

NEDO 図書・資料室



010017718-7

サンシャイン計画平成2年度報告書

炭種による液化特性と工 学的物性値に関する研究

北海道工業開発試験所

目 次

研究成果の概要

1. 炭種による液化特性

1-1 共液化

a) 共液化反応に対する各種触媒の活性

b) 共液化反応の昇温過程における石炭とピチューメンとの相互作用

1-2 液化条件の緩和

a) 水素化および水素化分解活性の相乗効果による液化条件の緩和

2. 液化プラント試験

2-1 ヤルーン炭軽油(250-350℃)のアップグレーディングによる実車テスト用ジーゼル油の製造

2-2 バトルリバー炭とコールドレークおよびアサバスカピチューメンの減圧残さ油との共液化

3. 工学的物性値に関する研究

3-1 気液同時吹込みノズルを用いた気泡塔内の固体粒子の挙動

3-2 石炭液化スラリーのガスホールドアップ

4. 周辺基礎研究

4-1 液化生成油中のヘテロ化合物の分離

4-2 水蒸気による液化油のアップグレーディング

研究成果の概要

(1) 炭種による液化特性

1-1 共液化

a) 共液化反応に対する各種触媒の活性

今年度は、これまで系統的に行ってきた石炭液化における触媒研究で得た知見に基づいて種々の触媒を選択し、共液化に有効な触媒の探索を行った。原料は100メッシュに粉碎した太平洋炭とコールドレイクの減圧蒸留残さ（沸点524°C以上）である。用いた触媒は硫化物系としての試薬の FeS_2 （略号：Y），白老産天然 FeS_2 （NY），酸型触媒系として $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)^{2-}$ （K），赤泥-硫黄（RM-S），シリカアルミナ（SA），複合系として（Y-K），（Y-SA），（K-SA），さらに，担持型触媒として石炭に直接 RuCl_3 を担持した（0.015% Ru-C1），（0.074% Ru-C2），（0.15% Ru-C3），（0.013% Ru-Y），（0.013% Ru-NY），（0.013% Ru-K）および（0.013% Ru-SA）の15種類に市販触媒であるKetchenのNi-Mo触媒およびCo-Moを加えた，合計17種類である。

Table 1 に各種触媒による反応率を示した。この表の結果で興味深いことはK及びY触媒を用いた系の反応率は複合系、担持系を問わず市販触媒のいずれよりも高いことが明らかとなった。しかし，これらの結果は水素移行によってもたらされたのか，それとも，軽質分への原料の分解が選択的に促進された結果なのかはこの結果だけでは明かではない。そこで反応生成物の薄層クロマト分析の結果と対応させた。薄層クロマト分析の結果，Ru系触媒による飽和炭化水素生成率はあまり高くなく，むしろ，K触媒のような酸型触媒系のほうが高い飽和炭化水素生成率を示した。蒸留天秤の結果でも高いH/C値を与えた触媒系ほど軽質化が進行していた。Table 2に示した構造指数は，Ru/K等，Ru系の触媒は非常に低いfa値と高い S_3 （置換基メチレン数）を与えている。これは芳香環の核水素化の促進を示唆するものである。加えて，Table 3に示した元素分析値，Table 4に示した水素消費量，Table 5及び6 に示した薄層クロマト分析並びに熱天秤の結果もこの結論を支持している。従って，Ru系による飽和炭化水素の生成率はあまり高くないことになる。これに対してK触媒のような酸型触媒はより多くの飽和炭化水素を生成し，加えて，軽質化も進行している。これは，触媒の水素化分解活性によるものであろう。

まとめ

種々の触媒系を選択し，これらをコーブrocessingに適用し得られた生成物の物性を調べて触媒活性の特性についての知見を得た。その結果，反応率が高く，低沸点化合物で水素化深度が高く，脂肪族類に富む生成物を得るためには，Ru-K，K，Ru-Y等を用いることが望ましい。これらの触媒は市販のNi-Mo触媒やCo-Mo触媒を凌ぐ活性を示した。また，K触媒には貴金属を含まないため価格面での利点がある。

b) 共液化反応の昇温過程における石炭とピチューメンとの相互作用

石油系の重質油であるタールサンドピチューメンの減圧蒸留残さと石炭の共液化反応（Co-processing）石炭の転換効率が高くなるという報告があるが，相互作用の有無あるいは詳細な機構については不明の点が多い。そこで，反応温度に至るまでの昇温過程の反応をできる限り克明に追跡することにより300～400°Cで石炭から生成する成分の共液化反応を検討した。

本実験に用いた試料および実験条件の一覧をTable 7および Table 8に示す。

結果および考察

Fig.1に石炭とピチューメンの共液化反応を行ったときの昇温中（300～450℃）の生成物の分布を示す。石炭の転換反応は、300℃を越えると徐々に進行し、400℃を越えるとそれまでほとんど起こらないガスの生成反応が 顕著になる。しかし、液状生成物の収率は大きく変わらない。このときの石炭の転化率と熱天秤で求めた窒素雰囲気下の石炭の重量減少曲線を比較すると(Fig.2)、両者には大きな差があり、400℃以下でも水素ガスあるいは溶媒が関与する何らかの反応が起きていることがわかる。また、石炭転化反応が共存するピチューメン反応とそれぞれ独立に進行するならばピチューメンを石炭共存下で反応させたときに得られる液状生成物をピチューメンのみを反応させて得られる液状生成物と反応途中で交換しても石炭の転化反応には大きく影響しないはずである。そこで、ピチューメンがトルエンにほぼ100%溶解、バトルリバー炭がほとんど溶けないことを利用して、Table 8中のR9～R13に示すように、R1～R4およびR5～R8で得られるトルエン可溶成分をそれぞれ交換して、450℃で10分間反応を行って得られた結果がFig.3 である。ここでは、溶媒を交換する前にそれぞれの反応温度で得られた転化率（Fig.2）と、これに溶媒を交換して所定時間反応させた（R9～R13）ときに得られた転化率を加算した転化率とを示している。先に述べたように、反応が独立に進行しているものとみなせるならば、到達する転化率はいずれもほぼ一定になるはずであるが、溶媒交換の時期が早いほど転化率は低くなっている。これは、人為的に独立に反応を進行させたピチューメンから得られる液状生成物よりも、石炭共存下で得られる生成物の方が石炭の転化反応に対し有効であることを示唆している。すなわち、石炭とその生成物あるいはピチューメンとの間に相互作用のあることが認められた。このような石炭とピチューメンを共存させることによって生じる相互作用は、反応を人為的に独立させた期間の短いほど石炭の転化率が高くなっていることから、正の効果が優勢であることがわかる。とくにR12とR13（図中Raw）の結果を比較するとその効果は約15%にも達することから、450℃到達後に生成した石炭由来の生成物よりも昇温過程で生成する生成物（例えばFig.3(a)の低沸点生成物）の方が効果が大きいと予測できる。この生成物については詳細な分析を十分に行っていない現状だが、R4およびR8で得られるヘキサン可溶成分のHPLCの結果によれば、両者の大きな相違は2環芳香族類（ナフタレン型；Fr-D1、ビフェニール型；Fr-D2）の含有量にある。

まとめ

バトルリバー炭/コールドレイクタールサンドピチューメンの減圧蒸留残渣の共液化反応において、昇温過程で生成するトルエン可溶成分を、石炭が共存しない系でピチューメンのみを同じように反応させて同一温度で得られるトルエン可溶成分と交換し、昇温中の未反応石炭の転化反応を450℃、10MPa-H₂の雰囲気下で10分間行った結果、石炭とピチューメンの低分子化反応はそれぞれ独立に進行するものではなく、石炭とその生成物あるいはピチューメンとの間に正の効果を示す相互作用のあることが認められた。また、このような正の効果は300℃付近で生成する石炭由来の生成物に起因することが示唆された。その生成物は、R4およびR8で得られるヘキサン可溶成分のHPLCの結果によって2環芳香族類（ナフタレン型；Fr-D1、ビフェニール型；Fr-D2）の含有量にあると考えている。

1-2 液化条件の緩和

a) 水素化および水素化分解活性の相乗効果による液化条件の緩和

これまで各種の鉄-硫黄系触媒の炭種に対する活性について系統的な研究を進めてきた。その結果、より効率的に石炭の液化を行おうとするならばこれらの触媒は芳香環に対する水素化活性が低いことが明かとなった。そこで今年度は、芳香環に対する水素化活性の向上と水素化芳香環の水素化分解の促進とを兼ね備えた触媒の開発を目指して、これまで研究してきた硫化鉄および硫酸根を固定化させた酸化鉄触媒に、一般に、触媒担体として用いられている、アルミナ、シリカアルミナ、アルミナジルコニアを加え、これらに微量の耐硫黄性貴金属触媒であるルテニウムを担持させた触媒を調製して太平洋炭の液化反応を行い、それらの反応結果を解析して液化反応の効率化に寄与できる触媒開発を目的とした研究を行った。触媒のうち、Ru-1, Ru-2およびRu-3は石炭に RuCl_3 水溶液を含浸させて 120°C で3時間乾燥させて得た。それぞれのRu含有率はそれぞれ0.015, 0.074, 0.154 wt.%である。また、Ru/ FeS_2 及びRu/K触媒は、試薬の FeS_2 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_4^{2-})$ のそれぞれ RuCl_3 水溶液を担持させ、 120°C で3時間乾燥させて得た。Ru/SA、Ru/AlおよびRu/ZA触媒はシリカアルミナ、アルミナ、アルミナジルコニアのそれぞれに RuCl_3 水溶液を担持させ、 120°C で乾燥させた後、 250°C で2時間水素還元させて得た。以上5種類の担持触媒のRu含有率はいずれも0.013 wt.%である。なお、これらの触媒の耐硫黄性をみるために硫黄を添加した系としなかった系との結果の比較も行った。さらに、KetchenのNi-Mo触媒およびCo-Mo触媒も比較のために加えた。

Table 9に各種触媒による石炭転化率を示した。この表はRuの持Ru量に依存していることが分かる。この結果から、微量といえどもRuの石炭液化反応に対する有効な触媒作用が期待できる。さらに、これらの触媒の石炭中の耐硫黄性をみるために原炭の2wt.%にあたる元素硫黄を加えて同じ条件で反応を行った。その結果、多少添加率が低下する傾向がみられたものの、Ni-Mo触媒、Co-Mo触媒の活性を下回ることではなく、十分な耐硫黄性のあることが確認された。

