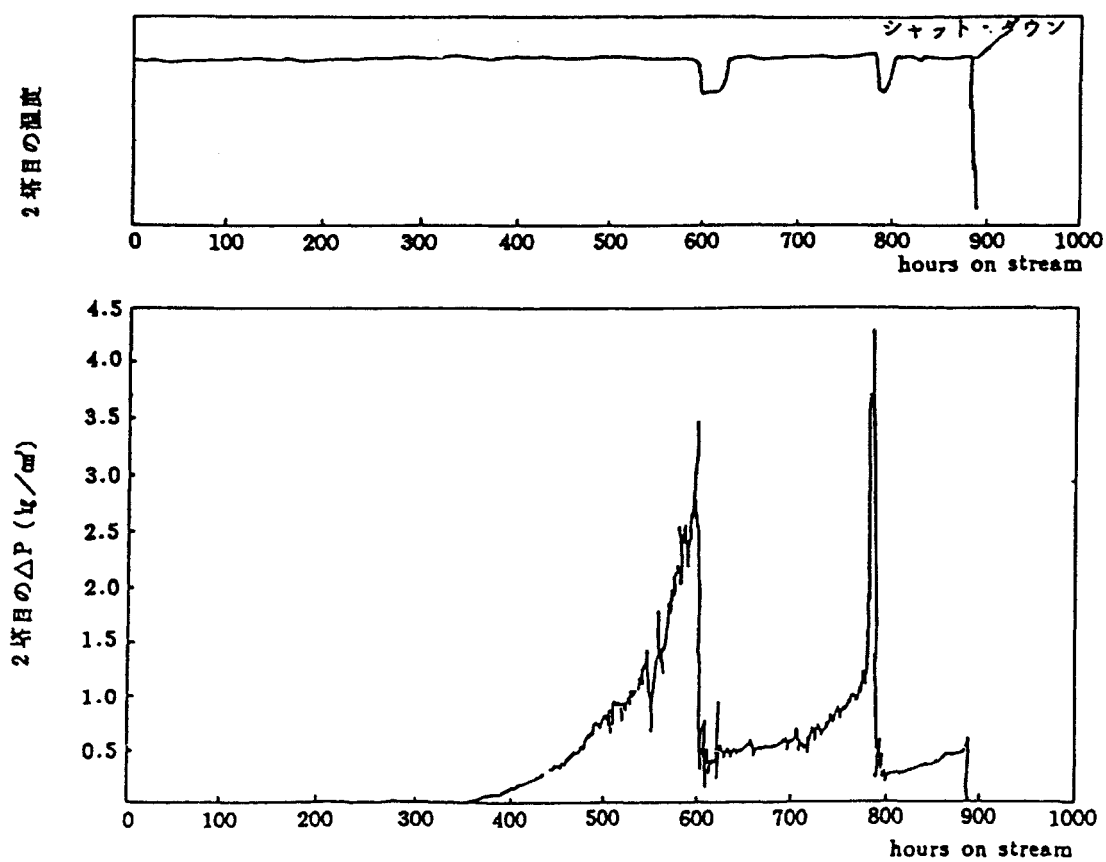


図 1-5-(2) SMC-13シリーズの ΔP の経時変化
(1 塔目: 320℃、2 塔目基準温度でのBIコンバータ実験)

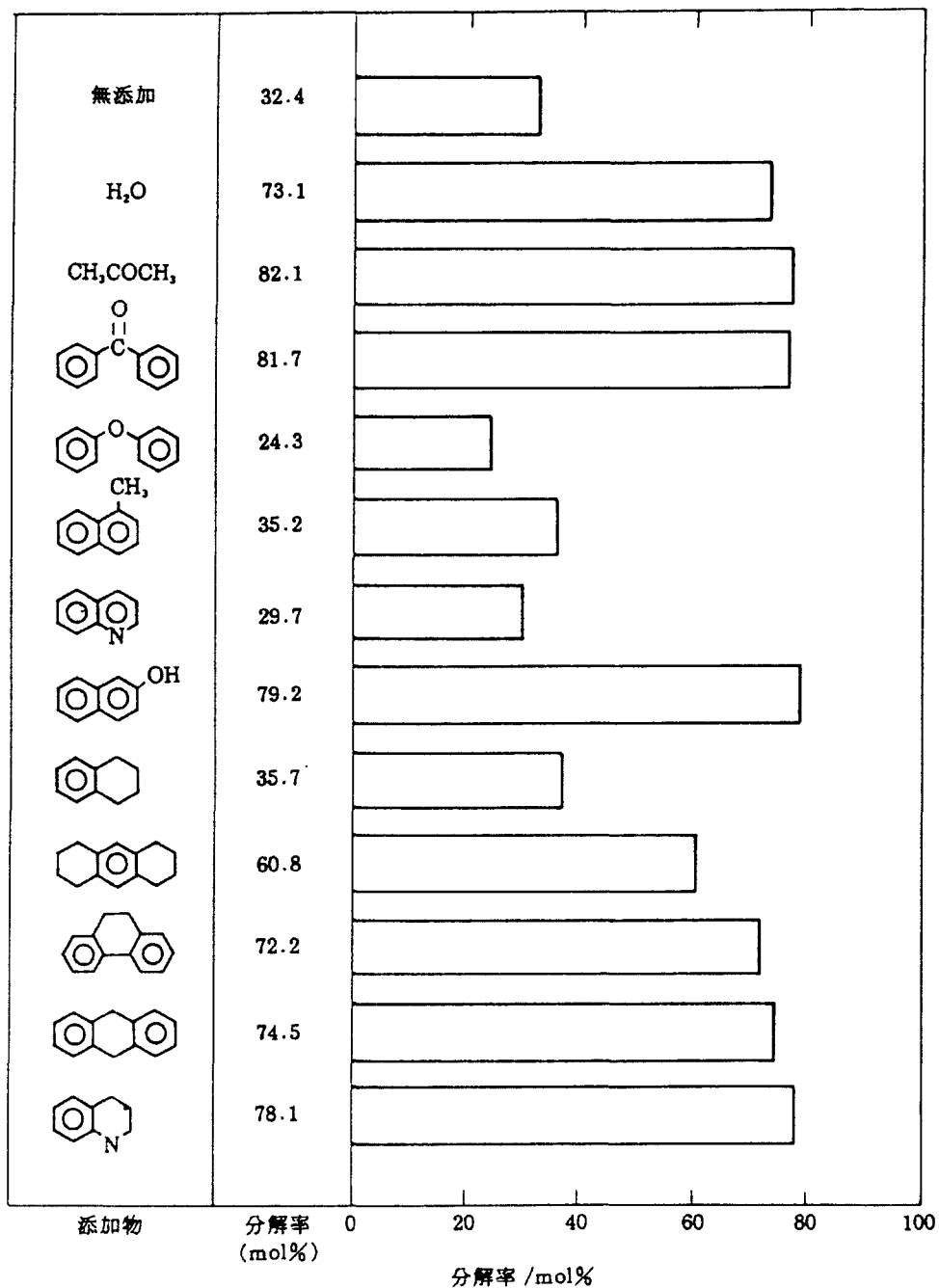


図 2-1 酢酸カルシウムの熱分解反応に対する添加物の効果

酢酸カルシウム・0.225 水和塩：2mmol (0.32 g)

添加物：10mmol

反応温度：430℃、反応時間：1時間、5 ml ミクロボンベ、サンドバス

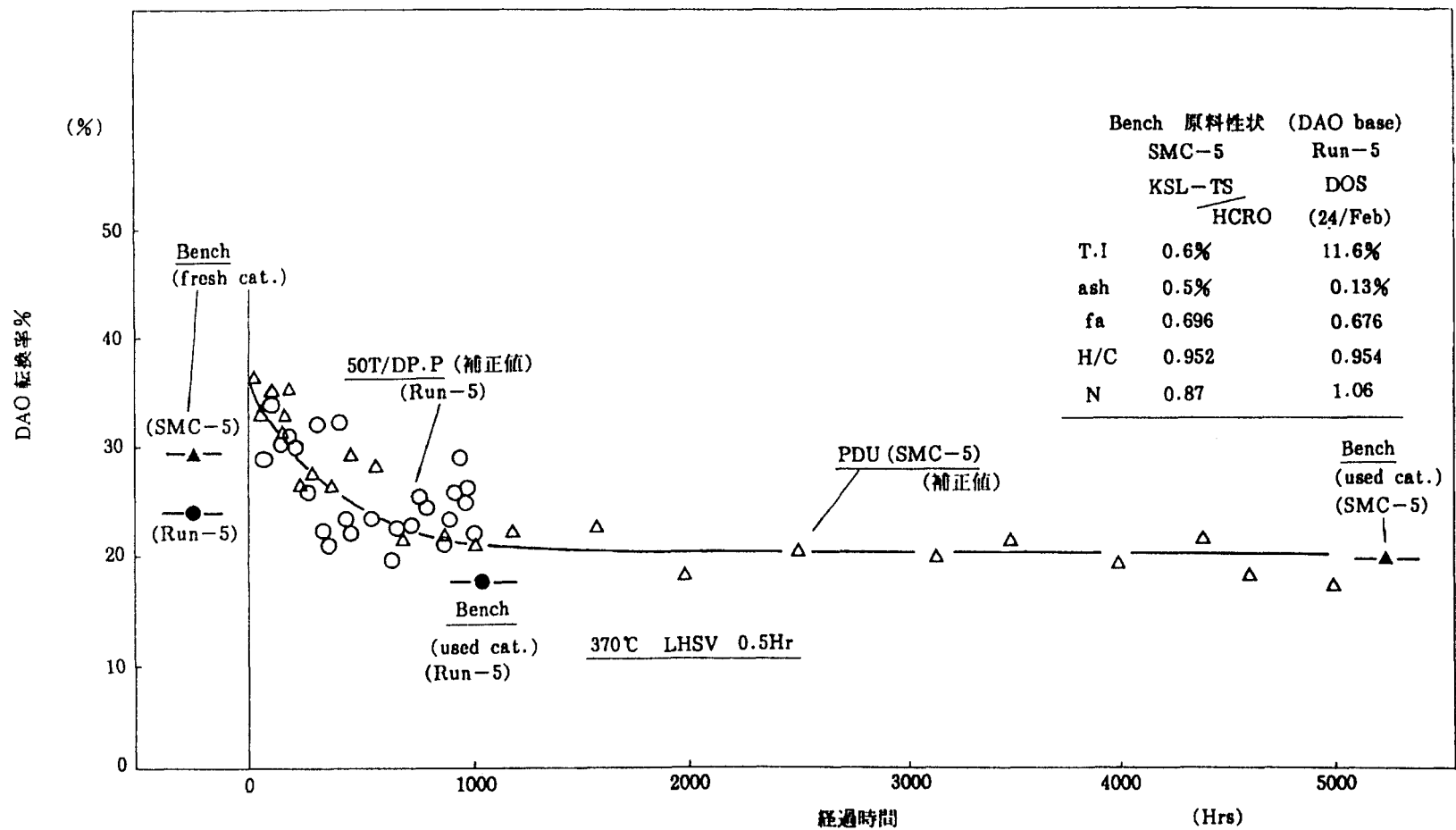


図 2 - 2 50T/Dパイロットプラント PDU及びベンチの比較

全灰分蓄積量 (Metal) 及びコーク量 (THFI) wt%

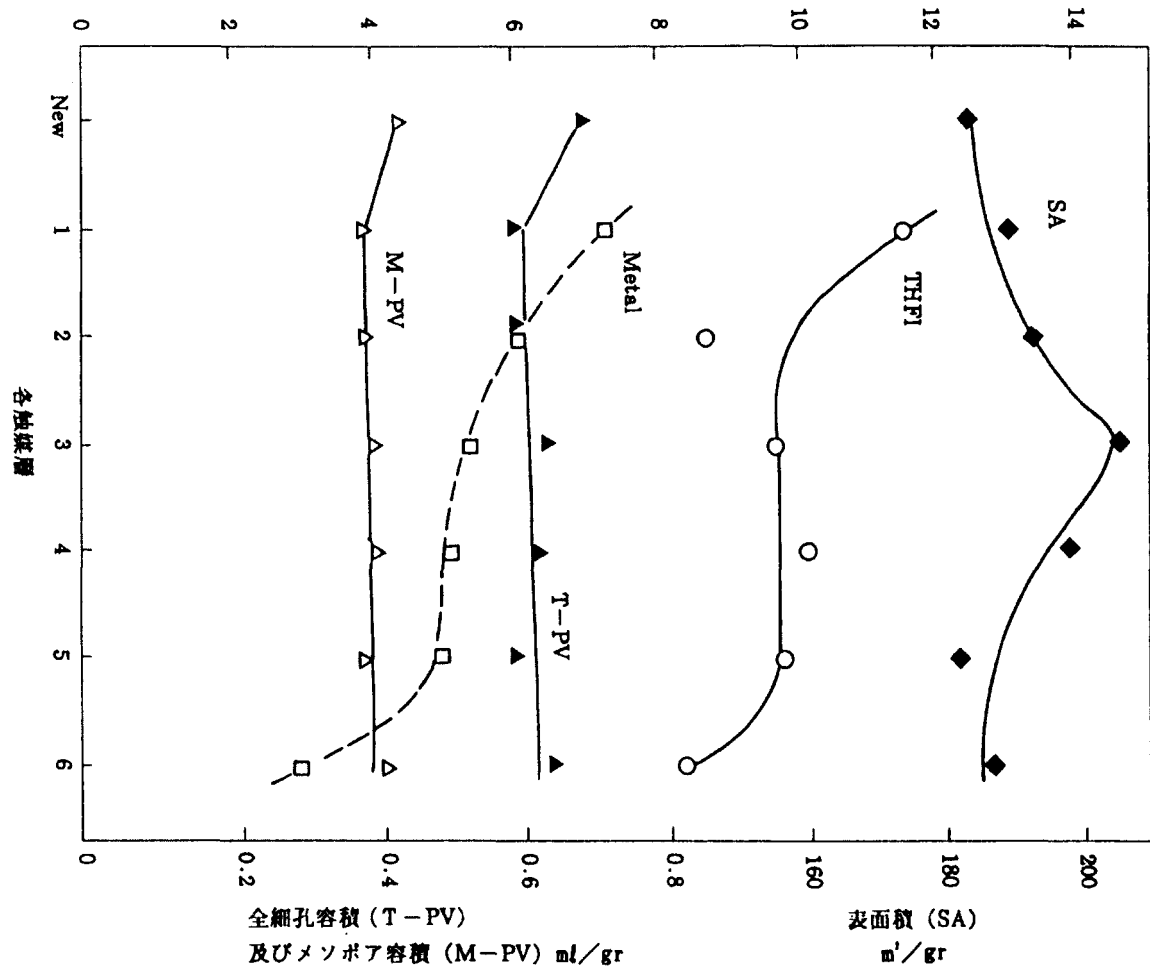


図 2-3 触媒上における灰分蓄積量、及びコーク量と触媒物性値の変化
(パイロット Run-5 使用済み触媒)