Table 9の結果を補足するために反応生成物であるBSフラクションの元素分析を行い、その結果をTable 10に示した。この結果からBSフラクションの水素化深度や脱ヘテロ効果をみることができる。この結果はRu添加によって明らかにBSフラクションの水素化深度が高められていることが分かる。例えば、 FeS_2 およびK触媒はRu添加によって8.5-9%、H/C値が高められた。これはNi-Mo、Co-Mo触媒によるH/C値よりもかなり高い値である。硫黄を添加した系で水素消費率は著しく低下した。これは硫黄添加によってテトラリンからの脱水素が促進されたからであろう。これらの水素消費率はNi-MOやCo-Mo触媒に匹敵する非常に高い値で、Table 10に示したH/C値の上昇を裏付けるものである。Table 11には消費された水素の導入位置を知るために構造指数を示した。この結果は、 FeS_2 触媒の場合は、Ru添加によって大幅にfa値が小さくなり、 Δfa 値は-0.29にもなった。これまでの研究から、K触媒はそれ自身fa値の小さいBSフラクションを生成することを明らかにしていたが、Ru添加によってそれよりもさらに小さいfa値を持つBSフラクションが生成したことになる。さらに、メチレン炭素指数である S_3 値は FeS_2 の場合は4倍に、K触媒の場合は1.5倍に増加している。これに対してメチル基の増加はそれほど顕著ではない。これらの結果からRu添加は明らかに芳香環の水素化によるナフテン環の増加を促進したと判断できる。加えて、

硫黄の添加はさらにこの傾向を促進している。さらに興味深いことはRuはNi-Mo触媒やCo-Mo触媒よりもさらに芳香環の水素化活性が高いことである。さきに示した水素消費率の結果ではいずれのRu添加触媒も水素消費率に関してはNi-Mo触媒およびCo-Mo触媒による結果と類似していた。しかし、BSフラクションの構造指数には大きな相違が見られた。すなわち、Ni-Mo触媒およびCo-Mo触媒による構造指数の特徴はRu添加触媒による結果と比べると、fa値がやや大きく、S₃値がやや小さく、置換基炭素指数であるσ値がやや大きいことである。このことはRu添加触媒に比してNi-Mo触媒やCo-Mo触媒はナフテン環の開裂を促進していると考えられる。その結果として置換基炭素数が増加し、H/C値が小さくなったのであろう、と結論できる。

まとめ

石炭液化反応に有効な触媒として具備すべき活性は石炭構造の中心である縮合芳香環を効率的に開裂し液状低分子量化合物をより多くもたらすことができる活性である。そのためには縮合芳香環を水素化しそれを開裂してゆかなければならない。そのために優れた核水素化能を付加するためにRu添加を行いその触媒活性を調べ、それを市販の触媒の活性と比較した。その結果、微量のRu添加によって極めて有効に核水素化が促進されることが分かった。しかし、石炭液化のためにはナフテン環の生成にとどまることなくさらにそれらの水素化分解も促進されなければならない。この観点に立てば、ここでの結果を見る限り、Ni-Mo触媒やCo-Mo触媒は核水素化と水素化分解とが比較的バランスのとれた触媒であるといえる。

Table 1 Coal conversion in coprocessing

Cat.	Conv.(wt.%)	Cat.	Conv.(wt.%)
—	66.8	Ru-K	84.5
Y	79.1	Ru-Y	86.2
K	85.0	Ru-SA	82.5
SA	67.1	Ru/NY	83.9
Y-K	86.2	Ru-C1	75.8
K-SA	86.5	Ru-C2	78.7
Y-SA	76.3	Ru-C3	82.4
RM-S	81.0	Ni-Mo	78.6
NY	79.7	Co-Mo	83.2

Table 2 Structural parameters of BS
obtained in coprocessing

Cat.	fa	S ₂
Ru-Y	0.52	0.34
Ru-NY	0.58	0.28
YK	0.56	0.35
K	0.48	0.39
Ru-K	0.43	0.39
K-SA	0.59	0.28
Ni-Mo	0.48	0.34
Co-Mo	0.55	0.31

Table 3 Elementary analysis of BS
obtained in coprocessing

Cat.	H/C	N/C	O/C
Ru-Y	1.33	0.005	0.012
Ru-NY	1.28	0.004	0.007
Y-K	1.31	0.005	0.021
K	1.24	0.006	0.015
Ru-K	1.35	0.004	0.020
K-SA	1.27	0.005	0.018
Ni-Mo	1.29	0.005	0.012
Co-Mo	1.27	0.006	0.012

Table 4 Hydrogen consumption in coprocessing

Cat.	H-cons.(wt.%)
Ru-Y	6.5
Ru-NY	8.1
Y-K	8.4
K	8.4
Ru-K	7.9
K-SA	6.5
Ni-Mo	8.4
Co-Mo	6.5

Table 5 Results(wt.%)of THE/FID analysis in coprocessing

Cat.	Saturated	Aromatic	Resin	Asphalt
Ru-Y	7.3	68.9	22.8	0.9
Ru-NY	7.1	72.4	19.6	0.8
Y-K	9.8	71.2	17.9	1.1
K	12.1	63.2	23.4	1.3
Ru-K	8.5	59.3	30.7	1.5
K-SA	11.4	66.4	20.9	1.3
Ni-Mo	10.7	67.4	21.0	0.9
Co-Mo	9.4	74.9	19.1	tr.

Table 6 Results(wt.%)of TGA in coprocessing

Cat.	-180°C	-240°C	-340°C	-400°C	400°C
Ru-Y	5.2	14.4	35.5	15.6	29.4
Ru-NY	1.8	11.7	36.6	16.4	33.5
Y-K	6.0	12.4	37.8	16.3	27.5
K	4.3	14.4	35.8	15.8	29.8
Ru-K	5.1	14.3	34.8	16.1	29.7
K-SA	2.3	8.3	35.5	18.0	35.9
Ni-Mo	3.5	13.4	36.2	16.9	30.1
Co-Mo	3.5	11.7	35.5	16.9	32.9

Table 7 Ultimate analysis of coal and tar sand bitumen used.

	C	H	O	N	S	Ash
BR ⁻¹	72.1	4.2	22.1	1.4	0.1	15.1
CL ⁻²	82.3	10.3	0.7	0.6	4.9	-

⁻¹ Battle river coal

⁻² Cold lake tar sand bitumen vacuum bottom

Table 8 Reaction conditions of co-processing under 10 MPa-H₂.

No.	Reactant(g)		Cat.(g)	Temp.(°C)	Time(min)	Reactor(cm) ³
R 1	BR10	CL15	RM/S ⁻³ 2.5	300	0	500
R 2	"	"	"	350	"	"
R 3	"	"	"	400	"	"
R 4	"	"	"	450	"	"
R 5	-	"	"	300	"	"
R 6	-	"	"	350	"	"
R 7	-	"	"	400	"	"
R 8	-	"	"	450	"	"
R 9	R1 T1 ⁻⁴ 1	R5 TS ⁻⁵ 1.5	-	"	10	30
R10	R2 T1 1	R6 TS 1.5	-	"	"	"
R11	R3 T1 1	R7 TS 1.5	-	"	"	"
R12	R4 T1 1	R8 TS 1.5	-	"	"	"
R13	BR 1	CL 1.5	RM/S 0.25	"	"	"

*3 Red-mud catalyst wish sulfur

*4 Toluene insolubles

*5 Toluene solubles

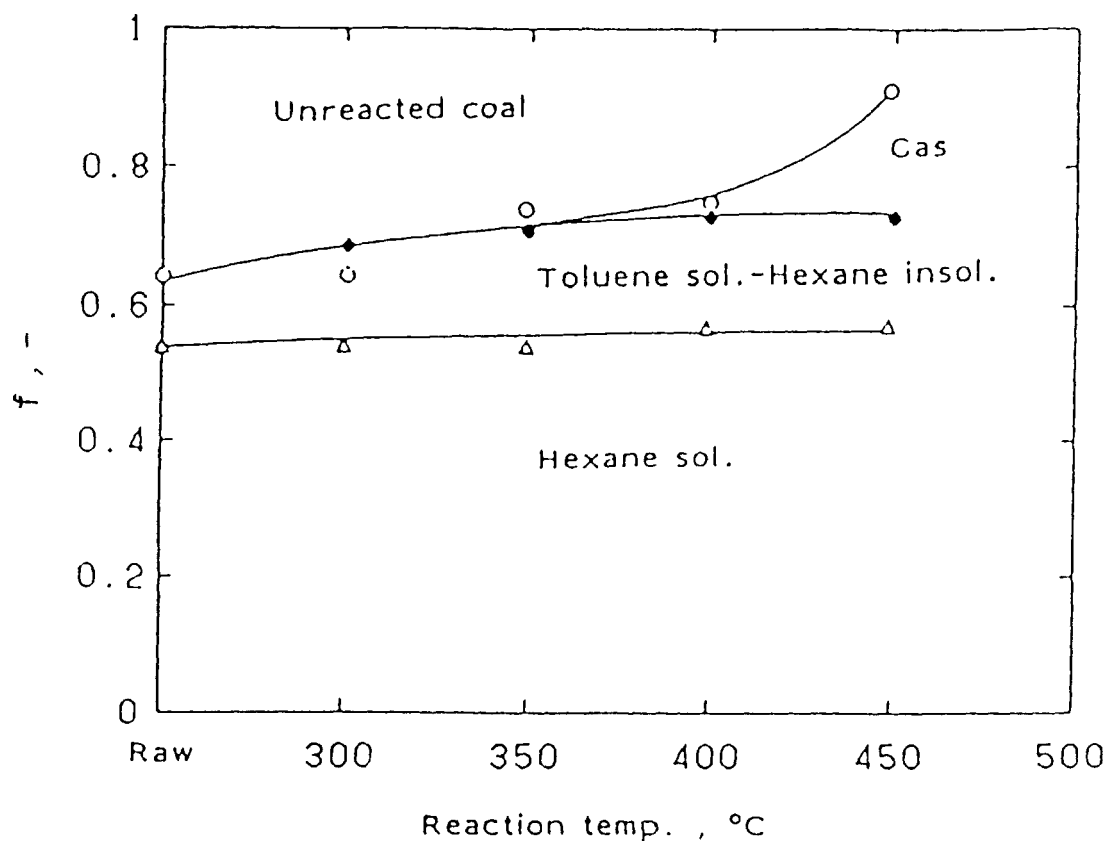


Fig.1 Change of product distribution with reaction temperature

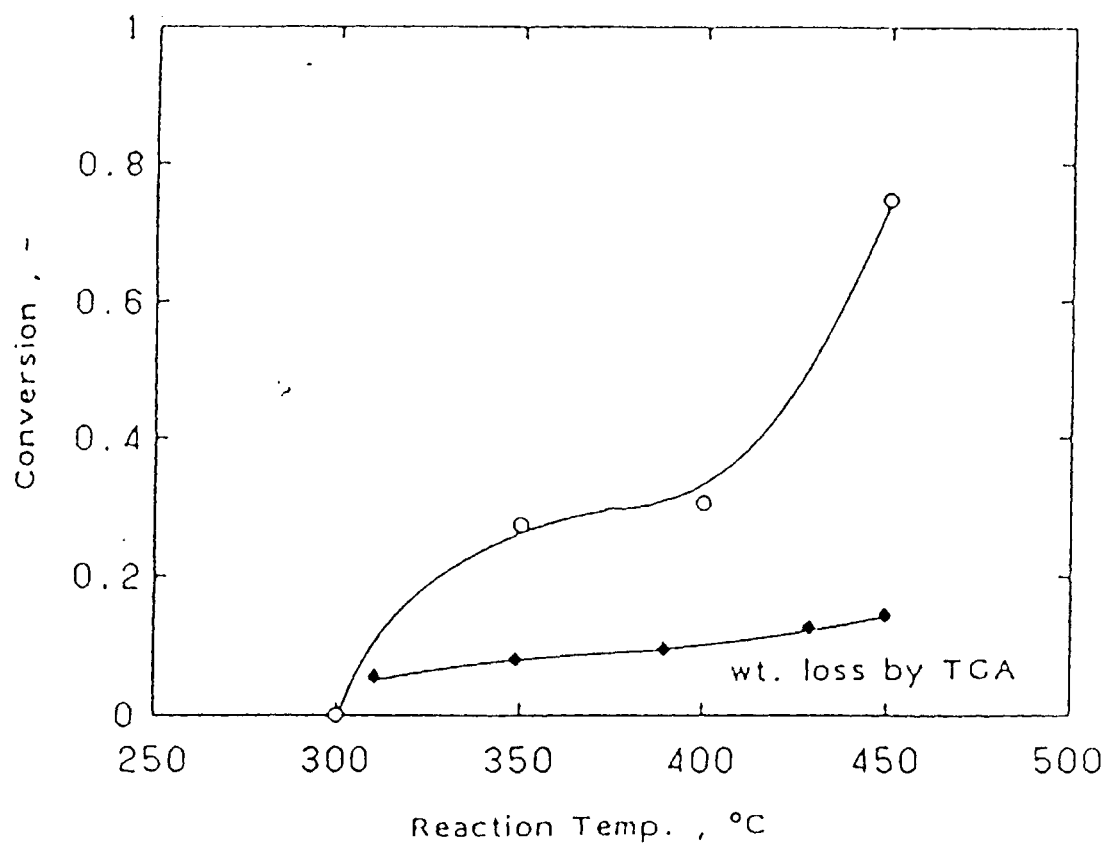


Fig.2 Conversion of coal and weight loss obtained by TGA

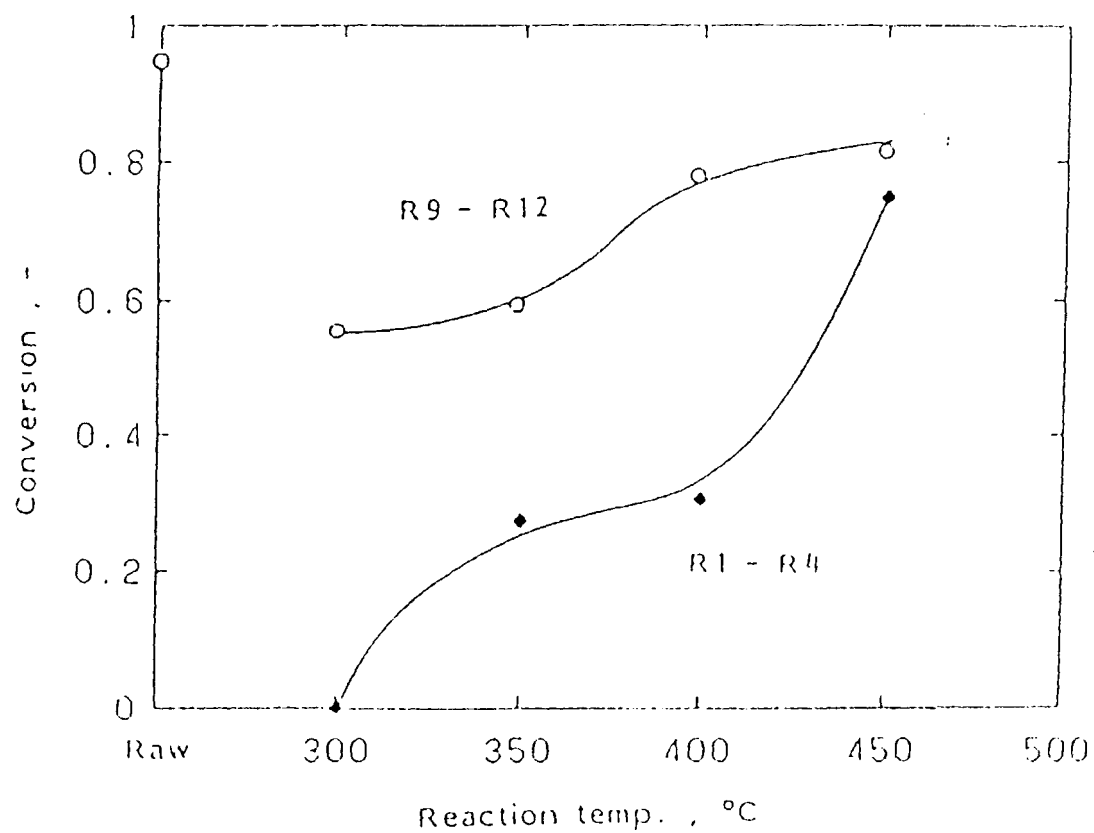


Fig.3 Effect of coal derived products on conversion of coal

Table 9 Conversion of Taiheiyo coal in the presence of catalysts with Ru

Name	Conv.(wt.%)	Name	Conv.(wt.%)
Ru-3	91.9	Ru-3(S)	90.3
Ru-FeS	98.3	Ru-FeS ₂ (S)	94.2
Ru-K	94.8	Ru-K(S)	89.8
Ru-SA	89.4	Ru-SA(S)	89.0
FeS ₂	81.6	NiMo(S)	87.2
K(S)	77.6	CoMo(S)	87.3

Table 10 Elementary analysis of BS fractions

Name	H/C	N/C	O/C
Ru-3(S)	1.16	0.013	0.032
Ru-FeS ₂ (S)	1.15	0.011	0.034
Ru-K(S)	1.15	0.017	0.039
Ru-SA(S)	1.15	0.012	0.049
FeS ₂	1.04	0.009	0.026
K(S)	1.06	0.015	0.042
NiMo(S)	1.06	0.015	0.042
CoMo(S)	1.07	0.025	0.057

Table 11 Structural parameters of BS fraction

Name	fa	σ	S ₃	S ₄
Ru-3(S)	0.54	0.27	0.39	0.07
Ru-FeS ₂ (S)	0.49	0.29	0.40	0.10
Ru-K(S)	0.47	0.21	0.41	0.21
Ru-SA(S)	0.61	0.30	0.34	0.04
FeS ₂	0.78	0.23	0.10	0.10
K(S)	0.53	0.15	0.27	0.10
NiMo(S)	0.58	0.44	0.33	0.09
CoMo(S)	0.58	0.42	0.33	0.09
Ru-3	0.57	0.34	0.36	0.07
Ru-FeS ₂	0.53	0.28	0.36	0.10
Ru-K	0.51	0.25	0.40	0.09
Ru-SA	0.56	0.30	0.39	0.06

(2) 液化プラント試験

2-1 ヤルーン炭軽油 (250-350°C) のアップグレーディングによる実車テスト用ジゼル油の製造

軽油実車走行試験用燃料油として、褐炭液化油 (Run 6) 軽油留分をアップグレードし、精製粗油を分溜して、b.p 250°C-300°C 留分およびb.p 250°C-320°C 留分を各19リットル製造する。

2-1-1 水素化精製

水素化精製装置には北開試が所有する固定床型2次水素化処理装置を用いた。ただし、処理量を増すため、反応器部分は、同じく、北開試の所有する0.1t/d B S Uの反応器 (R-102) に代えて反応を行った。反応装置のフローチャート並びに触媒充填状態並びに熱電対位置はFig.4に示した。

a) 反応器並びに触媒充填層

反応器全長1045mmの上部356mmと下部209mmに3mmφのSiO₂-Al₂O₃ (80/20)を充填し、触媒層をその間に保持した。ビーズの充填量は、それぞれ1.75Lと1Lとなった。反応条件の内、LHSVは0.2h⁻¹であるため、発熱反応による触媒層内の反応熱分散を考慮して、1.3Lの触媒 (Ni-Mo/Al₂O₃) と同容積のα-Al₂O₃ビーズとを混合して触媒層に充填した。触媒層高は489mmとなった。

熱電対は5本設置した。1本は触媒層直前の気相温度の測定のために設置し、残り4本はほぼ均等な間隔で触媒層に設置した。触媒層内の4本の熱電対温度の平均値を反応温度とした。