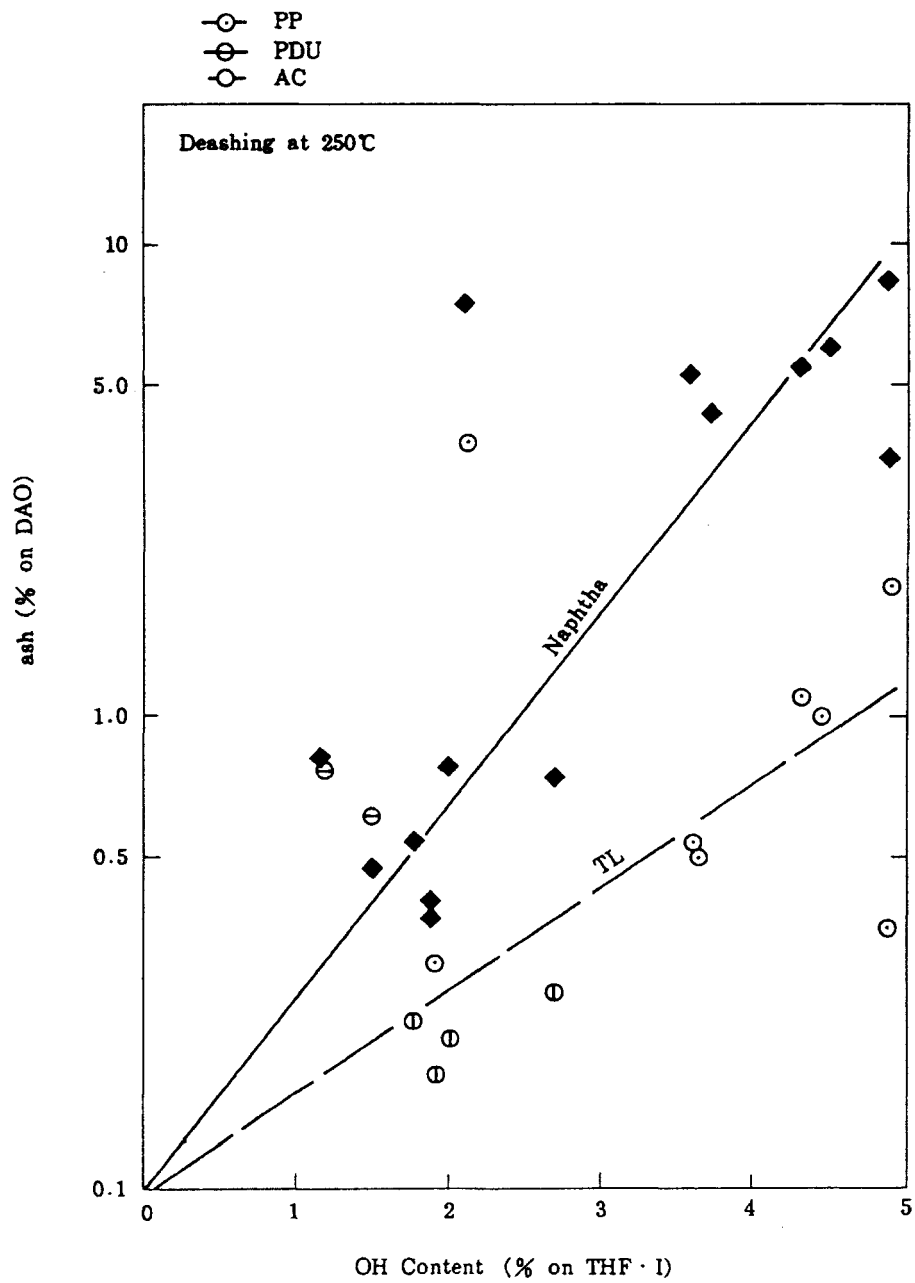


图 2-4 Effect of OH in THF · l on Deashing Rate

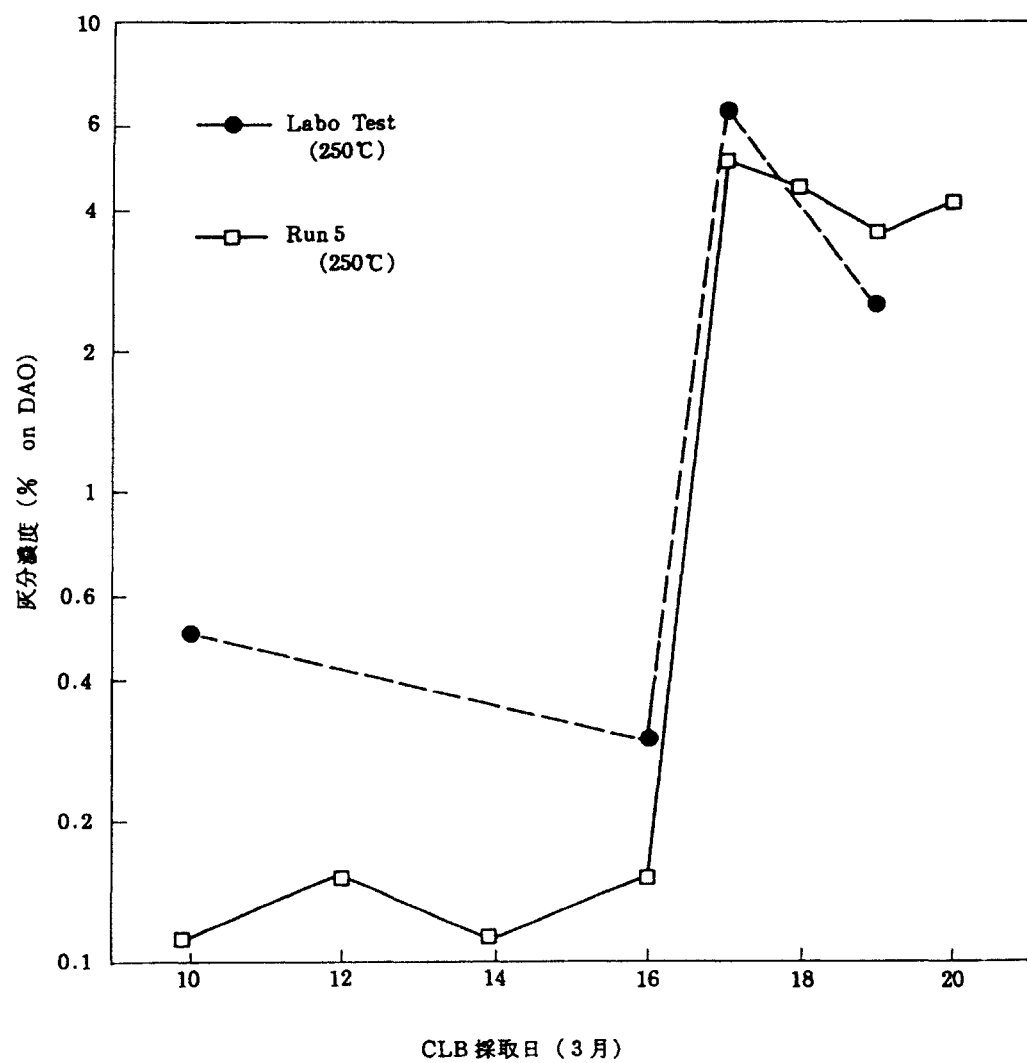


図 2 - 5 Run 5 脱灰運転の追試験

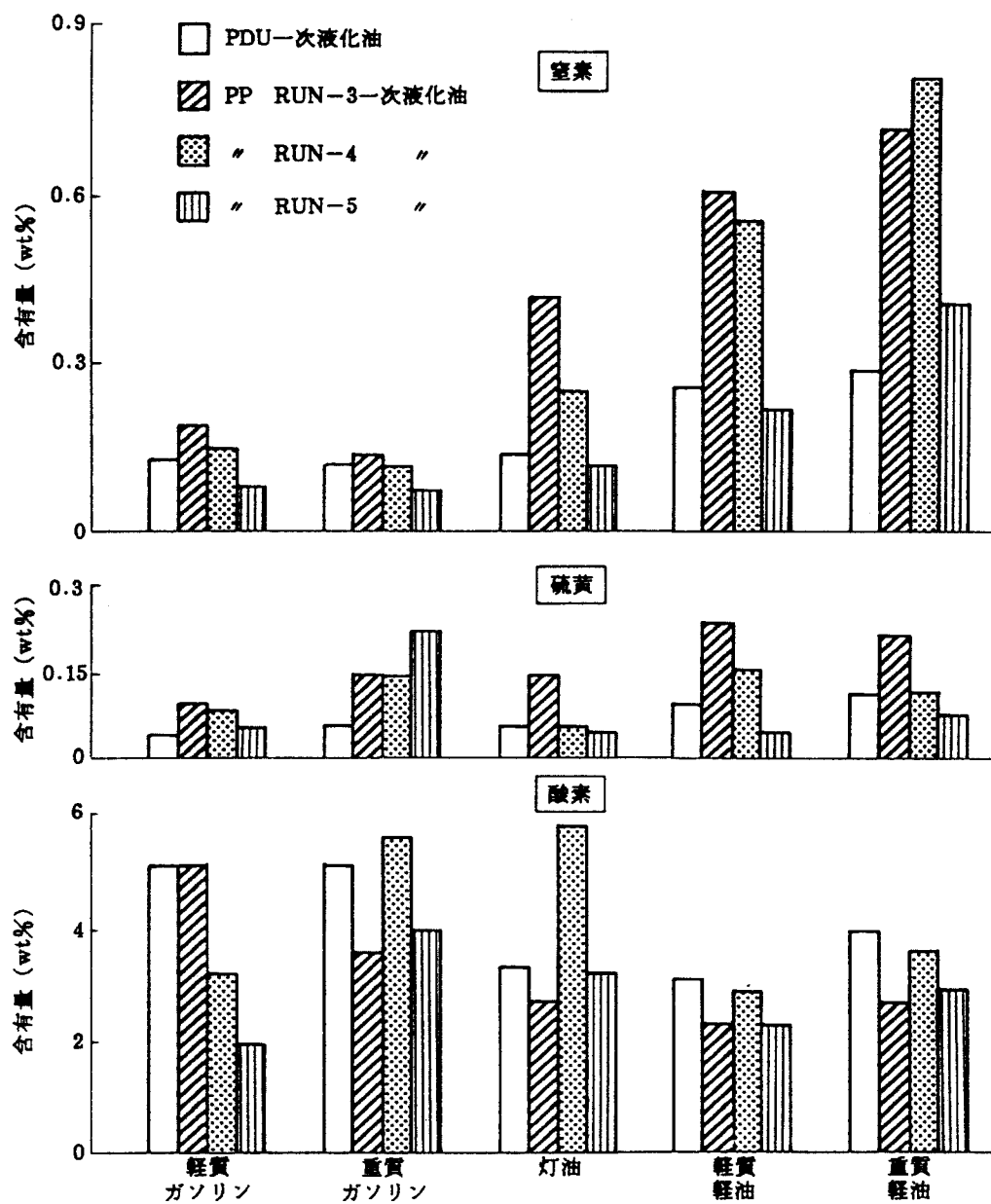


図 3 - 1 液化油のヘテロ原子含有量

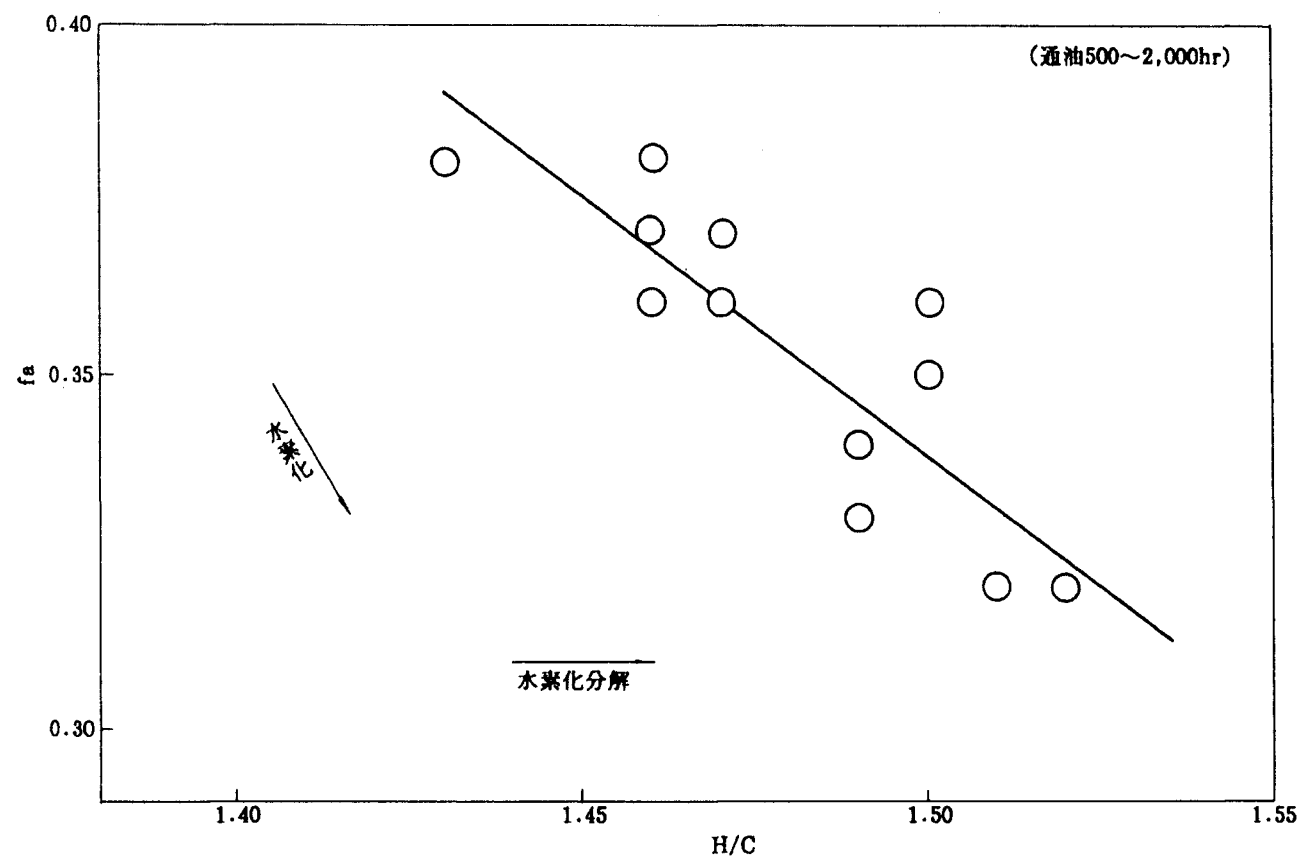


図3-2 処理油のH/Cとfaとの関係

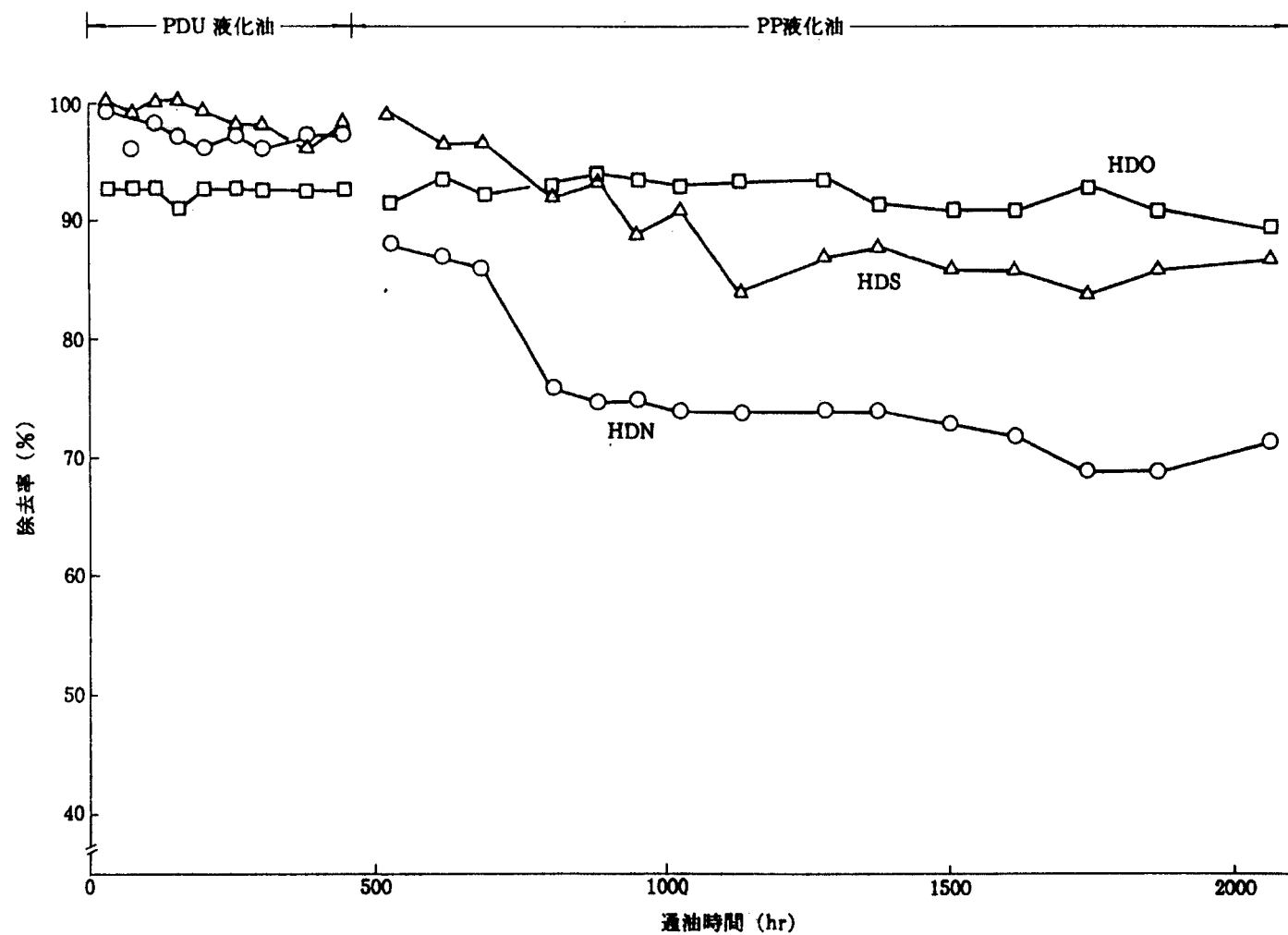


図 3-3 ヘテロ原子除去率の変化

Ⅲ. プラント用機器・材料の試作開発

1. 補機材料の開発

(1) 新材料のインプラントテスト

(イ) 研究目標

有機系材料、無機系材料、金属系新材料及びそれらを使用した複合材料等の新しいタイプの材料について、石炭液化プラントで摩耗や腐食の発生等で問題となっている箇所の装置材料としての適用性を評価し、効果が大きいと判定されるものについて、プロセスサポートユニット（PSU）及びパイロットプラント（PP）においてインプラントテストを実施し、その効果を最終的に確認する。その結果を設計に反映させることにより、石炭液化プラントの装置の信頼性の向上と連続運転時間の長期化と装置コストの低減化を計る。

(ロ) 研究計画の内容

1) 技術調査

主として、表面処置材料（基材は金属）と有機系材料について、石炭液化プラントの装置材料への適用可能性の観点から、文献調査及び材料メーカー、材料研究機関等からの聴き取り調査を行い、予備試験の候補材を選定する。またセラミックス被覆材及びその評価法を中心に米国の研究機関を数箇所訪問し調査する。

2) 予備試験

①材料特性試験

予備試験候補材について、引張強度、曲げ強度等の基本的材料特性を測定する。表面処理材料については、表面の処理層被膜の厚さ、硬度等を測定する。

②使用性能試験

a. 耐水素性試験

予備試験材料として選定する表面処理材料について、水素透過度を測定し、水素透過抑制効果を調べる。

b. 有機系材料の耐油性試験

62年度に実施した耐油性試験に追加して選定する耐熱性エンジニアリングプラスチック及び本年度新たに選定する汎用ライニングプラスチックについて、石炭液化油に対する耐油性を測定する。

c. 溶剤タンク材料腐食試験

循環溶剤による同溶剤タンク材料（炭素鋼とステンレス鋼）の腐食速度を測定する。

d. 有機系材料評価試験の計画立案

平成元年から実施予定の水蒸気拡散試験と応力緩和試験の試験計画立案と試験装置の選定を行なう。

3) インプラントテストの基本計画立案

P S Uで実施するインプラントテストに関し、実施方法と実施スケジュール等の基本計画事項を検討する。

(ハ) 研究成果概要

1) 技術検査

①材料の調査と予備試験用候補材の選定

a. 表面処理材料

液化反応系の装置材料の損傷を抑制する方法として、表面処理材料の適用の可能性を調査した。62年度に於て、セラミックス溶射材の水素透過の抑制効果を試験したが、その抑制効果は認められなかった。その原因は、溶射被膜の緻密性が低いためと結論づけられた。そこで、本年度の技術調査は、被膜の緻密性を重視して行った。耐水素性試験の候補材料は、皮膜の緻密性と液化反応系の環境に於いて必要とされる各種耐性を考慮して選定した。技術調査により選定された候補材は、アルミ拡散浸透被覆材、クロム拡散浸透被覆材、アルミめっき材、セラミックスCVD（化学蒸着）被覆材、ガラス質被覆材である。

b. 有機系材料

常圧蒸留系の腐食を抑制する材料として、耐熱性エンジニアリングプラスチックを適用する可能性を評価するために、62年度に耐油性試験を実施し、有望なエンジニアリングプラスチック2種類を見いだした。本年度は、62年度に試験しなかった耐熱性エンジニアリングプラスチックを追加調査し、ポリイミド系エンジニアリングプラスチックが有望であることが分かり、4種類を予備試験材料として選定した。更に、本年度は、新たに、常圧蒸留塔より使用温度が低い液化油タンク等を対象とした防食用有機材料を調査し、低価格の汎用ライニングプラスチックの7種類を耐油性試験材料として選定した。