反応器は上下ヒーターによる外熱式であるため、気相と触媒層最上部の熱電対が設置されている部分は上部ヒーターで、それより下部の触媒層は下部ヒーターで温度制御されることになる。

b) 水素化精製

触媒を充填した後、水素化精製を行う前に、触媒の予備硫化と活性化を行った。

① 予備硫化モード

予備硫化条件は以下の通りである。

- 硫化剤; 1%-CS₂/市販軽油 (101ml-CS₂と8405g-軽油の混合物)
- 硫化剤通油量; 2L/h
- 水素圧; 80Kg/cm²
- 水素流量; 1.5m³/h
- LHSV; 1.5h⁻¹ (G/L; 750に相当)

予備硫化モード; 150°Cまで2時間で昇温して触媒を乾燥させる、乾燥後、150°Cで通油開始、230°Cまで7時間で昇温、230°Cで4h保持、300°Cまで4時間で昇温、300°Cで6時間保持して予備硫化を終了した。

②活性チェックモード

予備硫化終了後の触媒に硫黄含有量 1.1 % の粗軽油を通油して予備硫化した触媒の活性をチェックした。硫黄の分析には堀場製作所製、クーロマチック-S 型、油中全硫黄迅速自動定量装置を用いた。本装置の分析感度は 0.01 wt. % である。

活性チェックは①の予備硫化モードと同じ反応条件下で粗軽油の脱硫黄率が 88 % (硫黄残余率 0.13 % 以下) を越えるまで継続した。通油開始後、2 時間目の触媒層内温度分布は Table 12 に示したように設定条件より多少低かったため、途中で昇温して平均温度を、300 °C に上昇させた。その結果、Table 13 に示したように、通油開始後 20 時間目に所定の脱硫黄率が達成された。

③液化油の水素化精製

活性化チェック終了後、直ちに液化油を通油した。4 時間の非定常期間を経て所定の条件を達成した。その水素化精製反応条件は次の通りである。

反応温度; 380 °C
水素圧力; 120 Kg/cm ²
LHSV; 0.2 h ⁻¹
通油量; 0.26 Kg/h
水素ガス流量; 260 m ³ /h (G/L=1000 に相当)

反応生成物は 8 時間毎にサンプリングし、反応状態は生成物の比重値と窒素含有量にてモニターした。水素化精製の目的は液化油のセタン価の向上である。しかし、セタン価の測定には大量の試料が必要である。よって、反応のモニターには適さない。そこで、その代替法として窒素残存率の測定を採った。すなわち、芳香族化合物の脱窒素には芳香環の水素化開裂が必要である。他方、液化油のセタン価上昇には芳香族縮合環を水素化開裂して、長鎖の飽和炭化水素含量を増すことにある。両者の目的到達点は一致しているため、窒素残存量の測定によって反応状態をモニターした。反応生成物には多量のアンモニアと水分が含まれているので、分析前に試料のストリッピングが必要である。その方法は、試料約 100 cc を細口サンプル瓶に採り、40 °C 付近に加温した恒温水槽中で加温しつつ、30 分間、180 cc/min. の乾燥窒素ガスをバブルさせながらアンモニアをストリッピングさせる。その後、試料を、あらかじめ、80-100 °C で乾燥させたろ紙でろ過して脱水を行ってから分析に供した。窒素含有率の測定には、分析感度 1 ppm の三菱化成製 TN-02 型微量窒素測定装置を用いた。

さらに、供給 G/L、水素消費率、および、消費水素 G/L の経時変化によっても反応状態をモニターした。

Fig.5 には窒素含有率の経時変化を示した。反応続行中、窒素の残存含有率が 1-2 ppm となるように反応状態をモニターした。窒素残存率は反応条件の変化によって大きく変化し

た。例えば、Fig.6の供給G/Lの経時変化をみると、200-250時間経過時、水素供給量が減少したため、供給G/Lが800近くに減少した。この状態に対して、Fig.7の消費水素G/Lはほとんど経時変化を示さなかったが、水素消費率は上昇した。このことは、供給水素の絶対量の減少は深脱窒素の低下を招く、と考えられる。その後、水素供給量を上昇させたところ、脱窒素率は快復し、窒素残存量は、再び、2ppm以下に低下した。しかし、さらに反応時間が経過すると、再び、窒素残存量は2ppmを上回った。この対策として、反応温度を上昇させて脱窒素率を高める方法を採用した。触媒層の平均温度の経時変化と反応器内の個々の位置の温度変化をTable 14とFig.8にまとめた。しかし、反応温度の上昇によって脱窒素率を高めることは出来なかった。恐らく、反応温度の上昇によって平衡が脱水素化に有利な方向に向い、核水素化、すなわち、深脱窒素化の向上に寄与できなかったと考えている。最終的に、窒素残存量が2.5ppm以下の試料を反応生成物とし、蒸留に向けた。

所定の液化油の水素化生成を終えたので、以下の手順で反応をシャットダウンした。
液化油を粗軽油に切り替え、次の乾燥モードで触媒を乾燥した。

乾燥モード；

(I)

水素圧力；120Kg/cm²

水素流量；1.3 m³/h

粗軽油流量；2.5L/h (G/L=500 に相当)

温度；2hで、温度を300°Cまで低下させた。

(II)

粗軽油流量；0

水素圧力；80Kg/cm²

水素流量；1.3m³/h

温度；300°Cで2h

(III)

水素流通下で室温まで放冷し、窒素パージ後、触媒を撤去。

c) 蒸留分割

蒸留分割には充填減圧蒸留塔を用い、b.p₇₆₀ 250 °C - 300 °C b.p₇₆₀ 250°C - 320 °C の2つのフラクションを得るために減圧度 50 Torrで分溜を行った。その減圧換算温度を次に示した。

$$b.p_{760} 250 ^\circ C = b.p_{50} 157 ^\circ C$$

$$b.p_{760} 300 ^\circ C = b.p_{50} 201 ^\circ C$$

$$b.p_{760} 320 ^\circ C = b.p_{50} 218 ^\circ C$$

蒸留試験の結果をTable 15及び 16にまとめた。

Table 16の中の、b.p₅₀ 95 °C の初留分 2.52 Kg は液化油の脱酸素による水分である。

d) ブレンド方法

Table 16 に中で、実車テストに用いることができるのは(250/300°C)フラクション(収率、44.5 wt.%)と(300/320°C)フラクション(収率、13.2 wt.%)である。

実車テストに求められている留分は b.p.₇₆₀(250-300°C) と b.p.₇₆₀(250-320°C)の2つの留分である。b.p.₇₆₀(250-300°C) 留分は(250/300°C)フラクションそのものであるから問題はない。しかし、b.p.₇₆₀(250-320°C) 留分は(250/300°C)フラクションと(300/320°C)フラクションとをブレンドしなければならない。その方法は次のようにした。

b.p.₇₆₀(250-320°C) 留分 = 0.5 ((250/300°C)フラクション) + 0.5 ((300/320°C)フラクション)

④実車テスト用試料の分析

実車テストに用いる2つの留分の性状分析を Table 17に示した。原料液化油と水素化生成油の¹³C-nmr 分析に比較を Fig.9及び 10に示した。これらの結果から水素化精製による原料油の軽質化の状態を知ることができる。

まとめ

ここで用いた液化油はヤルーン炭軽油であるため酸素含有量が多い。そのうえ、非常に接触時間の長い反応条件であるため、脱酸素反応による触媒層上部での発熱が激しく、触媒層の温度分布が大きくなって、非常に温度制御が困難であった。加えて、ヒーターが2つ割りである反応器の特性とも関連して、触媒層上下の温度分布が著しかった。このため当初の目的通りの脱窒素率を達成することができなかった。

2-2 バトルリバー炭とコールドレークおよびアサバスカビチューメンの減圧残さ油との共液化

タールサンドビチューメンを媒体油として石炭と同時に液化するコープロセッシングは、石炭液化プロセスの一変形と見なすことができる。しかしビチューメンの化学構造は脂肪族系であり、芳香族系である石炭液化プロセスの循環溶剤とは性状が基本的に異なり、反応特性も異なる。本研究では、液化反応とコープロセッシングの反応特性の相違を明らかにする目的で、バトルリバー炭を試料炭として0.1t/dベンチプラントを用いて同一反応条件下でonce-through実験を行い、生成物分布と液化油の分析結果に基づき、両プロセスの比較検討を行った。また比較のため、媒体油のブランクテストも行った。

本研究で使用した各試料の分析値を Table 18に示す。バトルリバー循環溶剤(R0)は、住友金属工業(株)の1t/d PDU プラント(NEDOLモード)で得られた未水添の溶剤であり、その組成はb.p.207-343°C留分が63vol%, 343-534°C留分が37vol%である。コールドレーク(CLVB)およびアサバスカ減圧蒸留残さ(ATVB)は、Alberta Research Council より入手したもので、その組成はb.p.525°C以下留分が30wt%, 525°C以上が70wt%である。

液化反応およびコープロセッシングの once-through 実験は、0.1t/d BSU液化プラントで行った。液化反応の媒体油にはR0をコープロセッシングにはCLVBとATVBを用いた。

反応条件は; スラリーの石炭濃度, 40wt%; 赤泥触媒(石炭重量比), 5.0wt%; スラリー供

給速度, 7.1-7.8kg/h; 反応温度, 450°C; 水素圧力, 200kg/cm²; 水素供給量, 5.6Nm³/hとした。石炭の転化率は, トルエン不溶残さの灰化法によって求めた。Table 19に反応の結果を示す。

結果および考察

コープロセッシングの反応特性

Fig. 11は, 水添処理によるCLVB自身および石炭添加時のオイル留分の組成変化を示している。CLVBの全量は, 図中の点線で示したコープロセッシング時の媒体油濃度(64.4wt%)に規格化されている。CLVBとR3707の比較から, 水添による主な変化として飽和炭化水素留分の約1.8倍の増加と芳香族化合物留分の減少, そしてこれら留分の軽質化が挙げられる。またfa値は, CLVBの0.36からR3707の0.50に増加した。従ってCLVBは, 水添により芳香族化合物の脱アルキル反応が進行し, その結果飽和炭化水素留分が増加したと考えられる。一方R3707とR3710の比較から, コープロセッシングでは石炭の添加により芳香族化合物留分は約20wt%増加したが, 飽和炭化水素留分は殆ど変化していない。従って石炭由来のオイル分の大部分は芳香族化合物であり, 添加した石炭の約45wt%がオイルに添加したことになる。

液化反応とコープロセッシング

Table 19の結果から, コープロセッシング(R3710とR3709)は液化反応(R3513)よりも水素消費量とガス収率は高い傾向にあり, オイル収率は低いことがわかる。これは基本的には媒体油の性状の違いによるものである。Table 20は, 液化反応とコープロセッシングにおける石炭自身の反応性を示した。即ち石炭と媒体油との間に加成性が成立するとして, 液化反応およびコープロセッシングの反応結果から媒体油のブランク値を差し引いて生成物分布を求めたものである。その結果, コープロセッシングに比べて液化反応では水素消費量が少なく, 生成水の収率と水素利用効率が高い。これは液化反応では供与性水素がR0から補給されるためであると考えられる。しかし生成物分布および石炭転化率については, プロセスよりも媒体油の違いの影響が大きいことを示している。CLVBを用いた場合, 他の媒体油よりオイル収率と石炭転化率は低く, 石炭の解重合反応があまり進んでいないことがわかる。特にCLVBとATVBの比較では, 両者の性状および構造特性に大きな差異は認められないにもかかわらず, 石炭の反応性に及ぼす効果は明らかに異なっている。即ちATVBの方がガスの生成を抑制し, しかも有機質残さ量が少なく中質留分の収率を増加させていることから, 石炭の解重合反応を促進させていることがわかる。このようにコープロセッシングにおいては, 石炭の反応性は媒体油の種類に影響されることが明らかになった。

各プロセスの液化効果

Fig. 12は, 液化反応, コープロセッシング, 重質油の水添分解反応の各プロセスの液化効率を比較するため, オイルとアスファルテンの収率を示した。Once-through 実験では, b.p. 343°C以下の軽質油収率はコープロセッシングより液化反応で多いが, 媒体油を循環した場合単位時間当りのオイル収率は15.7wt%まで減少し, コープロセッシングの軽質油収率37.1wt%より著しく少ない。両プロセスの液化効率を比較すると, コープロセッシングは液化反応よりも軽質油収率で約2.4倍, 全オイル収率で4.4倍の生産性を示した。一方コープロセッシングと重質油の水添分解反応を比較した場合, コープロセッシングの

全オイル収率は石炭の添加によって 13wt% ほど低下するが、軽質油の収率はほぼ同じである。このように軽質油の製造に対しては、コープロセッシングは重質油の水添分解プロセスに匹敵する液化効率を示しており、石炭の添加が必ずしもプロセスの液化効率を下げることはないことがわかる。

まとめ

1) CLVB および ATVB は、水添処理により比較的容易に高級パラフィンとアルキル側鎖の開裂により低分子化する。

2) 液化反応およびコープロセッシングの反応特性は、媒体油の違いを反映している。また石炭自身の反応性および生成物分布も、媒体油の種類に影響され、石炭の解重合反応は CLVB より ATVBの方で促進された。

3) コープロセッシングの軽質油収率は、液化反応の約 2.4倍、重質油の水添分解反応とはほぼ同じであった。

Table 12 活性チェックモードにおける触媒層内温度分布

熱電対位置	温度
気相	206.2' C
触媒層 (上)	243.8' C
(中上)	274.8' C
(中下)	299.5' C
(下)	308.7' C
平均温度	281.7' C

Table 13 粗軽油脱硫率の経時変化

経過時間(h)	残留硫黄(wt.%)	脱硫率(wt.%)
12	0.20	78
14	0.23	74
17	0.22	76
(平均温	00' Cまで昇温した)	
19	0.13	86
20	0.12	88

Table 14 反応器内温度の経時変化

反応の経過 時間(h)		0	60	120	210	280	310
気相温度('C)		344.6	350.0	343.7	343.3	380.0	381.0
触媒層温度 'C	(上)	371.6	381.9	386.4	386.0	398.0	401.6
	(中上)	382.0	389.5	386.4	395.2	400.0	404.6
	(中下)	382.5	389.2	395.0	386.0	400.0	401.6
	(下)	356.0	360.0	378.0	379.0	375.0	372.0
	(平均値)	373.0	380.1	386.5	386.6	393.2	395.0

Table 15 蒸留収支表

全装入量 = 91.2 Kg	
全流出量 = 88.9 Kg (97.5 wt.%)	
前留分収率	(38.7 wt.%)
(250/300'C)フラクション収率	(44.5 wt.%)
(300/320'C)フラクション収率	(13.2 wt.%)
Bottom 収率	(3.5 wt.%)

Table 16 蒸留試験結果

フラクション名	留出温度 b.p. ₅₀ (°C)	留出量 (Kg)	留出量積算値 (Kg)	比重 (20°C)
前留分	95	2.52	2.52	0.858
	110	5.80	8.32	0.861
	123	6.49	14.81	0.861
	146	12.01	26.82	0.875
	158	7.59	34.41	0.889
合計			34.41	
b.p. ₇₆₀ (250/300) フラクション	160	7.56	7.56	0.896
	167	6.20	13.76	0.902
	175	4.11	17.87	0.908
	183	9.60	27.44	0.913
	190	3.19	30.66	0.913
	194	6.53	37.19	0.916
	202	2.40	39.59	0.918
合計			39.59	
b.p. ₇₆₀ (330/320) フラクション	210	3.46	3.46	0.920
	219	5.07	8.53	0.920
	220	3.28	11.76	0.916
合計			11.76	
	Bottom	3.13	3.13	
合計			3.13	

Table 17 実車テスト用留分の分析結果

	収率(wt.%)	比重(20°C)	窒素含有率(ppm)
b.p ₇₆₀ (250-320°C) 留分	21.7	0.914	4.0
b.p ₇₆₀ (250-320°C) 留分	28.2	0.918	4.4

Table 18 Analyses of samples used

Feed stock	Coal	RO	CLVB	ATVB
<u>Ultimate analysis (Wt%, daf base)</u>				
Carbon	72.1	88.4	82.3	82.9
Hydrogen	4.2	9.3	10.3	10.6
Oxygen	22.1	1.3	0.7	0.6
Nitrogen	1.4	0.7	0.6	0.9
Sulfur	0.1	0.03	5.6	4.9
H/C	0.69	1.25	1.49	1.52
Ash	15.1	0	0.9	0.8
<u>Solvent extraction (Wt%)</u>				
Pentane solubles	-	96.4	84.1	84.2
Saturates		13.7	17.7	17.7
Aromatics		82.7	66.4	66.5
<u>H distribution and fa of aromatics</u>				
Ha	-	0.29	0.08	0.05
H α	-	0.29	0.15	0.14
H β	-	0.31	0.52	0.55
H γ	-	0.11	0.25	0.22
fa (¹³ C-NMR method)	0.57	0.63	0.36	0.36

Table 19 Results of once-through experiments(Wt%,daf feed base)

Coal	R3512	R3513	R3707	R3710	R3708	R3709
Vehicle oil	-	BR	-	BR	-	BR
	RO	RO	CLVB	CLVB	ATVB	ATVB
Hydrogen consump.	0.5	1.5	2.1	3.3	2.1	3.2
Water	0.6	3.9	0.4	2.7	0.8	2.2
Gas	2.1	6.2	6.8	9.7	7.0	7.5
Oil(PS)	95.8	81.1	80.3	69.1	83.4	73.1
Naphtha	0.6	0.9	6.7	5.0	6.1	4.2
Middle	62.0	54.0	28.6	32.1	34.0	38.9
Heavy	33.2	26.2	45.0	32.0	43.3	30.0
Asphaltene(PI-TS)	0.8	7.5	7.9	13.2	4.3	12.5
Org.Residue(TI)	0	2.2	1.0	5.4	0.6	3.1
Wt.loss	1.1	0.5	5.2	2.7	5.3	4.1
Total	100.4	101.4	101.6	102.8	101.4	102.5
H ₂ efficiency(-)	191.6	54.1	38.2	20.9	39.7	22.8
Coal conv.(Wt%)	-	93.7	-	86.7	-	92.0

★ Oil yield/H₂ consumption ratio

Table 20 Product distribution of coal (Wt%, daf coal base)

Run No.	<u>Lique.</u>	<u>Coprocessing</u>	
	3513	2710	3709
Vehicle	RO	CLVB	ATVB
H ₂ consump.	3.4	5.2	5.4
Water	10.3	6.9	4.8
Gas	14.0	14.5	8.3
Oil	52.2	45.1	51.1
Naphtha	1.5	1.7	0.3
Middle	38.2	37.0	47.5
Heavy	12.5	6.4	3.3
Asphaltene	20.1	22.4	28.3
Org.Residue	6.3	13.3	8.0
Wt.loss	0.5	2.7	4.1
Total	103.4	104.9	104.6