②米国の新材料とその評価法の調査

米海軍研究所（NRL）、オークリッジ国立研究所（OKNL）、バットル記念研究所（BCI）、電力研究所（EPRI）の4研究機関を訪問し、セラミックスの4点曲げ試験法、セラミックス溶射部のレーザーによる再溶融、ゾル・ゲル法による表面被覆などの情報を得た。

2) 予備試験

①材料特性試験

アルミ拡散浸透被覆材、クロム拡散浸透被覆材、アルミめっき材、セラミックスC

V D（化学蒸着）被覆材、ガラス質被覆材の被覆部の断面顕微鏡検査と被覆厚さ測定、被覆硬さ測定などを行い、いずれも目標値を達成した被覆材であることが確認できた。また有機系材料の耐油性試験後の強度特性変化が把握できた。

②使用性能試験

a. 耐水素性試験

液化反応器内の高温高压の水素は、金属材料中に侵入し、鋼中の炭素と反応しメタンガスとなり、粒界に気泡が生じる。気泡は高压となって鋼中に微小な割れを発生させ、水素浸食として現われる。本年度は、技術調査で高緻密性と耐食性の観点から選定された、アルミ拡散浸透被膜材、クロム拡散浸透被膜材、アルミめっき材、セラミックスCVD（化学蒸着）被覆材、ガラス質被覆材を試験した。それ以外に、セラミックス溶射材の追加試験として、溶射層を封孔処理したもの、減圧下でプラズマ溶射をしたものを試験した。試験は、62年度と同じ方法で、水素透過度を測定した。試験の主要な結果は次の通りであった。

- ・アルミ拡散浸透被覆材、クロム拡散浸透被覆材、アルミめっき材、セラミックスCVD被覆材、ガラス質被覆材は、いずれも水素透過を抑制する効果を持つことが見いだされた。
- ・これら材料の水素透過度は、金属母材（2 1/4Cr-1Mo鋼）の水素透過度を100%にした場合、小さい順に、SiC/TiCプラズマCVD被覆材：6.3%、クロム拡散浸透被覆材：9.4%、アルミめっき材：13%、アルミ拡散浸透被覆材（膜厚の異なる2種類）：25%と31%、TiC熱CVD被覆材：34%、ガラス被覆材：34%、TiNプラズマCVD被覆材：41%であった。以上の測定データから、これら表面処理材料の皮膜は、水素の材料中への透過を大きく抑制することが確認された。
- ・溶射層を封孔処理したもの、及び減圧溶射を行なったものについては、水素透過を抑制する効果は認められなかった。

b. 耐油性試験

有機系材料は、一般に防蝕効果は高いが、耐熱性と耐油性が低い。金属材料の腐食が発生している部位で、温度が中程度（250℃程度）以下のところは、有機系材料による防蝕が考えられる。62年度に於いては、常圧蒸留塔を主対象とした中程度の温度領域（150～250℃）用材料として、9種類のエンジニアリングプラスチックを選定し、その耐油性を評価する試験を行なった。本年度は、中程度の温度領域用有機系材料として、4種類のポリイミド系耐熱性エンジニアリングプラスチックを追加選定し、耐油性試験を実施した。本年度は、更に、液化油タンク等の温度領域が100～150℃とやや低い領域で使用される低価格の有機系材料として、7種類の汎用ライニングプラスチックを選定し、耐油性を評価する試験を行なった。試験は、62年度と同様に実施した。即ち、試験に用いた石炭液化油は、

住友金属工業（株）の1t/日PDUで、バトリバ一炭（ベスタ）から得られたナフサと中質油である。耐油性試験の主要な結果は次の通りであった。

・ホリイミフ系耐熱エソジニアリソグアスツクの3種類は250℃で500時間以上の耐油性がある。

・汎用ライソグアスツクの2種類（ソラソ樹脂とフェノール樹脂）は150℃で500時間以上の耐油性をほぼ満足する。

c. 溶剤ソク用材料の鉄イオン溶出量測定試験

1t/日PDU等で溶剤ソク用材料としてSS41材を使用した場合、鉄イオンが溶剤中に溶出し、溶剤水添用触媒の活性低下と触媒層の差圧上昇の原因となることが観察されている。そこで、SS41とSUS304を試験材料とし、1t/日PDUで、バトリバ一炭（ベスタ）を用いて製造された循環溶剤を試験液とし、6週間の溶出試験を行なった。それぞれの溶出速度を測定し、SUS304の溶出速度は、SS41に比べ、約1/10であることを確認した。

3) イソアラントラストの計画立案

P SUイソアラントラストに関し、試験片挿入方法、実施スケジュールについて基本事項を検討した。

2. 機器の開発

(1) レットダウンバルブ等の開発

(イ) 研究目標

本研究では、 SiC 、 Si_3N_4 等のセラミックス、 WC 、 TiC 等の超硬合金およびその複合材料等の新素材を中心に機器類への適用候補材を選定し、最適使用条件を構造に反映させた機器を製作し、PSU、PPでの実証試験を通じて実証プラント以降の大型プラント用のレットダウンバルブ等を開発することを目標とする。

(ロ) 研究計画の内容

1) レットダウンバルブ等の試験研究計画の立案と評価

各種のスラリー制御等において用いられている弁類およびスラリー流量計について、使用環境とプロセス面、材料面、構造面等の実績データを検討／評価する。新しい WC 、 TiC 等の超硬合金、 SiC 、 Si_3N_4 等のセラミックスおよびその複合材の内セラミックスを中心としてそれらの機械的特性、加工性、耐食性を評価し、弁類およびスラリー流量計に適用できる候補材とその製造加工技術を検討し適用候補材を選定する。

2) 適用研究

①スラリー摩耗／キャビテーション試験

選定した候補材に対し、高周波振動でキャビテーションを発生させることにより試験片を損傷させるキャビテーション試験および粒子がせん断的に衝突することにより試験片を損傷させる回転型スラリー摩耗試験を実施する。

②高速噴射試験

スラリー摩耗／キャビテーション試験により選定した候補材に対し、粒子が高速で衝突することにより試験片を損傷させる高速水スラリー噴射試験および高速粉体噴射試験を実施する。

③構造／製作適用試験

候補材の室温における硬度、引っ張り強さ、曲げ強さ等の機械的諸特性を測定する。

④擦過腐食試験

実使用に近い環境で候補材の擦過腐食試験を実施するための設備の詳細設計を行うと共に設備の一部を製作する。

3) 弁類／スラリー流量計の設計

レットダウンバルブ要部の金属製弁供試体モデルを作成し、圧力分布を測定するための流動試験を行い、弁類の最適形状決定のためのデータを取得する。

(ハ) 研究成果概要

1) レットダウンバルブ等の試験研究計画の立案と評価

①ブロックバルブ使用実績調査

米国における石炭液化プラント (Wilsonville Pilot Plant、Fort Lewis Pilot Plant、EDS Pilot Plant、H-Coal Pilot Plant) での、ブロックバルブの使用実績を調査した。その結果、今後の研究計画を立てる前に、

ブロックバルブ必要箇所の分類 (サイズ、プロセス条件等)

必要箇所に応じたバルブタイプの検討

が必要であり、その上で、大型プラント用ブロックバルブ開発のための、バルブタイプおよび用途別の研究計画を作成する必要があることがわかった。

②スラリー流量計使用実績調査

プロセスの特性に合った最適な流量計を選定するため、国内および海外の石炭化学工業で使用されているスラリー流量計を調査した。その結果、レイノルズ数がある程度以上であれば、高温スラリー流体に対して、タップレスベンチュリー形の流量形が使用可能であることがわかった。

2) 適用研究

①試験対象材料

今年度は、試験対象材料としてセラミックスおよび昨年度の研究で良好な耐エロージョン性を示した超硬合金を対象材料として選定した。選定したセラミックスを比重・硬度と共に表1に示す。セラミックスとして実用化されているもののうち、構造材料として適したものはすべて含まれている。

②スラリー摩耗/キャビテーション試験

キャビテーション試験は、ASTM-G32に従って行った。本試験の範囲では、セラミックスについてはキャビテーション・エロージョンは、殆ど発生しないことがわかった。

低衝突角度、すなわちせん断型のスラリーエロージョン特性を調べるために回転型スラリーエロージョン試験を行った。セラミックスのせん断型スラリーエロージョンにおいて、今回の研究範囲では、最も硬度の高い B_4C が一番良い成績を示したが、エロージョン特性と硬度の間には、明確な相関関係は無かった。SEMによる観察から、本試験においては、セラミックスは、ちょうど砥粒により研磨されるような形で摩耗が進んでいることがわかった。試験結果を図1に纏めて示す。

③高速噴射試験

高速でセラミックス微粉を種々角度で試験片に衝突させる高速噴射試験を行った。

今年度対象としたセラミックス材料中で最も硬度の高い B_4C が最も良好な耐エロージョン性を示したが、超硬合金の場合と比べて、硬度と耐エロージョン性との間に明確な相関関係は見られなかった。硬度と耐エロージョン性との関係を図2に示す。セラミックスは衝突粒子により、ぜい性的な損傷を受けており、図3に示す通り、硬度と破壊靱性値との関数で整理した場合、耐エロージョン性と相関のあることがわかった。

④擦過腐食試験

擦過腐食試験装置の詳細設計を行うと共に、弁供試体モデルを製作した。図4に弁供試体モデルの概略図を示す。

3) 弁類／スラリー流量計の設計

レットダウンバルブ内部の各絞り部における減圧効果を確認するため、金属製モデルを用いて流動試験を行った。流動試験に用いた金属製弁供試体モデルの概略図を図5に示す。本図に示す構造で、減圧比は、各差圧条件で安定しており、効果的な減圧状態が確認された。

表1 試験片一覧表

記 号	材 質 名	比 重	硬 度 (Hv)
AO1	Al ₂ O ₃	3.90	1,600
AO2	Al ₂ O ₃	3.90	2,000
ZO1	ZrO ₂	6.00	1,200
ZO2	ZrO ₂	6.00	1,300
SC1	SiC	3.15	2,800
SC2	SiC	3.10	3,100
BC1	B ₄ C	2.45	1,940
SN1	Si ₃ N ₄	3.21	1,690
SN2	Si ₃ N ₄	3.20	1,200
AN1	AlN	3.33	1,000
AN2	AlN	3.30	925
TB1	TiB ₂	4.56	1,940
TB2	TiB ₂	4.40	3,000
SA1	SIALON	3.08	1,650
TC1	TiC	4.90	1,940
TC2	TiC	4.80	2,600

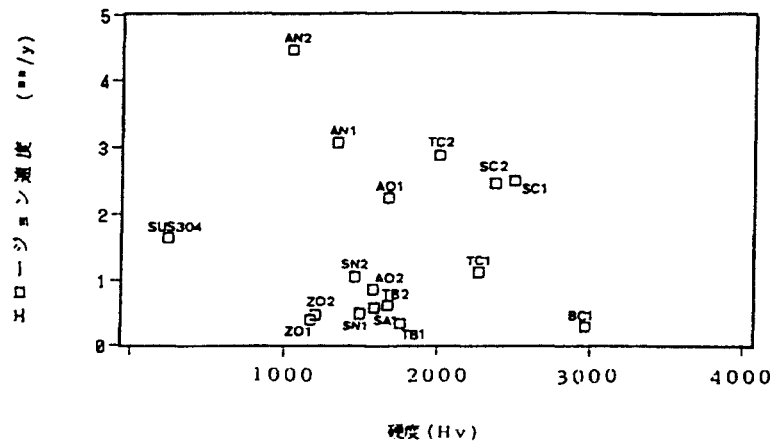


図1 硬度とエロージョン速度
(自然型スラリー噴射試験)

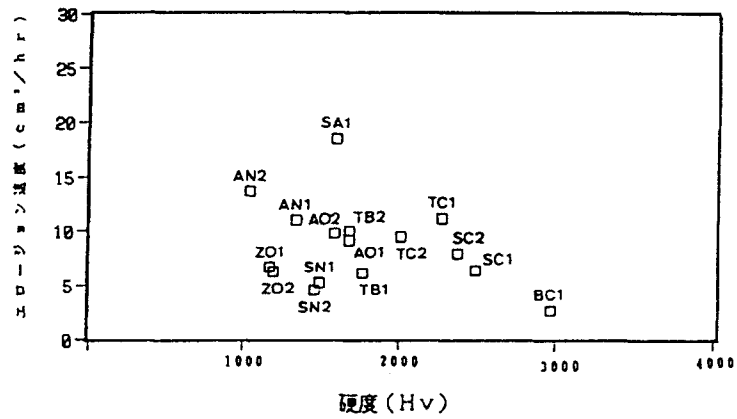


図2 硬度とエロージョン速度
(高速粉体噴射試験)

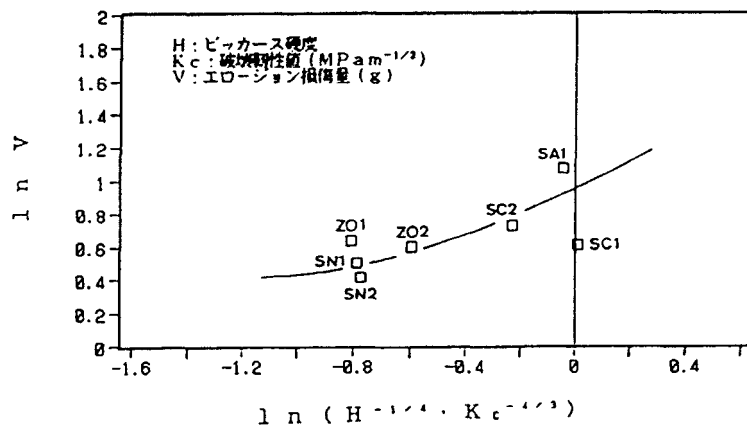


図3 硬度・破壊靱性値とエロージョン損傷量
(高速粉体噴射試験)

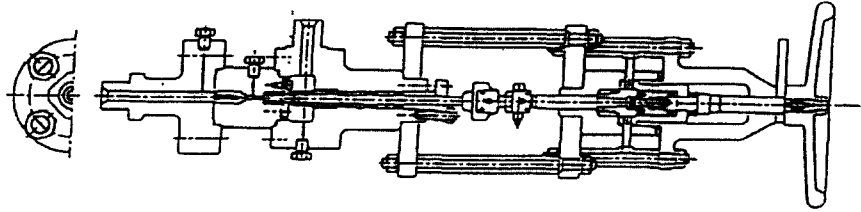


図4 弁供試体モデル (透過測定試験)

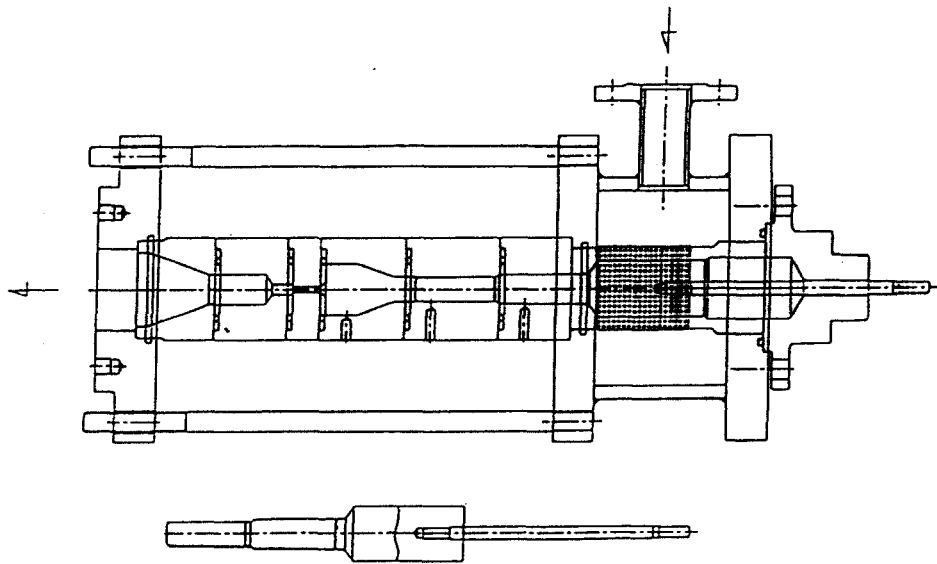


図5 弁供試体モデル (流量測定試験)

IV 炭種選定調査

1. 炭種調査

(イ) 研究目標

石炭液化等の原料としての炭種の賦存状況，炭質特性，液化特性等について明らかにし，技術開発の基礎資料とするとともに開発中のプロセスへの適用性を検討する。

(ロ) 研究計画の内容

- 1) 石炭液化の原料として可能性のある各炭種の賦存状況，生産状況，供給可能性およびその入手コスト等について詳細な調査を行う。
- 2) 昭和62年度に引き続き米国，中国，豪州炭等の分析および液化試験を行いそれらの特性を解析する。
- 3) 特定の炭田・炭鉱について，炭質の垂直・側方変化を調査する。
- 4) 液化特性評価簡易試験装置を用いて，液化特性に対応する有効な炭質特性の指標を明らかにする。
- 5) これらの調査結果を適宜利用できるようにファイル化する。

(ハ) 研究成果概要

1) 成果の概要

① 炭質調査

米国，中国，豪州等の炭種29炭種（表 1）について，炭質特性を明らかにするために化学分析，物性試験ならびに組織分析を行った（表 2）。

② 液化特性評価試験

入手した液化原料用試験試料について，標準条件試験，簡易試験およびラピッドインジェクション試験の液化試験を実施した。各液化試験の条件を表 3に示す。

a. 標準条件試験

内容積500 mlの振盪式オートクレーブを用いて，全炭種について標準条件下での液化試験を行った。中国炭については，反応温度400 ℃，425 ℃，450 ℃，反応時間60分の各条件下で液化試験を行い，結果を日中技術部会の資料として提出した。

b. 簡易試験

マイクロリアクタ試験装置を用いて，米国炭等代表的な試験試料について，反応温度等の反応条件を種々変化させて簡易試験を実施し，条件を設定した。

c. ラピッドインジェクション試験

ラピッドインジェクション液化試験装置を製作し，予備試験を行った。

表 1 昭和63年度試験炭種一覧

米国	中国
ワイオミング州 ブラックサンダー ジャコブスランチ ベルエア・ イーグルビュート コールクリーク ブラックビュート	山東省 兗州興隆庄・ 江蘇省 徐州龐庄・ 遼寧省 阜新海州・ 阜新清河門・ 陝西省 神木樟条塔・ 河南省 義馬楊村・ 吉林省 梅河口・
モンタナ州 スプリングクリーク イリノイ州 リバーキング マードック フィデリティ #11 ペンシルバニア州 シューメーカー バーニングスター #2	遼源・ 雲南省 先鋒・ 内モンゴ自治区 赤峰元宝山・
カナダ	日本
アルバータ州 オベットマーシュ・ ペイントアース	北海道 空知・ 赤平・ 九州 三池・
豪州	
クィーンズランド州 ピークダウンス・ ブラックウォーター・	