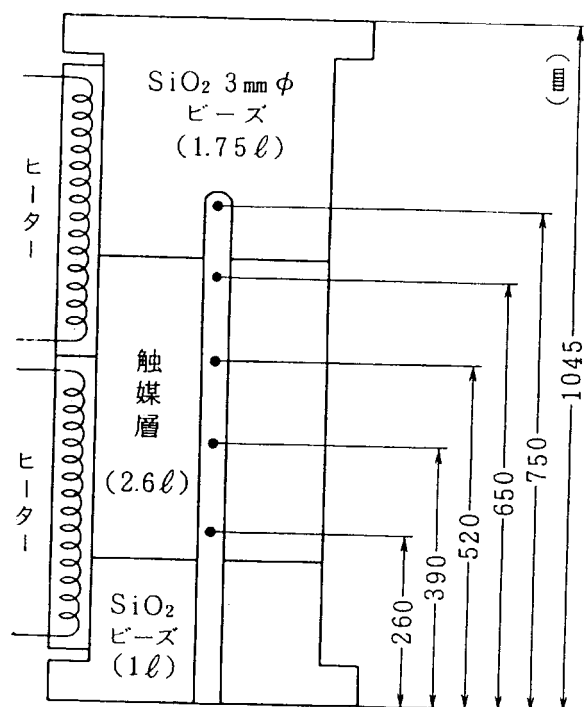


Fig. 4 Profile of reactor

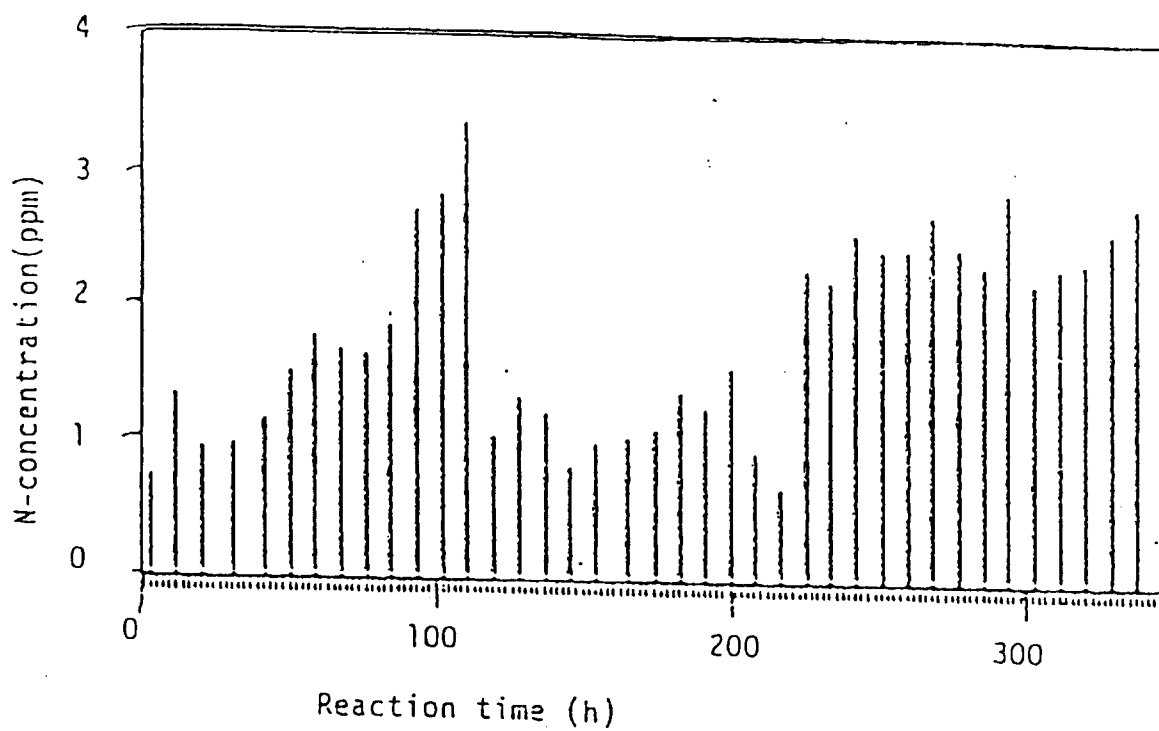


Fig. 5 Change of N-concentration in product

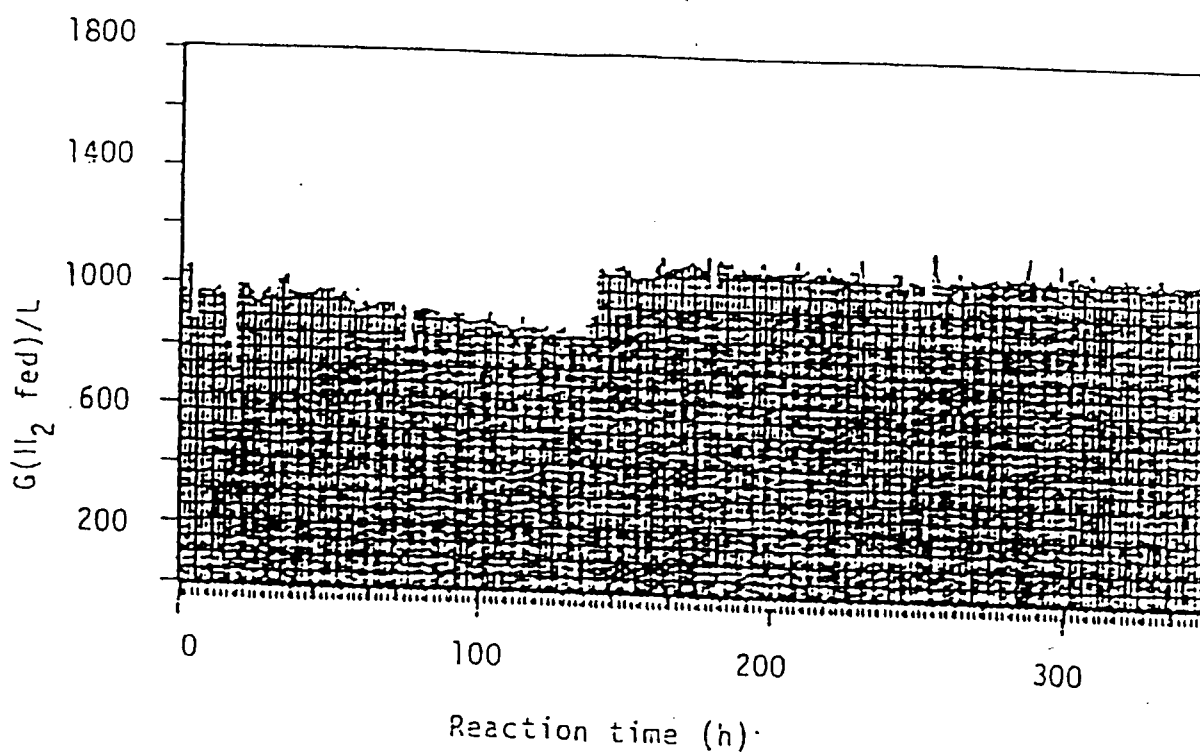


Fig. 6 Change of $G(\text{feed})/L$

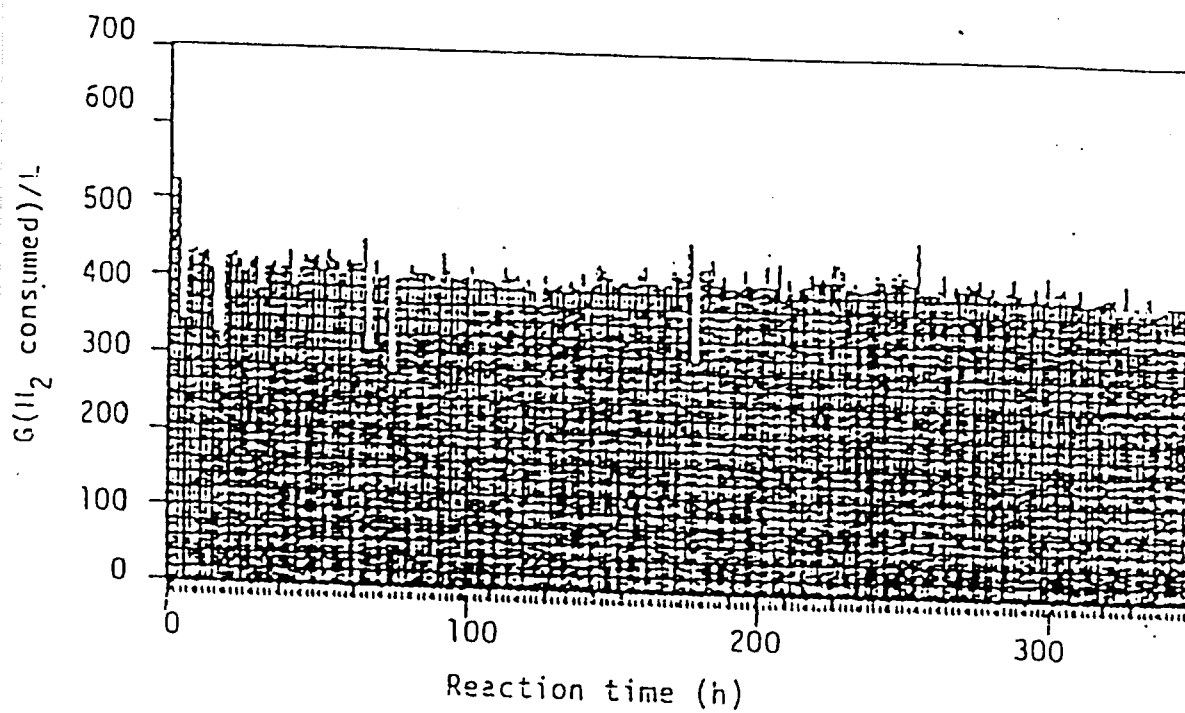


Fig. 7 Change of $G(H_2 \text{ consumed})/L$

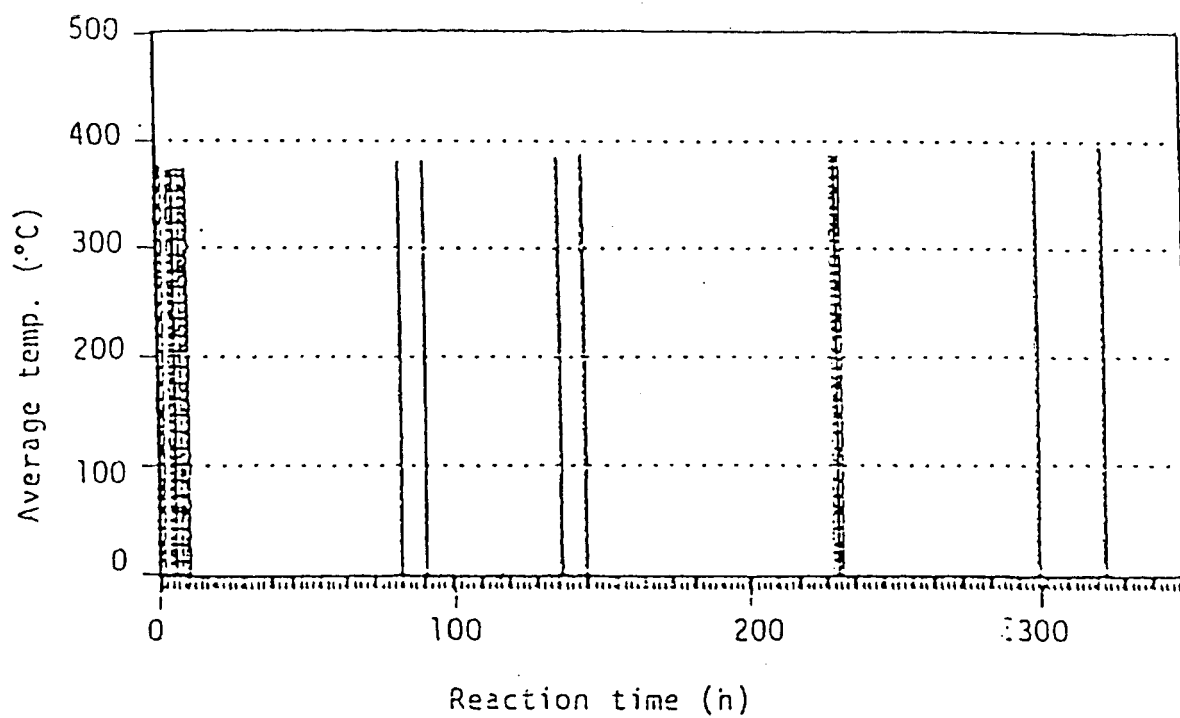
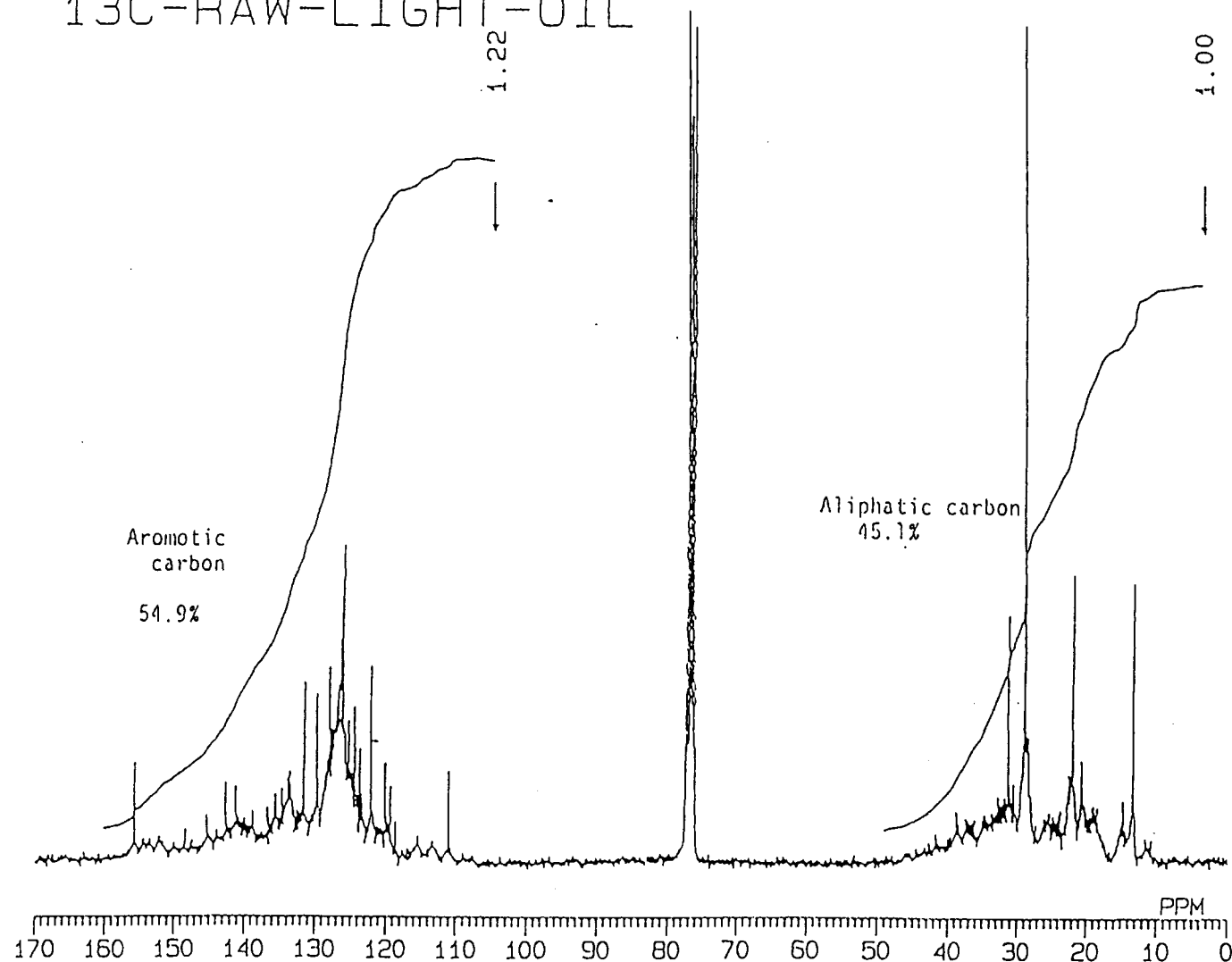


Fig. 8 Average temperature in catalyst bed

13C-RAW-LIGHT-OIL

05-OCT-90 14: 32: 54



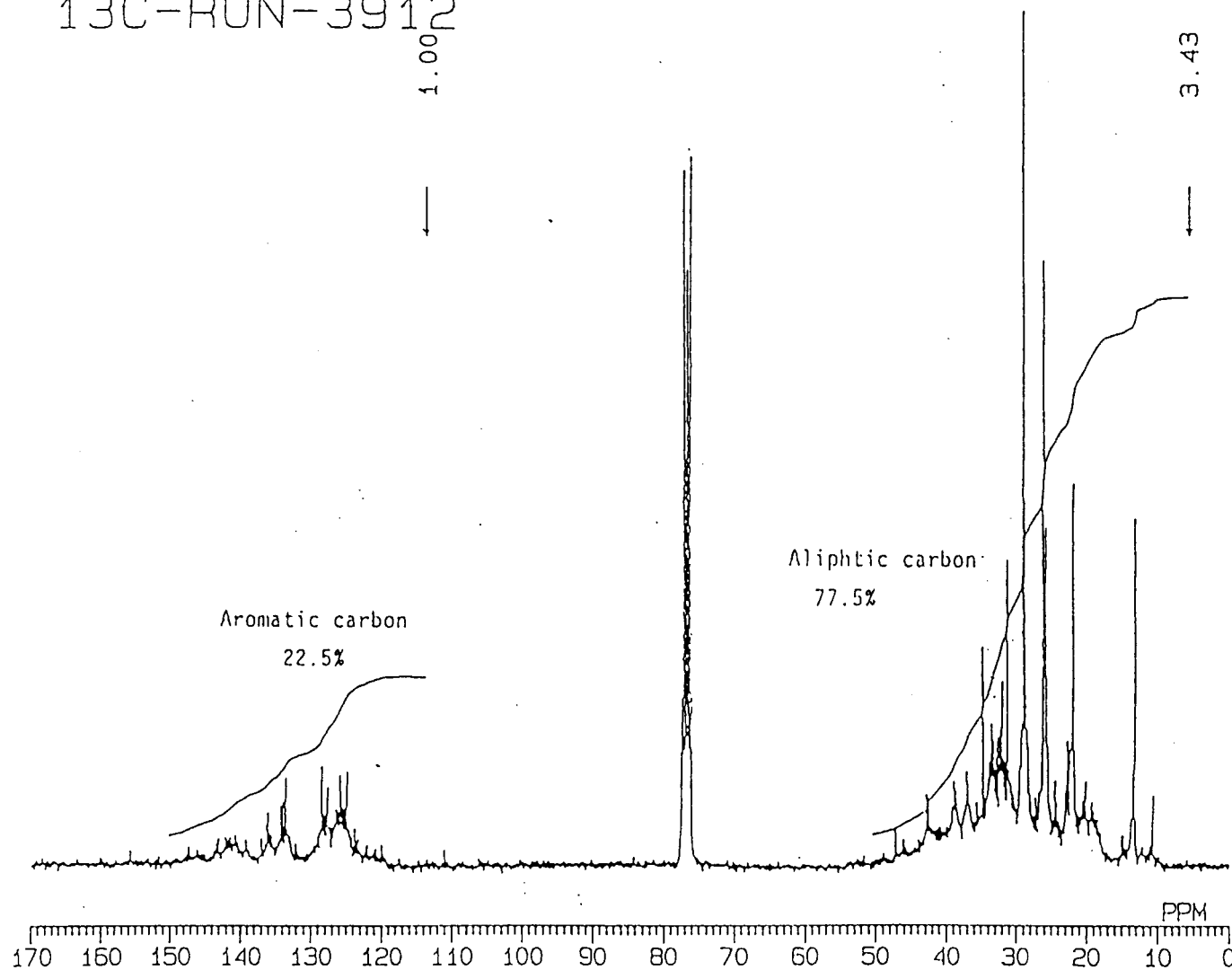
```

COMNT 13C-RAW-LIGH
DFILE RUN01
EXMOD SGNNE
OBNUC 13C
OBFRQ      67.80
OBSET      135.00
OBFIN      5600.0
POINT      32768
FREQU      16025.6
SCANS       1000
PD          2.000
PW1         8.0
IRNUC 1H
IRFRQ      270.05
IRSET      112.00
IRFIN      5400.0
IRATN       0
IRRPW       30
BF          3.00
RGAIN      25
NGAIN       16
IG          10
YG          2.92
YG2        18.0000
    
```

Fig. 9 ¹³C-NMR spectrum of crude oil

05-OCT-90 14:52:29

13C-RUN-3912



COMNT 13C-RUN-3912
 DFILE RUN02
 EXMOD SGNNE
 OBNUC 13C
 OBFREQ 67.80
 OBSET 135.00
 OBFIN 5600.0
 POINT 32768
 FREQU 16025.6
 SCANS 1000
 PD 2.000
 PW1 8.0
 IRNUC 1H
 IRFREQ 270.05
 IRSET 112.00
 IRFIN 5400.0
 IRATN 0
 IRRPW 30
 BF 3.00
 RGAIN 25
 NGAIN 16
 IG' 10
 YG 2.69
 YG2 10.7609