・ 新規受入炭種

表 3 液化試験条件

	標準条件	簡易試験	レピッドインジェクション試験
① リアクタ	500 ml オートクレーブ	68 ml マイクロリアクタ	500 ml オートクレーブ 実効内容積100 ml
② 攪 拌	水平振盪 (長軸方向)	複式振盪 (上下・反転)	水平振盪 (長軸方向)
振盪数/min	75 回	100 回(回転速度60°)	75 回
ストローク	50 mm	50 mm	50 mm
スチールボール	15.9 mm 10 個	9.5 mm 8個	12.7 mm 10 個
③ 石炭量 (daf)	10 g	4 g	8 g
④ 溶 剤	DAO 重質アントラセン油	HDAO 軽質アントラセン油	HDAO 軽質アントラセン油
	15 g	6 g	12 g
石炭/溶剤	2/3	2/3	2/3
⑤ 触 媒	酸化第二鉄 1.0 g 硫 黄 0.4 g	酸化第二鉄 0.4 g 硫 黄 0.16g	酸化第二鉄 0.8 g 硫 黄 0.32g
⑥ 昇温速度	4 °C/min	50 °C/min	>350 °C/min
⑦ 反応条件			
反応温度	450 °C	450 °C	450 °C
圧力 初 圧	100kg/cm ²	100kg/cm ²	220kg/cm ²
反応圧	210~240kg/cm ²	210~240kg/cm ²	240kg/cm ²
反応時間	60 min	60 min	60 min
⑧ 冷 却	空 冷	水 冷	内部水冷外部空冷
⑨ 液化特性値	水素消費量 生成ガス 生成水 (計算値) オイル(n-ヘキサン可溶) アスファルテン (n-ヘキサン不溶/トルエン可溶)	水素消費量 (ガス状) 生成ガス 生成水 (計算値) CHS シクロヘキサン 可溶分 シクロヘキサン 転化率	水素消費量 (ガス状) 生成ガス 生成水 (計算値) オイル(n-ヘキサン可溶) アスファルテン (n-ヘキサン不溶/トルエン可溶) トルエン転化率

③ 炭田調査

米国西部ワイオミング州パウダーリバー炭田に分布する低石炭化度亜瀝青炭について、炭層と炭質の変化を現地調査し、試験試料を採取した。

調査炭鉱

- a. ブラックサンダー炭鉱
- b. ジャコブスランチ炭鉱
- c. ベルエア炭鉱
- d. イーグルビュート炭鉱

④ データファイル化

炭質調査および液化特性評価試験より得られた各種データを整理し、ファイル化した。

2) 成果の意義

- ① 昭和63年度末までに、カナダ、豪州、米国、中国、インドネシア等に産する80炭種について、炭質分析ならびに標準条件による液化試験を行った。これらの試験から得られた各種石炭の炭質特性・液化特性は、石炭液化データベースにおける炭種データの蓄積となる。
- ② マイクロリアクタ試験装置を用い、基礎的な実験を行って液化簡易試験の条件を確立した。溶剤として水素化アントラセン油を用い、米国炭等代表的な3炭種について急速加熱・急速冷却の簡易試験を行い、標準条件試験による液化特性と比較した結果、ほぼ等しいオイル収率およびアスファルテン収率を得た（図1）。このことは、液化試験の飛躍的な効率化を意味し、簡易試験が炭田・炭鉱の液化ポテンシャルを評価するうえで有力な手段となることを示唆している。
- ③ 中国炭については、3水準の反応温度条件について液化試験を行い、より詳細な液化特性を明らかにして、小型連続試験装置（BSU）供試炭として甘粛省天祝炭選定の基礎データを提出した。

2. 中国炭液化性能試験

(イ) 研究目標

中国炭の液化試験を、主に中国で実施し、炭種特性、液化特性データを取得し、炭種選定のための資料を作成する。

(ロ) 研究計画の内容

中国炭の液化特性等の研究を効率的に進めるため、中国石炭科学研究院との共同研究を推進する。

(ハ) 研究成果概要

本年度は、データの採取・解析精度の向上に重点を置いた。

小型連続試験装置を用いた試験では、遼寧省沈北褐炭、甘肅省天祝炭及び陝西省神木（四門溝）炭の once through 運転と溶剤循環運転とを実施した。これらの運転で得られた液化油類のサンプルを日本に持ちかえって詳細な分析・解析を行い、炭種間の液化特性の差異を把握した。

その結果、天祝炭及び沈北炭は、神木炭に較べて液化しやすく、一次液化油にパラフィン類、ナフテン類が多く、アロマ類が少ないことが判った。

また、中国より取り寄せた8種類の石炭（天祝炭、神木四門溝炭、神木寧条塔炭、楊村炭、梅河口炭、先鋒炭、赤峰元宝山炭、阜新清河門炭）についてオートクレーブ試験を行い、液化特性を把握した。

V 石炭液化油製品の用途及び精製技術

1. 石炭液化油のアップグレーディングおよび石油混合技術の開発

(イ) 研究目標

わが国の液体燃料精製技術とその利用体系に最も適合する石炭液化油の精製技術及びその製品油の用途技術の開発を行う。

(ロ) 研究計画の内容

1) ナフサ留分及び全留分の水素化精製技術の研究

①マイクロ反応装置により、バトルリバー炭・モエール褐炭から得られた液化油を水素化精製し、液化油の性質による違いを比較する。

②触媒の寿命試験を行う。

③製品設計の見直し及び液化油劣化原因の解明を行う。

2) 灯・軽油留分の水素化精製技術の研究

バトルリバー炭液化油のマイクロ反応装置による水素化精製実験を行い、水素化精製油の燃料油としての性能を評価する。また貯蔵安定性、ガスタービン燃焼及びディーゼルエンジン燃焼に関する予備実験を開始する。

3) 軽油留分の水素化分解技術の研究

バトルリバー炭軽油留分を原料油として、マイクロ反応装置でナフサを製造する水素化分解実験を行う。また、原料油および生成油の性状、組成を把握し、これまでに実施してきたものと比較評価する。

(ハ) 研究成果概要

1) ナフサ留分及び全留分の水素化精製技術の研究

①アップグレーディング技術

a. バトルリバー炭液化油ナフサ留分の水素化精製

バトルリバー炭液化油のナフサ留分は、ヤルーン炭液化油のナフサ留分と同程度の多くの酸素を含有し、窒素分はこれまでの液化油中で一番多く含まれている（表1-1）。精製の難易としては、ヤルーン炭液化油＞バトルリバー炭液化油＞イリノイ炭液化油の順であった（図1-1）。原料液化油の性質の違いにより生ずる精製の難易については窒素化合物のタイプと存在量の差及び妨害物質である酸素化合物の存在量の差で説明出来ることがわかった。酸素化合物による妨害効果は、窒素化合物と酸素化合物が触媒の活性サイトに競争的に吸着するために生ずると考えられる。また石油系ナフサとの混合精製における相乗効果（図1-2）も反応種の競争吸着で説明できることがわかった。つまり、酸素化合物等の妨害物質を含まない石油系ナフサで希釈することにより、妨害物質の濃度が低下し、その結果、相乗効果が現われたものと考えられる。

b. バトルリバー炭およびモエール炭液化油全留分の水素化精製

バトルリバー炭液化油の全留分を水素化精製し、精製油を分留して各留分の性状を分析した。ナフサ留分では、留分別に水素化精製した場合に比べて脱窒素速度が極端に遅くなることがわかった（図1-3）。原因としては、高沸点留分中の窒素、酸素化合物による妨害効果と、高沸点窒素化合物の軽質化による効果が考えられる。この結果より、ナフサ留分は灯油・軽油留分とは別個に水素化精製するべきであることが示唆される。

c. バトルリバー炭液化油ナフサ留分を用いた寿命試験

ナフサ留分を用いた触媒の寿命試験は、反応器のコーキングがトラブルのため実施出来なかったが、触媒の充填方法を改善することにより2000時間の寿命試験が実施出来た（図1-4）。触媒の活性低下にはナフサ中のガム分が関係していると考えるので、ガム分のないサンプル油で試験しないと本来の寿命は予測出来ないが、他の留分と同様に短期間で活性低下はないことがわかった。

②用途技術の開発

a. 灯油留分の製品設計の見直し

灯油留分単味の水素化精製で製造した精製灯油は実用性能上の問題があった。原因としては、石油系灯油と同じエンドポイントでは高すぎる、熱安定性が悪い、煙点は低すぎる等が考えられた。対策として、エンドポイントを低下させてストーブの芯中での揮発性を改善することが考えられるが、その場合の他の性状にどのような影響があるかが問題になる。そこで性状変化を測定したところ、高沸点留分をカットすると煙点が向上することがわかった（図1-5）。従ってエンドポイントの低下は性能が向上する方向であると思われる。今後熱安定性の測定によりエンドポイントの調整がどのような影響を持つか把握する必要がある。

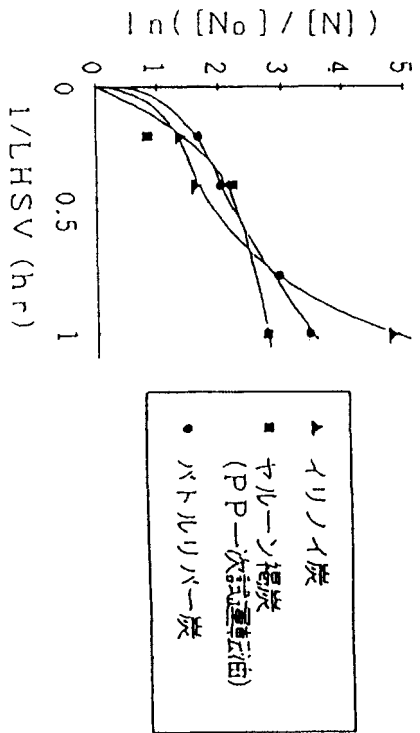
b. 液化油劣化原因の究明

液化油劣化原因を究明するため、劣化油中のガム分をFT-IRで分析した。その結果、ガム分には酸素化合物が濃縮されていることがわかった。

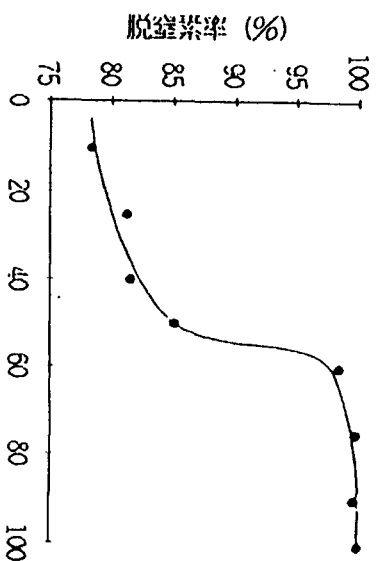
表 1-1 炭化油ナフサ留分(型油)の性状

原料名	イリノイ炭	ヤルーン油炭	バートルリバー炭
比重(15/4℃)	0.3085	0.8149	0.7977
揮発ガス(m ³ /100cc)	-	36	30
元素分析			
C (wt%)	84.3	83.1	35
H (wt%)	12.7	12	13
O (wt%)	1.35	3.21	2.43
S (ppm)	3100	1440	1690
N (ppm)	2550	2180	3770
元素分析 窒素分 (vol%)	71.5 11.4 17.1	45.5 25.3 27.5	73.3 14.9 11.2
ガスクエーク量 (℃)	139 52 102 202 302 402 502 602 702 802 902 952 972 992	34 39 85 97 103 120 133 142 160 170 176 184 188 193	30 33 63 86 97 108 125 136 149 166 175 180 182 203

== P-P-一次式運動速度 (三要素別速度)



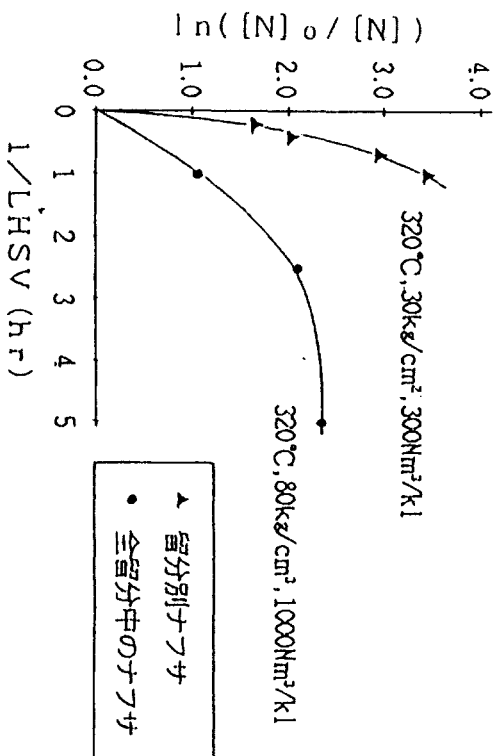
精製条件 320℃, 30k ϕ /cm², H₂/Oil = 300Nm³/kg
図 1-1 炭化油ナフサ留分の脱窒素速度比較



石油混合率 (vol%)

反応条件 320°C, 30k ϵ /cm 2 , 5.0 hr $^{-1}$, 300N cm^2 /Kl

図1-2 石油混合による脱燬率の向上 (バトリリバー炭ナフサ)



1/LHSV (hr)

図1-3 バトリリバー炭液化油の脱燬率速度

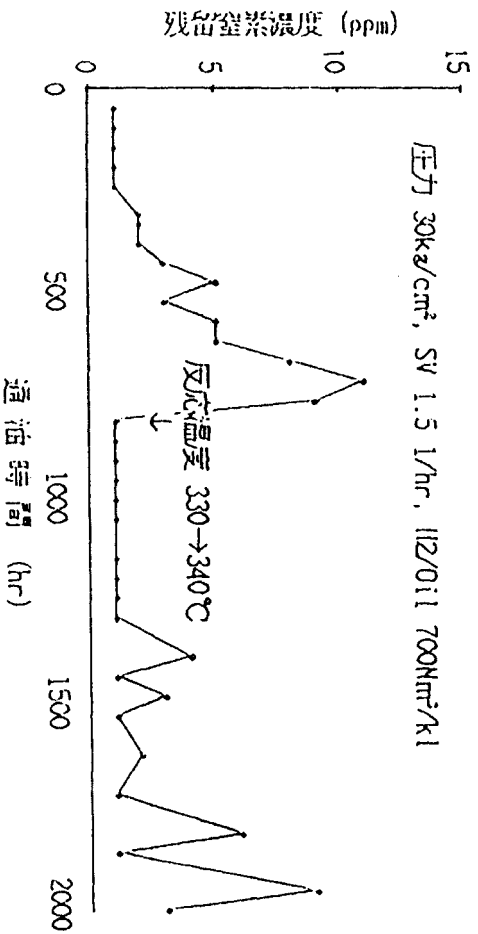
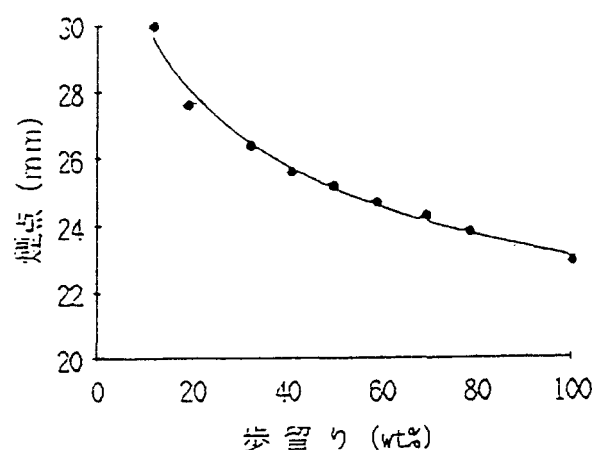


図1-4 バトリリバー炭ナフサ留分の水素化精製寿命試験



反応条件 320℃, 30kg/cm², 5.0hr⁻¹, 300Nm³/kl
 図1-5 石油混合による脱窒素率の向上 (バトルリバー炭ナフサ)

2) 灯・軽油留分の水素化精製技術の研究

①マイクロ反応装置による研究

a. 水素化精製実験

バトルリバー炭液化油の脱窒素反応性をワンドアン炭液化油及びイリノイ炭液化油と比較した。試料油は灯油／軽油混合油（60／40、vol比）、灯油及び軽油を用いた。

脱窒素反応速度定数は

ワンドアン炭液化油＞イリノイ炭液化油＞バトルリバー炭液化油の順であった。

（図2-1）。また軽油中の窒素分は灯油中の窒素分よりも除去しにくいことが判明した（図2-2）。精製油の燃料性状は灯油煙点、軽油セタン指数ともにワンドアン炭液化油＞バトルリバー炭液化油＞イリノイ炭液化油の順であった（図2-3、4）。

b. 石油混合適合性（低温特性）の研究（表2-1）

液化油軽油の低温化における作動性は石油軽油よりも少し優れていた。しかし、その差が低温流動性向上剤添加の有無にかかわらず、1～3℃と小さいので液化油を石油に混合しても作動限界温度の低下は見られなかった。

作動限界温度に対する添加剤の効果は1～2℃と小さく、その効果に及ぼす液化油混合の影響は25%程度の混合比率では評価できるほど大きくはなかった。また流動点に対する添加剤の効果から見て液化油軽油を石油軽油へブレンドすることによる添加剤効果の阻害は起こっていないと言える。

一般に石油製品についてはCFPPと作動限界温度との相関が良いことが報告されている（たとえばSAE paper 885019）が、液化油についてはこのような相関がまだ確認されていないので、データ蓄積が必要となろう。

②用途技術の開発

a. 貯蔵安定性の研究（表2-2、図2-5）

UOP加速貯蔵試験（酸素、100℃、16h）を行った結果、液化油灯油（バトルリバー炭液化油、単独水素化精製油、120kg/cm²G、380℃、1.8h⁻¹）は石油灯油に比べて、酸化雰囲気下での貯蔵に伴う色相、煙点の低下が大きく、ガムの生成が認められた。酸素吸収量も液化油の方が多く、石油灯油の4倍程度であった。液化油灯油の酸素吸収においては誘導期が存在し、貯蔵期間の経過に伴い酸素吸収が急速に増加することがわかった。

酸素吸収により生成した酸化劣化物の組成及び劣化物防止対策が今後の課題となる。

b. ガスタービン燃焼特性の研究（表2-3）

ガスタービン実験装置を新たに設置し、試運転及び予備実験を行った。予備実験は、航空タービン燃料油の規格（JIS K2209）をほぼ満たす精製液化油（バトルリバー炭液化油、単独水素化精製油、80kg/cm²G、390℃、3.0h⁻¹）を試作し、第一タービンの回転速度と動力計負荷を等しくするような条件下で、石油の性能と比較した。

この結果、出力タービンの最高回転速度付近においては自動停止機構が作動し、この領域では再現性のあるデータが得られないことがわかった。

今後は、出力タービン回転速度と出力との関係を考慮して各試料油毎に出力特性曲線の最高出力点を把握して、それぞれの燃料消費率、排気ガス特性を比較する必要がある。

c. ディーゼルエンジン燃焼特性の研究

AVL研究エンジンの据付・試運転を終えた。動力計、エンジン制御装置等は平成元年度に設置する予定である。

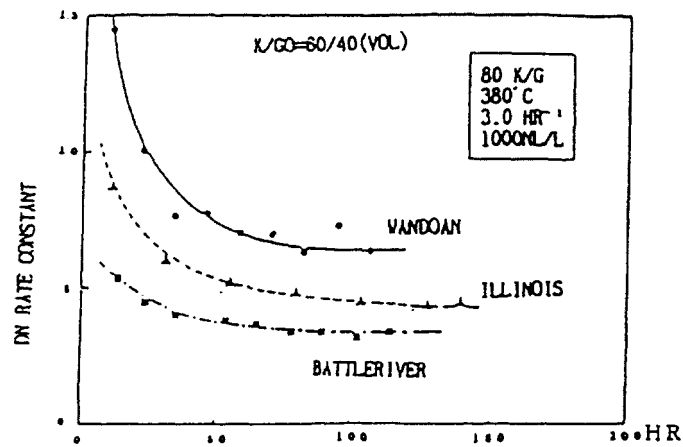


図 2 - 1 各種液化油の脱窒素反応速度定数

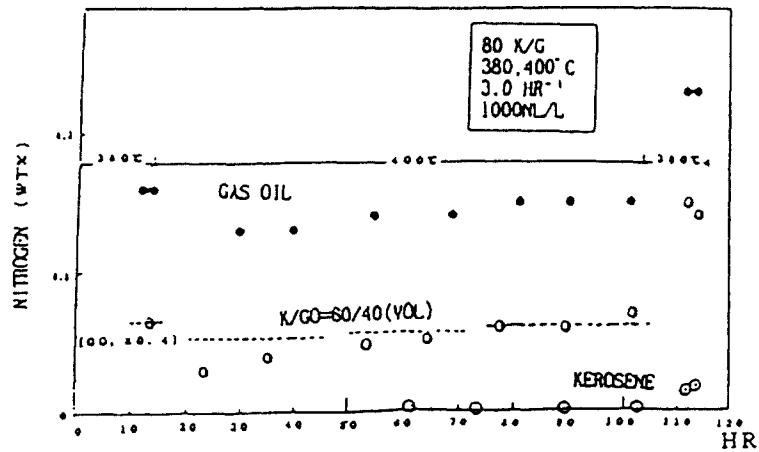


図 2 - 2 バトルリバー炭液化油の窒素濃度変化

表 2 - 1 軽油留分の低温特性

	COAL-DERIVED GAS OIL. (=1)		PETROLEUM GAS OIL.		COAL./PETROL. (25/75)	
FLDY INTRINSIC (177)	0	200	0	200	0	200
OPERABILITY LIMIT (°C) (=2)	-15	-18	-13	-15	-13	-15
CLOUD POINT (°C)	-10	-10	-3	-3	-5	-5
CIXD FILTER PLUGGING POINT (°C)	-12	-12	-7	-7	-7	-3
POUR POINT (°C)	-15	-42.5	-7.5	-25	-7.5	-27.5

(=1) VANDUOAN COAL LIQUID, 120K/G, 380°C, 1.8HR⁻¹

(=2) JAPANESE DIESEL PASSENGER CAR

表 2 - 2 灯油留分の性状 (UOP 加速貯蔵試験)

	PETROLEUM KEROSENE		COAL-DERIVED KEROSENE (*)	
COLOR (SAYBOLT)	BEFORE +30	AFTER +27	BEFORE +30	AFTER +23
SMOKE POINT (MM)	24.5	19.5	20.0	9.6
COPPER CORROSION (50°C, 2HR)	1A	1A	1A	1A
EXISTENT GUM (MG/ML)				
n-HEPTANE SOL.	0	0	0	6
n-HEPTANE INSOL.	0	0	0	0
OXYGEN ABSORBED @16HR (MG/G)	0	0.192	0	0.757

(*) BATTLE RIVER COAL LIQUID, 120K/G, 380°C, 1.8 HR⁻¹

表 2 - 3 灯油留分の性状 (ガスタービン予備実験)

	PETROL. REFNO.	COAL. (*) REFNO.
DENSITY @ 15°C (G/ML)	0.7909	0.8764
SMOKE POINT (MM)	24.5	20.0
COPPER CORROSION (50°C, 2HR)	1A	1A
NET HEATING VALUE (CAL/ML)	8,053	8,595
FREEZING POINT (°C)	-49.5	-53.0
SULFUR (PPM)	50	1
NITROGEN (PPM)	<1	<1
NAPHTHALENES (%)	<1	<1

TESTING METHODS : JIS K2209

(*) BATTLE RIVER COAL LIQUID
30K/G, 350°C, 2.0 HR⁻¹

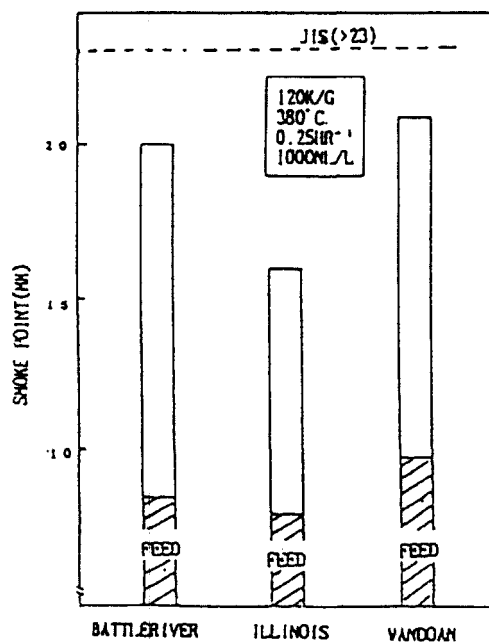


図 2 - 3 各種液化油 (灯油留分) の煙点

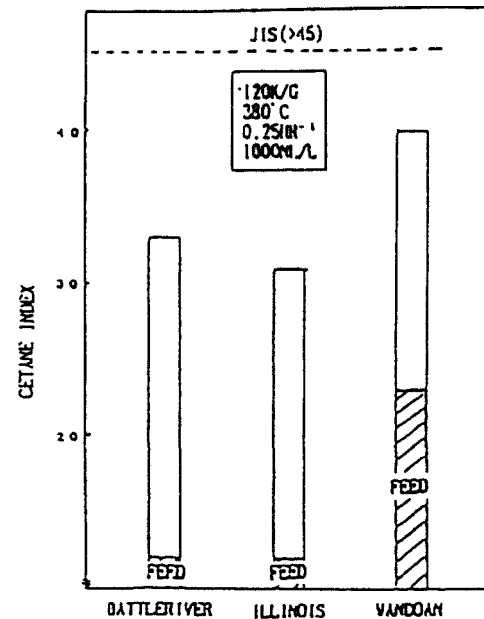


図 2 - 4 各種液化油 (軽油留分) のセタン指数

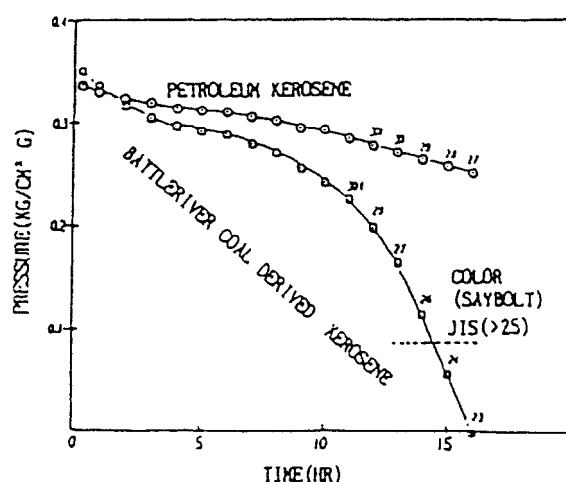


図 2 - 5 酸素圧力の変化 (UOP 加速貯蔵試験)

3) 軽油留分の水素化分解技術の研究

① バトルリバー炭軽油留分の水素化分解

a. 水素化精製

水素化分解の方法は、前段で水素化精製し、得られた水素化精製油を分解原料油として、後段で水素化分解する 2 段法であり、使用した触媒はいずれも市販触媒である。

表 3 - 1 に水素化精製条件と原料油および水素化精製油の性状を示す。今回のバトルリバー炭軽油留分の水素化精製油は、これまでに用いたイリノイ炭循環溶剤の 420℃ 留分およびイリノイ炭循環溶剤に比べ、脱窒素反応が最も進んでおり、窒素分は 0.2 ppm まで減少している。また、水素化反応も進んでおり、水素消費量は 407 Nl/l と最も多く、H/C は 1.741 と最も大きくなっている。

b. 水素化分解

(a) 反応温度と分解率

図 3 - 1 に示すように、同一分解率を得るための反応温度は、分解原料油、(水素化精製油) によって大きく異なっている。反応温度の最も低いバトルリバー炭軽油留分と最も高いイリノイ炭循環溶剤の差は、約 90℃ である。

(b) 分解率と水素消費量

図 3 - 2 に示すように、同一分解率での水素消費量は、リサイクル運転の方がワンスルー運転より多くなっている。これは、リサイクル運転ではナフサ指向運転を行っており、生成物がすべて、ガスとナフサに転化しているためで

ある。分解原料油種間で比較すると、バトルリバー炭軽油留分の消費量が最も少ない。また、前段の水素化精製による消費量とリサイクル運転での分解率70vol%における消費量を加えた、トータルでの消費量は、イリノイ炭循環溶剤の420℃⁻で、760Nl/l、イリノイ炭循環溶剤で、690Nl/l、バトルリバー炭軽油留分で、670Nl/lとなっている。

(c) 分解率と収率

図3-3に示すように、同一分解率での収率は、分解原料油によって異なっている。特に、反応温度の最も高かったイリノイ炭循環溶剤はガス収率が、最も高くなっている。

(d) 生成油の組成

図3-4に、ワンススルー運転における、ナフサ留分(C5-180℃)の組成を示す。分解原料油種間で共通して言えることは、反応温度の上昇(分解率の上昇)にともない、パラフィン分は増加、芳香族分は減少、そしてナフテン分はトータルとして減少している。

図3-5に、リサイクル運転における、ナフサ留分の組成を示す。リサイクル運転では、反応温度を上昇しても組成はあまり変化しない。

図3-6に、ワンススルー運転における灯油留分(180-250℃)の組成を示す。共通して言えることは、パラフィン分が、約3wt%と極端に少ない。また、反応温度を上昇しても、パラフィン分は変化しない。これはナフテンの開環反応が進まないためである。

図3-7に、リサイクル油(180℃⁺)の組成を示す。反応温度を上昇しても、組成はあまり変化していない。しかし、イリノイ炭循環溶剤から得られたものは、反応温度が高いためか、ナフテン分が減少し、パラフィン分が増加している。

(e) 製品性状

表3-2に、製品性状を示す。ナフサ留分はすべて、実在ガムが2mg/100ml以下、酸化安定度(誘導期間法)は1440分以上となっており、安定性に優れている。オクタン価はイリノイ炭循環溶剤のリサイクル運転で得られたものが、82.4と最も高い。

その他の留分については、バトルリバー炭軽油留分から得られたものがいずれも優れている。

表3-1 原料油の水素化精製前後の性状

	イリノイ炭素処理剤420℃		イリノイ炭素処理剤		バトルリバー炭素油留分	
	未処理	水素化	未処理	水素化	未処理	水素化
反応温度 ℃		400		400		395
反応圧力 kgf/cm ²		151		151		151
LHSV		0.5		0.5		0.5
H/oil比 ml/l		1000		1000		1000
水素消費量 ml/l		374		381		407
密度 @15℃ g/cm ³	1.009	0.922	1.026	0.938	0.988	0.898
引火点 (PM) ℃	118	64	122	81	124	79
反応試験	中性		中性		中性	
粘度 @50℃ cSt	5.541	3.063	9.127	3.823	5.002	2.721
凝結点 ℃	-37.5	<-45	-32.5	<-45	-10	-20
残炭 wt %	0.16	0.04	0.93	0.05	0.18	0.00
元素分析 C wt %	88.73	87.78	88.75	88.17	88.13	87.25
H wt %	9.10	12.12	8.83	11.73	9.59	12.75
N wt ppm	3900	2	4900	36	4500	0.2
S wt ppm	840	1	1250	<1	260	0.6
O wt %	1.7	0.1	1.8	0.1	1.8	0.1
H/C (原子数比)	1.222	1.646	1.186	1.585	1.296	1.741
組成 S wt %		55.7		63.0		78.1
1A wt %		28.3		25.8		18.4
2A wt %		7.7		6.0		2.1
3A ⁺ wt %		7.3		4.7		1.0
R wt %		1.0		0.6		0.4
減 留 ℃ IBP	206	127	206	140	214	128
(GCD) 10 %	239	202	241	208	266	208
30 %	274	246	279	251	278	247
50 %	303	270	314	278	292	263
70 %	338	299	353	313	309	282
90 %	373	340	412	361	344	314
EP	406	383	492	433	412	380

表3-2 製品性状(平均値)

分解原料油	イリノイ炭素処理剤420℃		イリノイ炭素処理剤		バトルリバー炭素油留分	
	ワンスルー	リサイクル	ワンスルー	リサイクル	ワンスルー	リサイクル
ナフサ . C5-180℃ 密度@15℃ g/cm ³ オクタン価	0.776 69.3	0.758 68.8	0.780 79.6	0.760 82.4	0.759 68.8	0.746 72.7
灯油. 180-250℃ 密度@15℃ g/cm ³ 煙点 mm セイボルト色	0.865 16 +29		0.883 13 +21		0.862 16 +30	
軽油. 250℃ ⁺ 密度@15℃ g/cm ³ ASTM色	0.890 4		0.935 >8		0.851 L 1.0	
リサイクル油. 180℃ ⁺ 密度@15℃ g/cm ³ ASTM色		0.848 L 1.5		0.922 >8		0.838 L 0.5

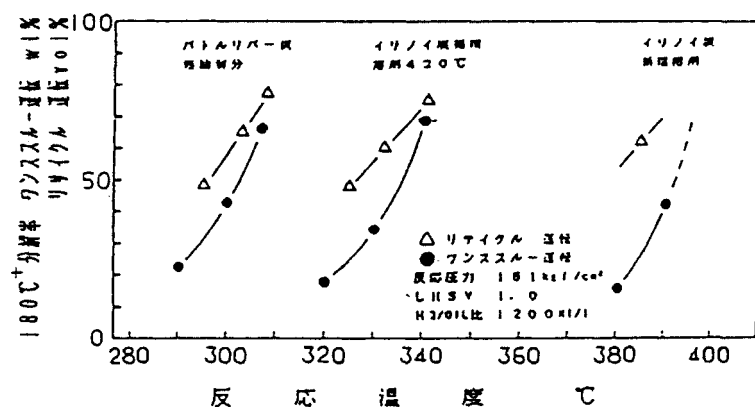


図 3-1 反応温度と分解率の関係

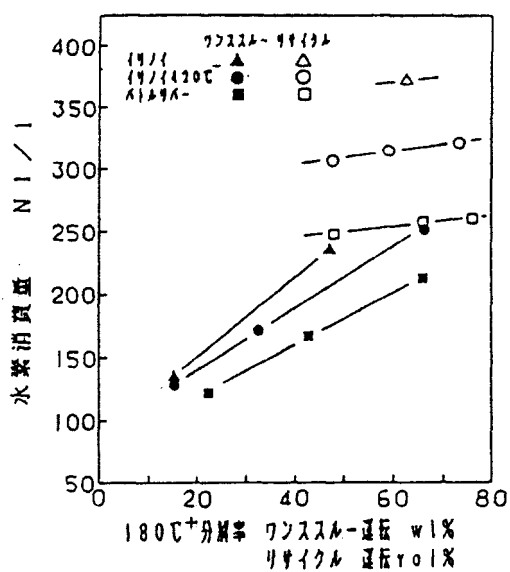


図 3-2 分解率と水素消費量の関係

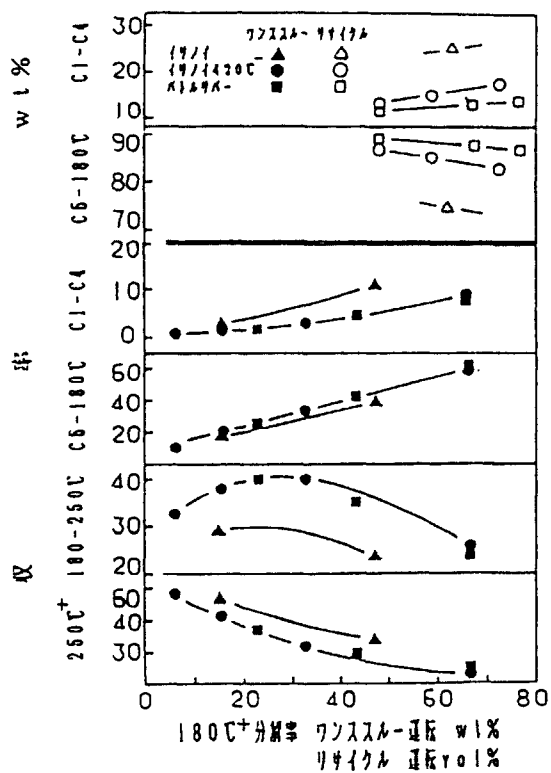


図 3-3 分解率と収率の関係

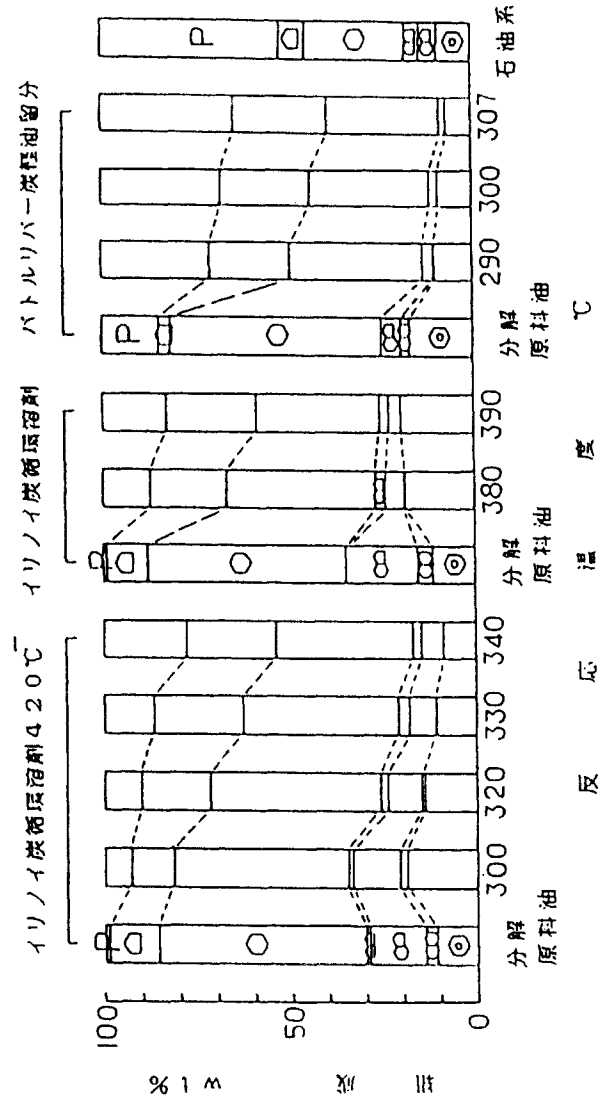


図 3-4 C5-180℃ 留分の組成 (ワンスルー運転)

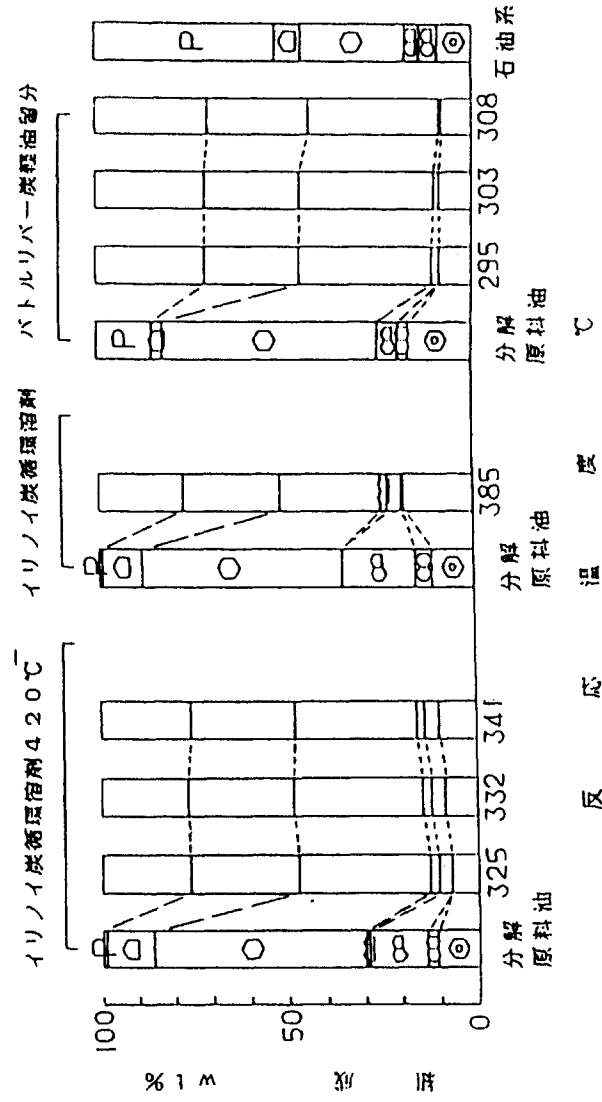


図 3-5 C5-180℃ 留分の組成 (リサイクル運転)

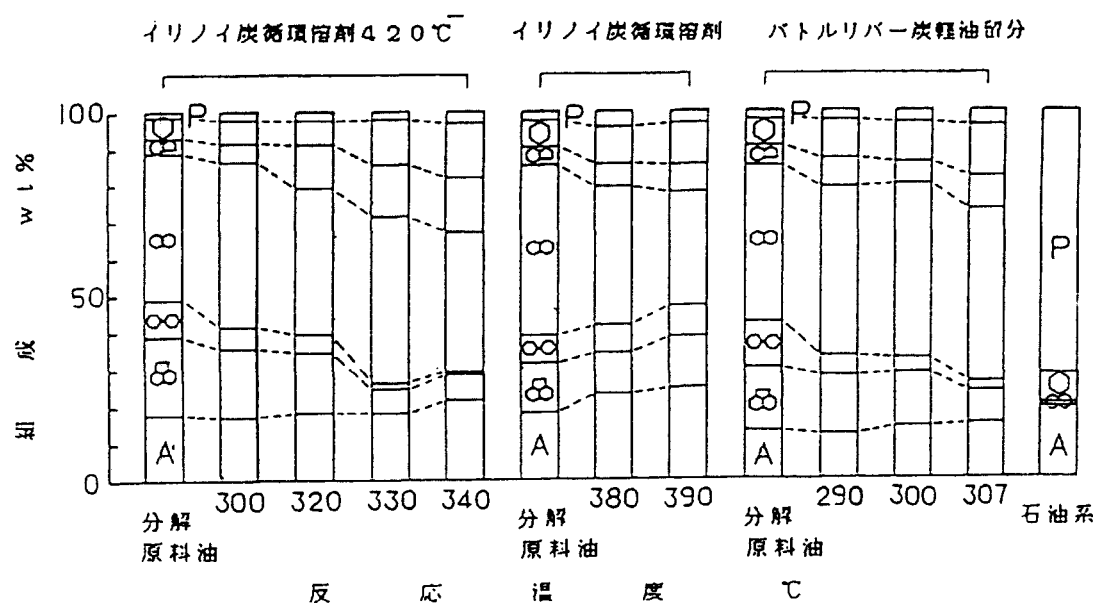


図 3-6 180-250℃ 留分の組成 (ワンスルー運転)

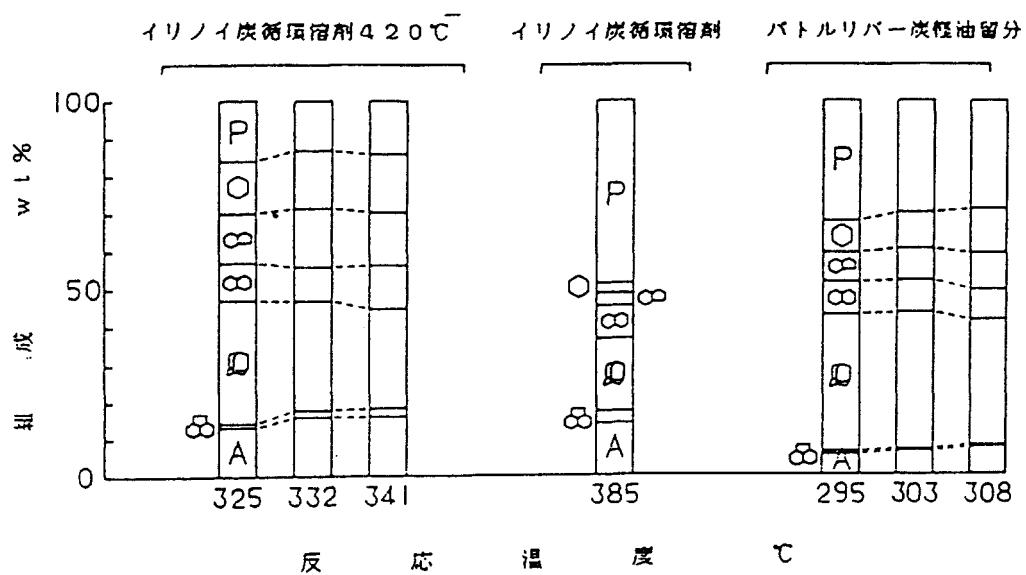


図 3-7 リサイクル油の組成 (リサイクル運転)

2. 石炭液化油のアップグレーディング^{同新触媒}および石炭混合技術の開発

(イ) 研究目標

わが国で開発がすすめられている、石炭液化プロセスから生成する石炭液化油（ナフサ、灯油、軽油）の精製反応に適した新触媒の開発を目指す。

(ロ) 研究計画内容

(1) 触媒設計

石炭液化油のアップグレーディングに要求される触媒機能をモデル反応を基盤として見出し、液化油の精製に適した触媒の設計を行う。

(2) 触媒調製と物性測定

調製した触媒の物性と反応特性の関係を総合的に検討し、さらにE S C A等の手段により高次物性解析を行う。

(3) 触媒評価

触媒スクリーニング用反応装置を設置し、触媒スクリーニングテストおよび反応条件の探索を行う。

(ハ) 今後の課題

高活性触媒を設計するに当たり、モデル化合物を用いて芳香族の水素化能および水素化分解能の発現ならびに脱窒素反応により発生するアンモニアに対する被毒防止対策を検討する。次に液化油を用い選定された触媒について短期のライフテストを実施する。

3. 石炭液化油中のヘテロ化合物等の分離技術と用途の開発

(イ) 研究目標

石炭液化油に含有されているO、N等のヘテロ原子を含む化合物の効率的な分離技術を開発し、分離したヘテロ化合物の有効利用について調査を行う。これにより、

- (1) 石炭液化油のアップグレーディングのコスト低減
- (2) ヘテロ化合物の付加価値向上による石炭液化プロセスの経済性向上が期待できる。

(ロ) 研究計画の内容

- (1) 石炭液化油中のヘテロ化合物の分離に対する下記分離技術の具体的な適用の可能性と問題点を詳細に調査する。

- ① 蒸留冷凍技術
- ② 抽出技術（熱水、酸／アルカリ 等）
- ③ 超臨界ガス抽出技術
- ④ 圧力晶析技術
- ⑤ 晶析技術（通常法）
- ⑥ 吸着技術
- ⑦ 液体膜分離技術

- (2) 調査結果に基づき、手持ち装置等を用い、液化油留分（ナフサ留分、中間留分）中のヘテロ化合物分離に対する各種分離技術の適用性を実験的に確認する。
- (3) (2)の結果に基づいて、最適分離プロセスのベンチスケール試験装置を製作し、詳細なプロセス性能を確認し、エンジニアリングデータを採取する。
- (4) 上記で分離されるヘテロ化合物の有効利用について調査、検討する。

昭和63年度は、アップグレーディングの際の水素消費量の低減を目的として、液化油中のヘテロ化合物を除去する分離技術の予備実験に着手し、

- ① 石炭液化油中のヘテロ化合物等の組成分析
- ② 石炭液化油中のヘテロ化合物の分離実験を行う。

(ハ) 研究成果概要

- (1) 石炭液化油中のヘテロ化合物の組成分析

石炭液化油中のヘテロ化合物の分離実験に先立って、液化油中のヘテロ化合物の種類と量、分布を知るために、バトルリバー炭液化油ナフサおよび中質油を用いて以下の分析を行った。

- ① 酸・塩基抽出

バトルリバー炭液化油試料について、酸・塩基抽出を行った。酸性成分、塩基性成分は、下記②により、成分の同定を行い、さらに中性成分は、シリカゲルおよび

アルミナを用いたカラムクロマト法により中性ヘテロ成分の分離を試みた。

② 酸性、塩基性成分の同定

酸・塩基抽出によって得られた酸性、塩基性成分についてGC-MSによる成分の同定を行った。また、標準試薬に基づくガスクロマトグラムの標準保持指標と化学構造の関係から、未知異性体のガスクロマトグラムの保持指標を推算し、異性体の同定を試みた。

以上の分析の結果、バトルリバー炭液化油中のヘテロ化合物の主なものは、ナフサ、中質油ともに酸性成分であり、アルキルフェノールが主体であることが分かった。ナフサ中の酸性成分のガスクロマトグラムを図1に示す。

塩基性成分は、アルキルビリジン、アルキルキノリンなど、アルキル異性体が多いが、これらのアルキル基の位置決定は難しい。今後、よりきめ細かい分画と標準試薬による保持指標データの充実を図り、異性体同定の精度を向上させる必要がある。

(2) 石炭液化油中のヘテロ化合物の分離実験

バトルリバー炭液化油（ナフサおよび中質油）中のヘテロ化合物の分離実験として、以下の実験を行った。

① アルカリ抽出

抽出剤に水酸化ナトリウム水溶液を用い、液化油中の酸性成分の抽出実験を行い、アルカリの濃度、量、抽出温度等の影響を調べ、最適条件を探索した。

その結果、酸性成分の抽出率（FT-IR分析でフェノール性-OHを定量して算出）は、ナフサではほぼ100%、中質油では90%近い値であった（図2）。

また、抽出温度の影響では、中質油の場合、温度の上昇につれて抽出率は低下した。（図3）

② 酸抽出

抽出剤に硫酸を用い、液化油中の塩基性成分の抽出実験を行った。塩基性成分は、その量を直接、正確に定量することが難しいため、抽出率として脱窒素率（元素分析値による）を用いた。酸性成分の抽出率は、ナフサ、中質油とも60%程度であった（図4）。窒素分には、酸では抽出されないものも含まれているため、抽出率が低くなっている。

抽出温度の影響は、ナフサでは高温側で高い抽出率が得られた（図5）。

③ 熱水抽出

オートクレーブ装置を改造し、装置の試運転を行った。高温、高圧下での油-水分離条件を検討した。

④ 超臨界ガスクロマト分離

超臨界ガスクロマト装置を購入、設置し、標準試薬およびバトルリバー炭液化油（ナフサおよび中質油）を用いて分析条件の予備検討を行った。

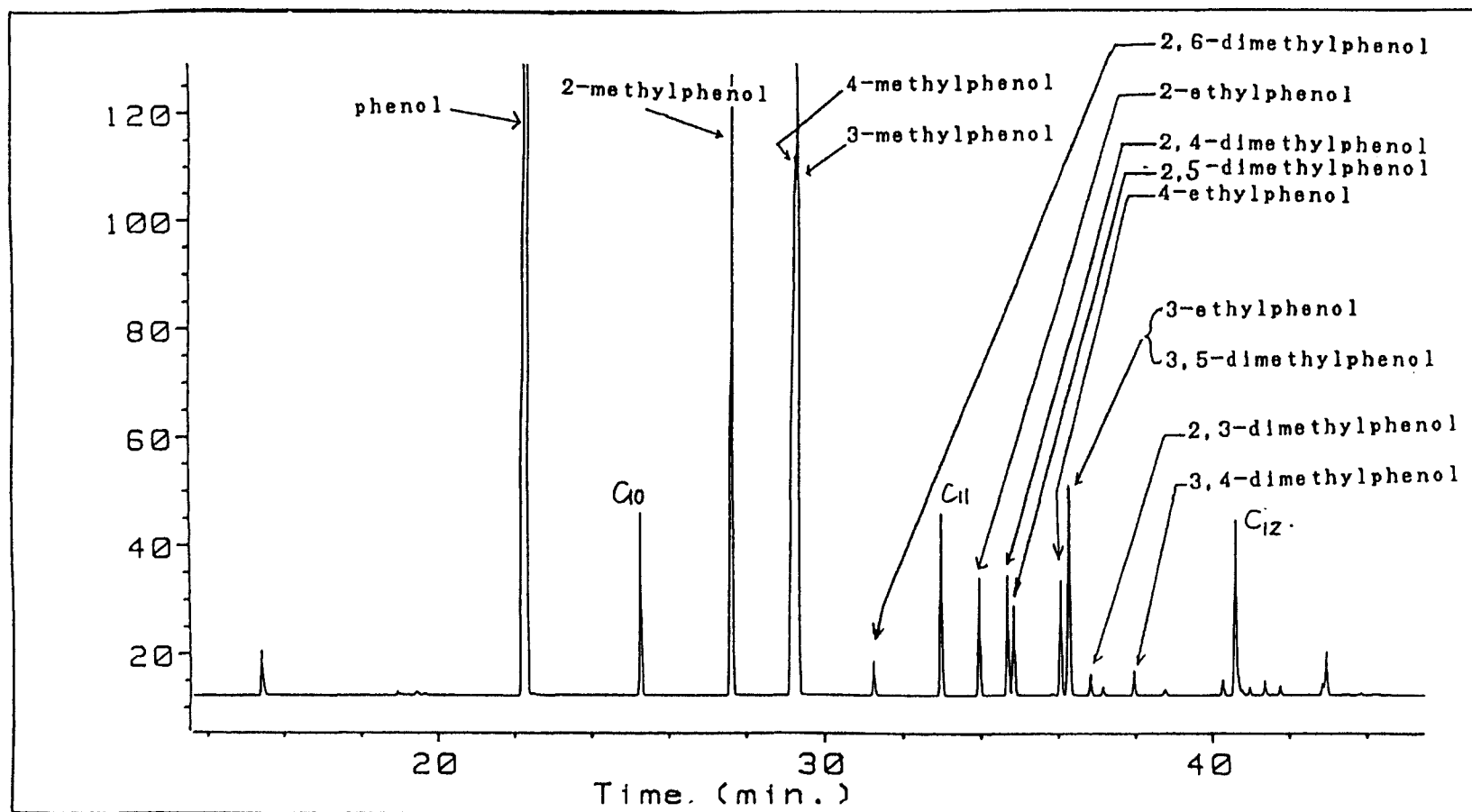


図1 ナフサ酸性成分のガスクロマトグラム

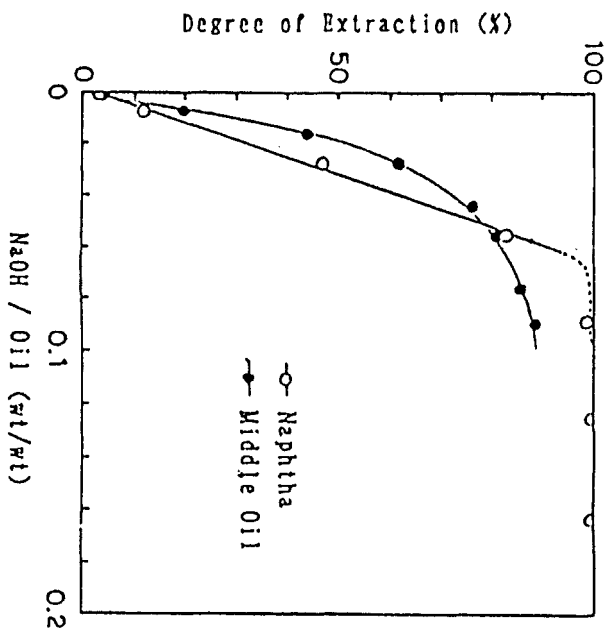


図2 アルカリ量と抽出率の関係

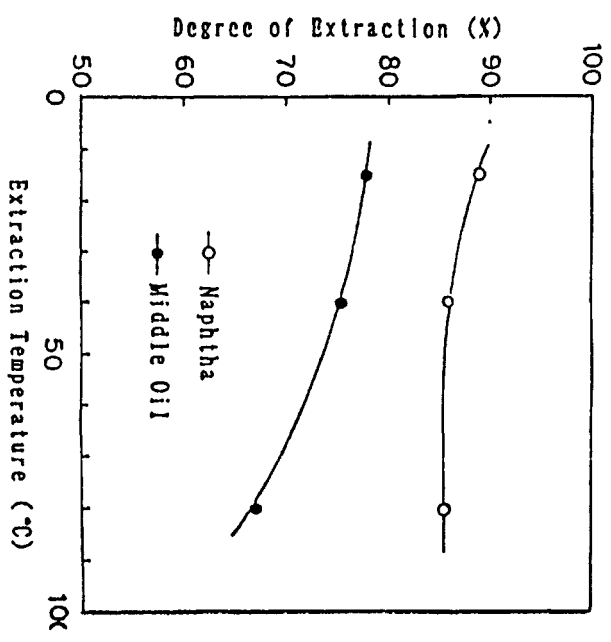


図3 アルカリ抽出における抽出温度の影響

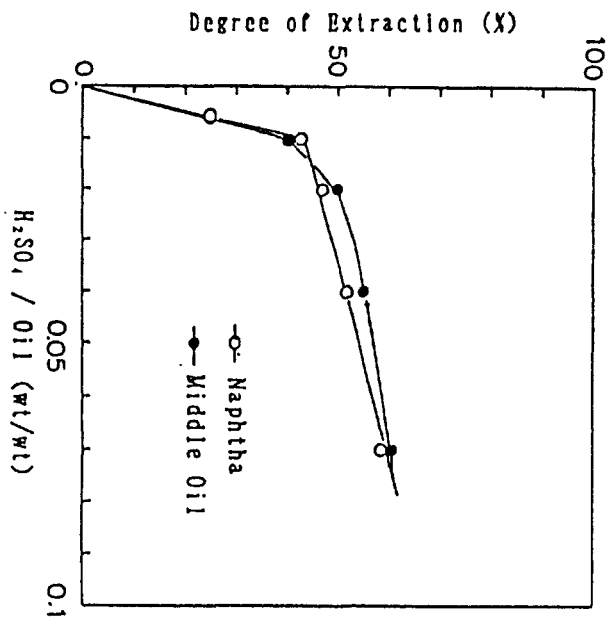


図4 酸量と抽出率の関係

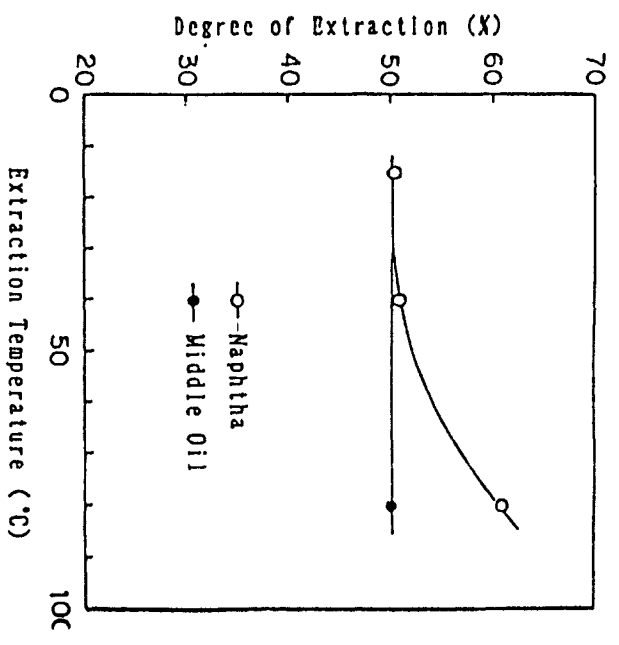


図5 酸抽出における抽出温度の影響

VI 液化プロセスの評価手法の開発、運用

1. 石炭液化プロセス等のデータの収集、処理システム等の開発

(イ) 研究目標

石炭液化プロセス等に関する情報の管理システムを開発するとともに、パイロットプラント及び支援研究等のデータ収集、処理システムを開発し、デモンストレーションプラントの概念設計等次のステップへのデータの有効化を図る。また、研究開発によって得られた各種の技術のノウハウを集大成し、これを活用するためのライセンシング体制を整備し、推進する。

(ロ) 研究計画の内容

(1) 基礎データベースの概念設計

過去の実験プラント等で得られた運転データや分析等の生データや機器・装置に関するデータ、物性や材料に関するデータ等の現状の保存状態（記録状態）を調べ、これらを項目毎にまとめる。調査に基づいて基礎データベースの概念図を作成する。又、必要な基本機能（実験データの収集、整理、保存、利用、管理等）を洗いだし、データの概念的関連付けを行う。

(2) 一般技術情報検索システムの基本設計

入力、保存、出力の流れを整理し、入出力レイアウトの概要を設計する。又、機能別サブシステムに分割するとともに、必要となるハードウェア（コンピューターの基本機能に分類し、概念図にまとめた。

(ハ) 研究成果概要

石炭液化プロセス等のデータ収集、処理システム等の開発として石炭液化データベースシステム（以下、CLDBと略す）を開発するに当たり、本年度は基礎データベースの概念設計と一般技術情報検索システムの基本設計(1)を実施した。以下にその概要を示す。

(1) 基礎データベースの概念設計

1t/日PDU, 2.4t/日PDU, 0.1t/日BSU等の実験プラントの実験データ及び公害

資源研究所，化学技術研究所の研究データの保存状態を調査し、調査結果をもとに、実験データの種類，データ処理の流れを分析し、データの階層構造として検討し、基礎データベースとしてのデータ格納のレベル分けの方法をまとめた。これらのまとめとして図－１に実験データの構成を示す。

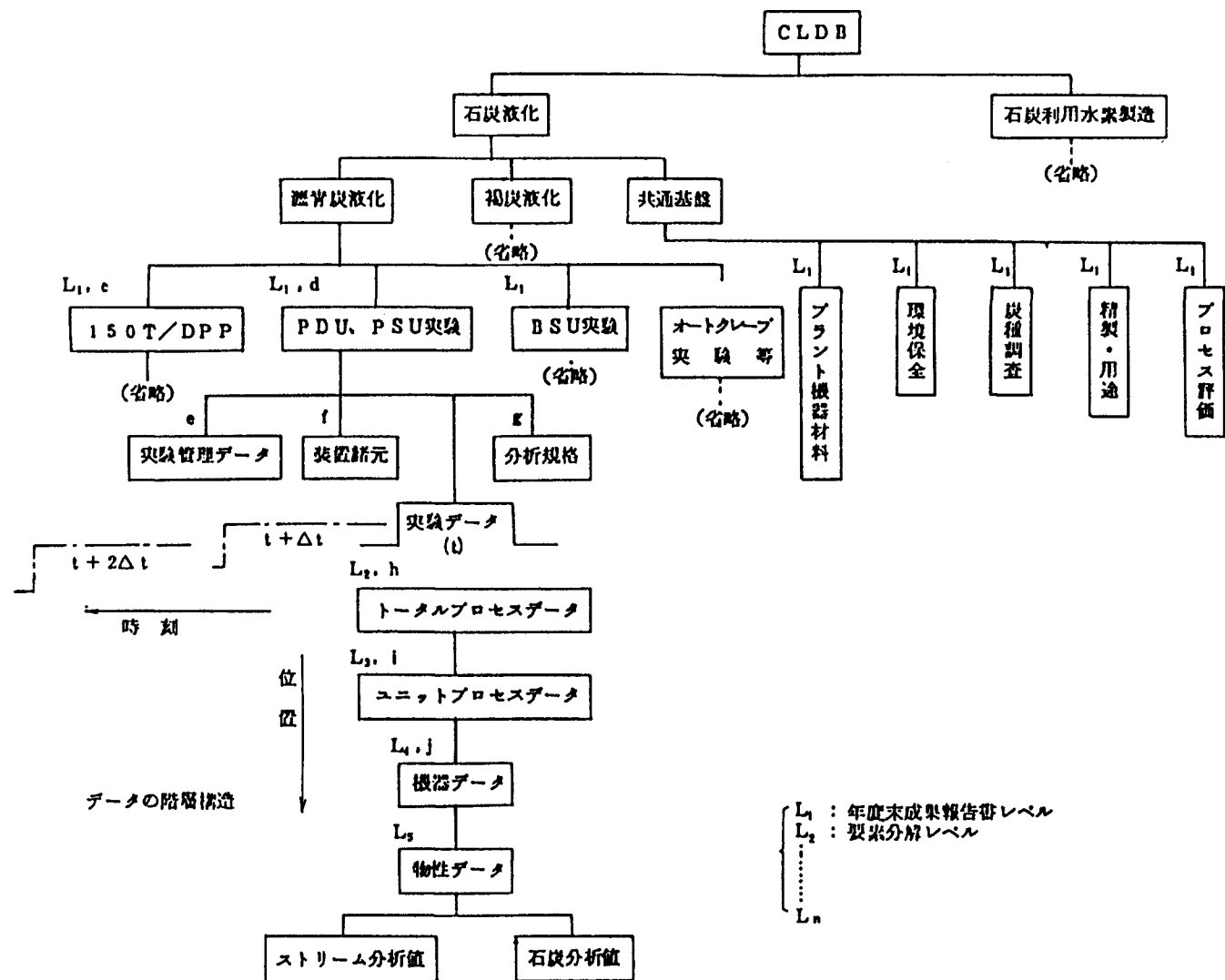
(2) 一般技術情報検索システムの基本設計(1)

検索システムに要求される基本的要求仕様を洗い出すとともにハードウェア及びソフトウェアの基本仕様，基本構成についてまとめた。ハードウェアの基本構成図を図－２に示す。取り扱う情報量は１０年間で１００万頁（Ａ４版相当）と見做し、データベース化の対象情報量（２次情報量）は５０万件とした。

又、検索システムの入出力仕様，検索画面の概要についてもまとめた。入力表例を表－１に検索画面遷移図例を図－３に検索画面例を図－４に示す。

表-1 入力表例

管理番号					
	資料分類コード	研究分類コード	西暦	シリアル番号	資料内シークンス
関連資料番号					
	資料分類コード	研究分類コード	西暦	シリアル番号	
(予備)					
エネルギー種別コード	F 1 1		図書コード		
高度データベース管理番号					
資料タイトル (背表紙タイトル)					
資料サブタイトル (背表紙サブタイトル)					
特定タイトル (章, 節, 図, 表タイトル)					
資料抄録 (200字以内)					
発行月日					
	西暦				
発行機関コード (著者, 委託先)					
発行元コード			O区分		
総ページ数	(A, P) 区分 該当ページ				
キーワード (統制語)					
キーワード (フリーターム)					



データの指定

データ = f (a, b, c, d, e, f, g, h …… t),

図-1 実験データの構成

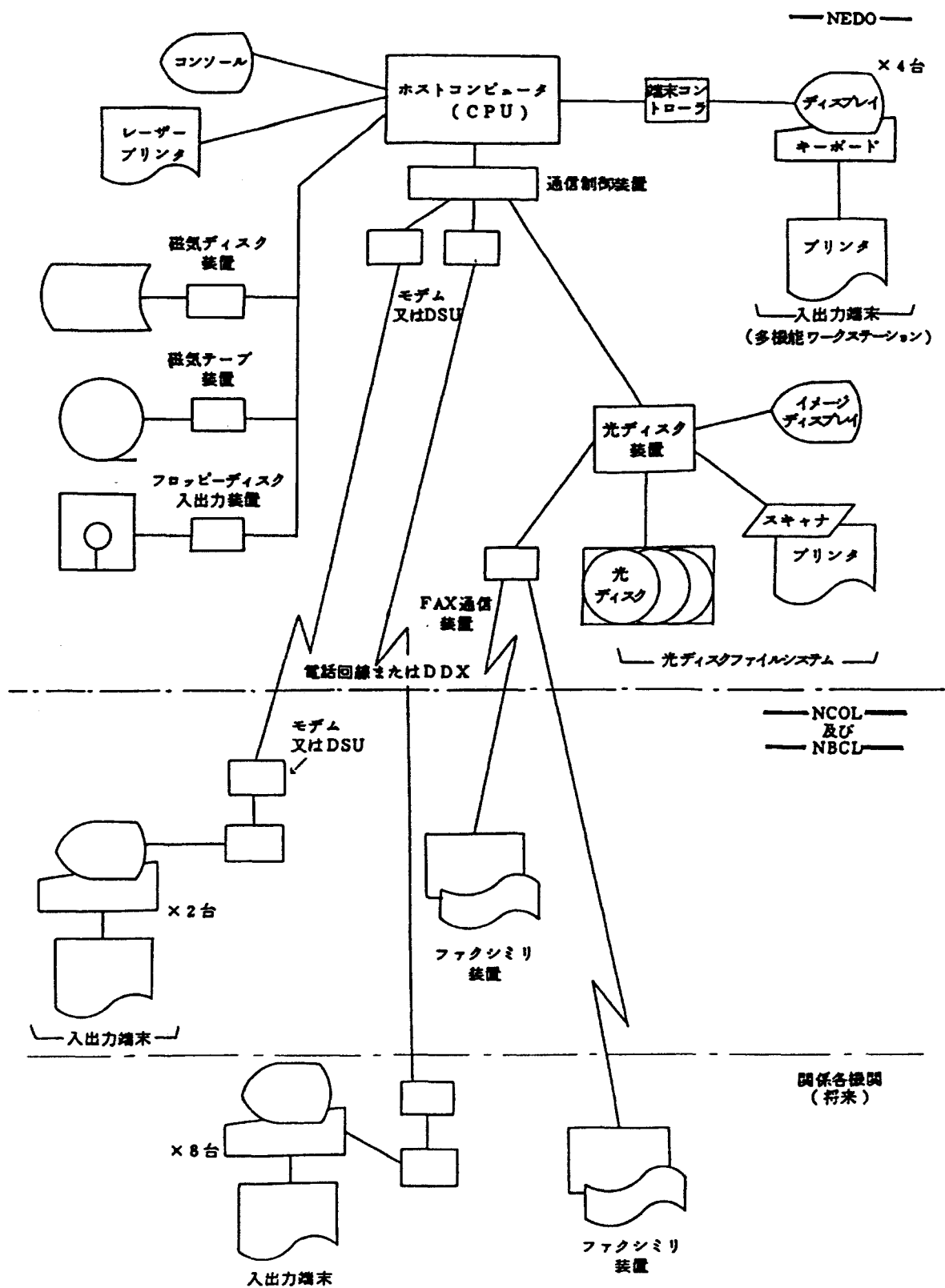


図-2 ハードウェアの基本構成

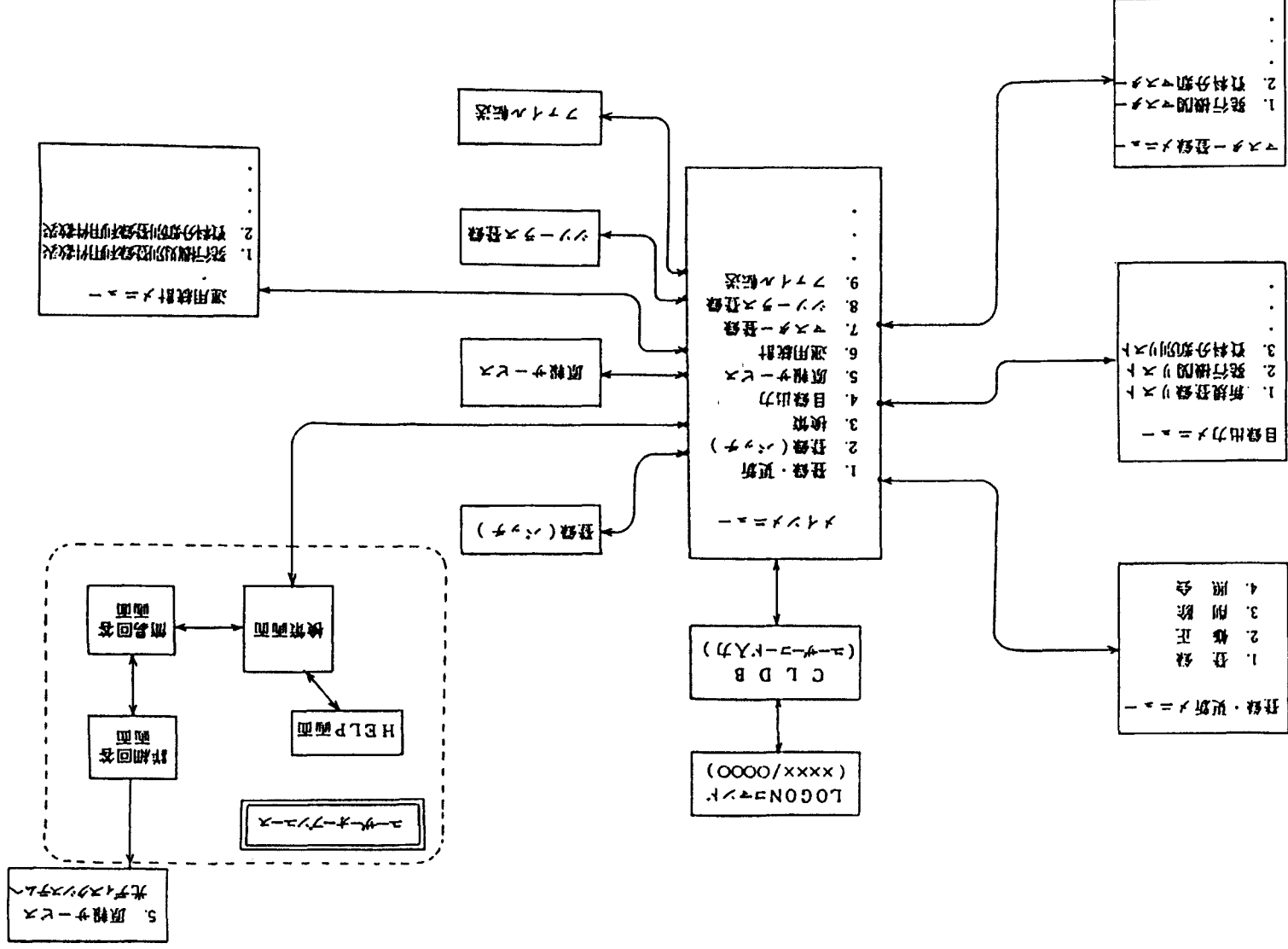


図-3 検索画面遷移例

Ⅶ 環境安全性評価試験

(イ) 研究目標

石炭液化プラント作業者に対する労働衛生の確保、石炭液化油の使用・排出時の健康および環境安全性に関する社会的受容性の確立のために、各種開発対象液化油につき動物等を用いる安全性試験を実施して、基礎的データを取り揃える。試験の項目は、「労働安全衛生法」、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」ならびに OECD の MPD 項目の中から妥当な項目を選ぶ。なお評価を支援するため、分析的検討および海外情報等の調査を付加する。

(ロ) 研究計画の内容

本年度は褐炭パイロットプラント液化油についてのデータを集積するフェーズⅡの第2年目であり、同液化油の安全性の概略像を把握する目的で、同プラントの総合試運転油について基礎的項目を試験した。また瀝青炭 PDU液化油についてデータをとるフェーズⅠの残分として、過年度に未了の部分をすべて終了した。なお分析的検討及び情報調査は続行した。実施項目は次表のとおり。

但し、褐炭パイロットプラント総合試運転油は2次水添工程を含めた全系循環の運転であるが、運転条件はいまだ最終目標に到達したものではなく、また瀝青炭 PDU液化油も現在開発中の NEDOL法パイロットプラントとは条件が異なるため、いずれも暫定的なデータとして取り扱う。

(ハ) 研究成果概要

(1) 急性経口毒性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、 C_{r1} : CD(SD)系ラットの両性を用いてOECD法で急性経口投与の結果、半数致死量(LD_{50})は雄雌両性とも2,000 mg/kg以上の低毒性を示した。

(2) 急性経皮毒性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、 C_{r1} : CD(SD)系ラットの両性を用いてOECD法で急性経皮投与の結果、半数致死量(LD_{50})は雄雌両性とも2,094 mg/kg以上の低毒性を示した。

項 目	備 考	対 象 油	
		瀝青炭PDU 液化油 (*)	褐炭PP 液化油 (*)
①急性経口毒性	毒性基礎データ、化審法項目の先行データ		全留分
②急性経皮毒性	豪州現地状況対応、年度途中からの追加項目		"
③急性吸入毒性	短期吸入暴露の影響（労働衛生）		"
④皮膚刺激性	皮膚接触の1次刺激性（労働衛生）		"
⑤眼刺激性	眼粘膜等への1次刺激性（労働衛生）		"
⑥光毒性	紫外線の影響下の皮膚刺激性（労働衛生）		"
⑦光感作性	紫外線の影響下の皮膚アレルギー性（労働衛生）		"
⑧経口反復投与	改正化審法項目、前年度からの継続項目	全留分	
⑨変異原性（微生物）	労安法及び改正化審法項目、 沸点域と変異原性との関係を探索		蒸留分画別
⑩変異原性（染色体）	改正化審法及び労安法項目	全留分	全留分
⑪物理化学性状	改正化審法項目		"
⑫分析的検討	主要有害成分の定量		軽質油 中質油
⑬情報調査	海外情報等の収集・整理	(共 通)	

(*) 全留分：製品液化油を代表させるために、軽質油及び中質油を一定比率で混合したもの

(3) 急性吸入毒性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、C₇₀: CD(SD)系ラットの両性を用いてOECD法で急性吸入暴露の結果、半数致死濃度（LC₅₀）は、雄で4.58mg/L、雌で2.87mg/Lの低毒性を示した。

(4) 皮膚刺激性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、日本白色種ウサギの雄性を用いてOECD法で試験の結果、可逆的で軽度の皮膚1次刺激性（AFNOR法分類のPCI値2.5、“SLIGHTLY IRRITANT”）を示した。

(5) 眼1次刺激性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、日本白色種ウサギの雄性を用いてOECD法で試験の結果、可逆的で中等度の眼1次刺激性（“MODERATELY IRRITATING”に準じる程度）を示した。

(6) 光毒性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、Hartley系モルモットの雄性を用いて森川法で試験の結果、紫外線の照射下に皮膚に光毒性を示した。希釈を進めた場合に光毒性を示さない無作用濃度は、0.15%(v/v)であった。

(7) 光感作性

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、Hartley系モルモットの雄性を用いてAdjuvant-Strip法で試験の結果、紫外線の照射下に皮膚光感作性を示した。

(8) 経口反復投与

瀝青炭 PDU液化油の全留分について、C_{rl}:CD(SD)系ラットの両性を用いて化審法の方法で28日間経口反復投与の結果、貧血傾向、肝、腎及び胸腺への影響等が認められた。無影響量(NOEL)は、試験結果に若干の揺らぎが見られたが、3 mg/kg/day と判断された。

(9) 変異原性（微生物を用いる変異原性）

褐炭パイロットプラント総合試運転油の中質油から蒸留分取した 250-340℃、250-360℃、250-380℃の各分画について、*S. typhimurium* TA98 等 4 菌株及び *E. coli* WP2 *uvrA*⁻ の計 5 菌株を用いて、労安法及び化審法の方法で試験の結果、いずれも陰性の結果を示した。

前年度に同プラントの1次水添油での結果と対比すると、本年度の総合試運転油は安全性の上でも品位向上していることがうかがわれた。また過去、瀝青炭 PDU液化油の場合は沸点上限 370℃付近に変異原性の陰性、陽性の分界点があることが推定されたが、褐炭パイロットプラント油の場合は変異原物質の存在の様相が若干異なることも考えられる。

(10) 変異原性（哺乳類培養細胞を用いる染色体異常）

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分及び瀝青炭 PDU液化油の全留分について、雌性チャイニーズハムスター肺由来細胞株CHL/IUを用いて化審法及び労安法の方法で試験の結果、2種の液化油の前者は陽性、後者は陰性の結果を示した。褐炭パイロットプラント液化油と瀝青炭 PDU液化油とでは変異原物質の存在の様相が若干異なることが考えられる。

(11) 物理化学性状

褐炭パイロットプラント総合試運転油の全留分について、化審法項目の物理化学性

状をOECD法で測定した。液化油は多数の化合物の複雑な組成物であり、必ずしも一定の物性値を示すものではないので、得られた結果の使用は充分慎重にする必要がある。

・密度	0.966 g/cm ³ (20±0.5℃)
・紫外吸収スペクトル	ϵ (モル吸光係数) = 2.0×10^4 ($\lambda = 223.5\text{nm}$)
	(pHの影響受けず)
・蒸気圧	17.0~13.5mmHg (20℃)
	(Clausius-Clapeyron型)
・加水分解性	(可能性少ない)
・分配係数(log Pow)	3.9
・解離定数	(解離しない)
・吸脱着性(log K _{oc})	3.7
	(沸点、水への溶解度は、一定値を示さない)

02) 分析的検討

褐炭バイオレットアロート総合試運転油の軽質油及び中質油について有害性の指標化化合物を定量した。すなわち、各液化油を酸性ないし塩基性の各分画に分別し、酸性分画から刺激性物質の指標としてフェノール類を、毛管ガスクロマトグラフ法で分析した。また中性分画から変異原物質の指標としてベンゾ(a)ピレン及びその他の縮合多環芳香族炭化水素類を、毛管ガスクロマトグラフ法及び高速液体クロマトグラフ法で分析した。

フェノール	3.12%	< 0.1mg/kg	16mg/kg
クレゾール、エチルフェノール類合計	2.30%	27mg/kg	290mg/kg
ベンゾ(a)ピレン			
ベンゾ(a)アントラセン			

前年度の同アロート1次水添油での結果と対比して、本年度の総合試運転油は特に軽質油において縮合多環芳香族炭化水素類が減少しており、アロースの上で分離が向上したことがわかれた。

03) 情報調査

従来に引き続きNTIS(DIALOG)、JICST(JOIS)等の文献検索を続行して新情報を収集・整理した。主な調査内容は、

- ・石炭転換プロセスの毒性学

- ・ 米国エネルギー省 化石エネルギー技術環境プログラム
- ・ 石炭液化油等の環境安全性
- ・ プロセス改良による環境安全性対策

等である。（検索回答数49件、引用文献数17件）

米国では石炭液化の環境安全性研究がほぼ終了しており、検索で検出される文献数も近年逐次減少しつつある。今後は“まとめ”の報告書として、あるいは既に政府刊行物に発表された内容が一般学術雑誌に掲載されて、公表されるものと考えられる。

（注） NTIS : National Technical Information Service

JICST : Japan Information Center of Sciences and Technology

（日本科学技術情報センター）

昭和63年度試験成果

試験項目	試験内容	対象油	試験結果
急性経口毒性 (ラット、♂、♀)	3用量群 各5匹/群 単回投与、14日間観察	褐炭PP総合試運転油 全留分	LD ₅₀ は、♂、♀ともに2,000 mg/kg以上
急性経皮毒性 (ラット、♂、♀)	3用量群 各5匹/群 単回投与、14日間観察	同上	LD ₅₀ は、♂、♀ともに2,094 mg/kg以上
急性吸入毒性 (ラット、♂、♀)	4用量群 各10匹/群 ♂、♀、4時間、全身暴露 単回	同上	LD ₅₀ は、 ♂ 4.58mg/L ♀ 2.87mg/L
皮膚刺激性 (ウサギ、♂)	(OECD法) 6匹、閉塗布、14日間観察 4時間塗布	同上	可逆的で、軽度の1次刺激性 あり
眼刺激性 (ウサギ、♂)	(OECD法) 非洗眼群6匹+洗眼群3匹 単回投与、18日間観察	同上	可逆的で、中等度の1次刺激性 あり
光毒性 (ゼレラット、♂)	(森川法) 10匹、エタノール希釈塗布 UV 1.12 × 10 ⁶ erg/cm ² 3日間観察	同上	濃度1%で陽性 無作用濃度は0.15%(v/v)
光感作性 (ゼレラット、♂)	(Adjutant-Strip法) 投与群10匹+陽性対照群10匹 感作暴露、発起暴露 各、UV 1.02 × 10 ⁶ erg/cm ²	同上	陽性
経口反復投与 (ラット、♂、♀)	(化審法) 対照群 3用量群+対照群 1回復群+♂、♀、各10匹	(前年度継続の) 凝膏炭 PDU液化油 全留分	病理検査及び追加試験) 血液傾向、肝、腎、胸腺への 影響 無影響量 (NOEL) は3mg/kg/day
変異原性試験 (微生物 /変異原性)	(労安法、化審法) TA100, TA1535, WP2 TA98, TA1537 (留出温度と変異原性との関係)	褐炭PP総合試運転油 340℃カット 360℃カット 380℃カット	いずれも陰性
変異原性試験 (染色体異常)	(化審法、労安法) CHL/TU細胞	褐炭PP総合試運転油 凝膏炭 PDU液化油 全留分	陽性 陰性
物理化学性状	(OECD法) 沸点、密度、スベクトル、分配係 数等9項目の物理化学定数を測定	褐炭PP総合試運転油 全留分	密度 0.966 g/cm ³ (20℃) 蒸気圧 17.0~13.5mmHg 分配係数 log Pow 3.9 吸脱着性 log K _{oc} 3.7
分析的検討	刺激性指標物質 (フェノール、 レゾール類)、変異原性指標物質 (ベンゾ(a)ピレン類)の定量	褐炭PP総合試運転油 軽質油 中質油	ベンゾ(a)ピレン 7μg/g 3.12% 0.24% ＜0.1mg/kg 27mg/kg
情報調査	米国文献等の収集・解析 (NTIS、JICST等検索)		NTIS、JICST等の文献検索を 施行、回各件数49件、米国の 安全性研究はほぼ終了しつづ つある。

Ⅷ. 研究開発設備撤去

神戸製鋼所(株)内にある、「0.1t/d褐炭液化PDU」の設備についての処分に関する打合せを行った。

Ⅸ. 研究開発管理

石炭液化技術開発を行うために必要な調査、検討を行うとともに、外部学識者を含む委員会を開催し、総合的な研究開発管理を行った。

X. 研究発表、講演、文献、特許等の状況

1. 研究発表、講演

年・月	発 表 先	題 目	発 表 者
63. 4	科学工業協会第53年会	石炭液化物系気平衡の測定と推算(第4報)	三菱化成(株)
63. 5	第2回日中石炭シンポジウム	The Test Results Obtained for The NEDOL Process on The 1t/d Process Development Unit	住友金属工業(株)
63. 5	第1回材料委員会	新材料のインプラントテストについて	三井石炭液化(株)他
63. 5	第1回材料委員会	レットダウンバルブ等の開発について	三井石炭液化(株)他
63. 5	The 3rd Coal Science Conference, Australia(63年5月)	Coal Liquefaction by Continuous Bench Scale Unit for NEDOL-process	三井造船(株)
63. 8	第40回北海道石炭研究会	褐炭液化パイロットプラントの運転	日本褐炭液化(株)
63. 8	CHEMECA 88	ヴィクトリア褐炭液化プラントにおける最近の開発状況	日本褐炭液化(株)
63. 8	日本化学会北海道支部1988年夏季研究発表会	石炭液化とコールクリーニング(7) 石炭の炭酸ガス処理による有害成分の除去	住友石炭鉱業(株)
63. 9	学術振興会	瀝青炭液化技術開発 NEDOL法 1t/d PSU	新日本製鐵(株)
63. 9	日本化学会第57秋季年会	石炭液化溶媒の反応性に関する量子化学的考察	日本褐炭液化(株)
63. 9	日本化学会第57秋季年会	BCLプロセスにおける固定床二次水添反応	(株)神戸製鋼所

年・月	発 表 先	題 目	発 表 者
63. 10	石油学会第18回石油化学 討論会	石炭液化油のアップグレー ディング（第3報） －軽油留分の水素化精製 について－	出光興産(株)
63. 10	第38回全国選炭大会	褐炭液化BCLプロセスとプ ラントの概況	日本褐炭液化(株)
63. 10	石油学会第31回研究発表会	石炭液化油の水素化分解	日本石油(株)
63. 10	石油学会第18回石油化学 討論会	石炭液化油の脱窒素反応にお ける水素流量の影響について	日本鉱業(株)
63. 11	第5回AIST-NEDO/DOE-PETC 技術交流会	Developmpment of Brown Coa l liquefaction Process (BCL Process)	日本褐炭液化(株)
63. 11	第25回石炭科学会議	バトルリバー炭の液化挙動	住友金属工業(株)
63. 11	第25回石炭科学会議	1t/dプラントによるNEDOL プ ロセス検証運転結果(2)	住友金属工業(株)
63. 11	第25回石炭科学会議	NEDOL 0.1t/d装置による石炭 液化実験 ～炭種と液化特性（Ⅱ）～	三井造船(株)
63. 11	第25回石炭科学会議	石炭液化反応における線型自 由エネルギー関係	日本褐炭液化(株)
63. 11	第25回石炭科学会議	ヴィクトリア褐炭の液化(8)	(株)神戸製鋼所
63. 11	第25回石炭科学会議	褐炭重質液化成生物の溶剤脱 灰における炭種と温度の影響	(株)神戸製鋼所
63. 11	第25回石炭科学会議	褐炭液化物中のプレアスファ ルテンの分析法の検討	(株)神戸製鋼所
63. 11	第25回石炭科学会議	石炭科学物重質化反応に関す る研究(4)	三菱化成(株)

年・月	発 表 先	題 目	発 表 者
63. 11	第 2 5 回石炭科学会議	石炭液化反応における溶媒に関する研究(4)	三菱化成(株)
63. 11	第 2 5 回石炭科学会議	褐炭液化反応の研究(3)	アジア石油(株)
63. 11	第 2 5 回石炭科学会議	De-ashed Oilの水素化分解反応に関する研究 (第 6 報)	三菱化成(株)
63. 11	第 2 5 回石炭科学会議	石炭液化とコールクリーニング(8) CO ₂ /H ₂ O処理による液化有害成分の除去	住友石炭鉱業(株)
63. 11	第 2 5 回石炭科学会議	石炭液化とコールクリーニング(8) 予熱処理炭の液化有害成分の除去性	住友石炭鉱業(株)
1. 3	日本芳香族工業会	瀝青炭液化技術開発 NED OL法 1 t/d PSU	新日本製鐵(株)
1. 3	第 2 回材料委員会	新材料のインプラントテストについて	三井石炭液化(株)他
1. 3	第 2 回材料委員会	レットダウンバルブ等の開発について	三井石炭液化(株)他

2. 文献発表

年・月	発 表 先	題 目	発 表 者
63. 5	燃料協会誌	小型連続装置によるワンドアン炭の液化反応	住友金属工業(株)
63. 6	燃料協会誌	石炭液化反応におけるG/L の効果	住友金属工業(株)
63. 6	三井造船技法	NEDOLプロセスによる石炭液化の研究 ～炭種による液化特性～	三井造船(株)
63. 6	燃料協会誌	褐炭液化蒸留残渣の構造と熱安定性	(株)神戸製鋼所他
63. 8	燃料協会誌	褐炭液化プロセスの開発	日本褐炭液化(株)
63. 8	第10回石炭利用技術研究発表会(1988)講演集	米国イリノイ炭田調査	(株)石炭技研
1. 3	燃料協会誌	石炭液化油蒸留残渣の溶解性に対する脱金属イオンの効果	(株)神戸製鋼所他
	Photon Factory Activity Report 1988	EXAFS Studies on Ca-Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst for Hydrogenation of Coal Liquid Bottoms	日本褐炭液化(株)他
	出光石油技術誌	石炭液化油のアップグレーディング(2) (3) (4)	出光興産(株)
	Fuel Processing Technology 19	Viscosity of Coal-Derived Liquid in the Brown Coal Liquefaction(BCL) Process	日本褐炭液化(株)他

3. 特許等

昭和63年度における特許、実用新案及び意匠の出願状況並びに成立状況は以下のとおりである。

区 分	出 願 中 の も の (件数)	成 立 し た も の (件数)
特 許	10	0
実用新案	0	0
計	10	0