Fig.10 ¹³C-NMR spectrum of product

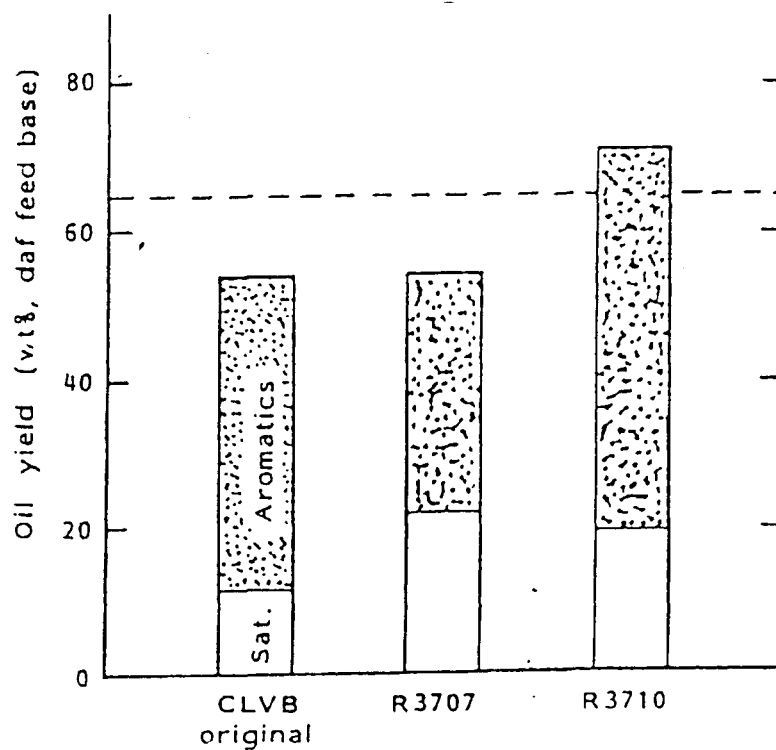


Fig. 11 Change in composition of oil during hydrocracking of CLVB and coprocessing

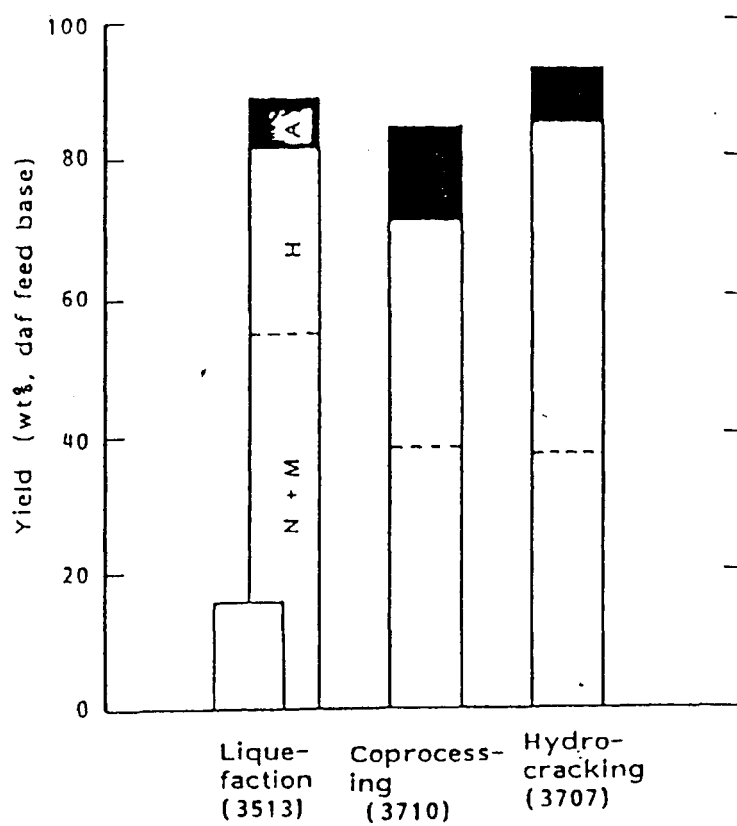


Fig.12 Process performance ofliquefaction,coproces and hydrocracking

3.工学的物性値に関する研究

3-1 気液同時吹き込みノズルを用いた気泡塔内の固体粒子の挙動

気液同時吹き込みノズルや液体エゼクターを備えた気泡塔内の固体粒子は、吹き込み部出口に形成される気液噴流によって容易に懸濁される。さらに、この形式の分散器は構造が簡単で目詰まりの恐れがなく、気液固系の分散器として有効であるので、石炭液化プロセスや培養プロセスなどに適用されている。このような分散器を用いた気泡塔の固体粒子の挙動に関してはいくつかの研究があり、固体粒子の軸方向濃度分布、ガスホールドアップならびに液相容量係数に及ぼす粒子濃度、粒子径の影響について実験的な検討がなされている。われわれは、これまで、気液同時吹き込み条件下では気泡は塔底部では塔中心部に集中し、塔壁部では気泡の少ないデッドスペースが生成することを明らかにしてきた。このことは、石炭液化反応器のように熱安定操作や灰分粒子の抜き出しなどの操作の際には、吹き込み部近傍の粒子や気泡の挙動を十分把握しなければならないことを示唆するものであるが、この点に関する研究はこれまでほとんどない。

そこで、今年度からは反応器内の噴流によって生成する反応塔底部の固体粒子の挙動を明らかにするため、固体粒子の軸ならびに半径方向濃度分布を測定し、これらに対するノズル径、共存粒子、気液流速の影響について検討した。

具体的には粒径だけが異なる粒子の2成分系 ($G1-G2$; $d_{G1} < d_{G2}$) の各粒子の塔中心における軸方向濃度分布に対する u_0 と u_1 の影響を調べ、その結果をそれぞれ Fig.13,14に示した。 $u_1 = 1.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ と一定のとき (Fig.15)、 $u_0 = 1.25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の場合は塔底部に両粒子の蓄積がみられるが、 $2.50 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ではいずれの粒子の蓄積もみられない。また、Fig.14をみると、 $u_0 = 5.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ でガスのみを吹き込んだ場合 ($u_1 = 0$) には、大粒子の蓄積がみられるが、 $u_1 = 0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ と気液を同時に供給するとこの蓄積は消失する。

Fig.15は、2種の混合粒子 ($G1-G2$ および $G1-Ca$) を用いたときの、それぞれの粒子の塔中心における軸方向濃度分布を示したものである。これについては、大粒子が小粒子の分布や蓄積にほとんど影響を及ぼさないと報告されているが、本実験のように粒子濃度が低い場合には、いずれの場合も $G1$ の濃度分布がほとんど変化しないことがわかる。すなわち、本実験の場合には粒径ばかりでなく密度が異なっても共存粒子の濃度分布に対する影響はほとんど認められなかった。

2成分粒子系 ($G1-G2$) の各粒子の蓄積を塔頂の粒子濃度と供給粒子濃度との比 C_H/C^* で表し、 $u_1 = 1.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ のときの u_0 および $u_0 = 5.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ のときの u_1 による変化をみたのが Fig.16である。大粒子の場合、 C_H/C^* は u_0 および u_1 の増加とともに急激に減少するが、小粒子の場合は $u_0 \geq 5.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ となると一定となる。また、小粒子の塔内滞在量は大粒子より少ないことが明らかである。

種々の単成分および2成分粒子系の軸方向濃度分布をEq.(1)により解析して求めた E_0 に対する u_1 の影響をFig.17に示す。図から、どの場合にも E_0 は u_1 とともに増加し、増加割合はノズル径が小さいほど大きいことがわかる。これは、前述のように、粒子混合がおもにノズルからの噴流の持つ運動エネルギーに依存しているためと考えられる。そこで、粒子のペクレ数 $Pe_0 (= u_0 D_t / E_0)$ を気相のフルード数 $Fr_0 (= u_0 / (g D_t)^{1/2})$ と関連してみたのが Fig.18である。 Pe_0 は u_1 が大きいほど 小さい傾向はみられるが、粒子の塔内平均濃度 C が $0.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ と低い場合には、粒子の種類やノズル径にはあまり依存せず、

最大相対誤差が $\pm 30\%$ で、

$$Pe_0 = 1.9 Fr_0^{0.64} \quad (1)$$

と整理できることが明らかである。なお、図中の一点鎖線と点線はそれぞれ小島らおよび Katoらの懸濁気泡塔における結果を示したものであるが、 Pe_0 は本実験結果に比べてかなり高い値となっている。これは、塔径が大きく、気液を同時に吹込む後者の場合の方が塔内の液循環流の強度と液流速の粒子運動に及ぼす影響が前者より大きいためと考えられる。まとめ

気液および気液固同時吹き込みノズルをもつ気泡塔において、固体粒子の軸および半径方向濃度分布を測定し、これらに対するガスおよび液流速、ノズル径、粒子径、粒子濃度などの操作因子の影響を実験的に検討して、本実験範囲内で以下のことを明らかにした。

- 1) 塔底部における噴流の形成により、粒子濃度の軸および半径方向分布が生じる。
- 2) 塔中心部における粒子の軸方向濃度分布は、既存の沈降拡散モデルにより整理できる。また、粒子濃度が小さな場合には、2成分粒子系の場合の異成分粒子間の相互作用を無視できる。
- 3) 粒子の軸方向混合拡散係数について Eq.(1)を得た。Eq.(1)は既往の結果と比べてかなり小さな粒子ペクレ数を与えるが、これまで本実験のような大塔径の装置で得られた結果は少ないので、今後も塔径の効果に関する研究が必要である。

以上のような塔底部や壁部における粒子の偏在は、石炭直接液化反応器のような場合には、コーキング発生の原因となる可能性が大きいので、これを避ける分散器の設計が必要である。

3-2 石炭液化スラリーのガスホールドアップ

石炭直接液化反応器の設計と操作にあたっては、液化反応機構とともに反応器内の流動特性に関する知見が必要である。とくにガスホールドアップは、水素の気相から液相への移動に寄与し、反応率、生成物分布に影響を与えると同時に、反応物質の滞留時間と直接関係する。また、気液固三相フローパターンとも密接な関係があり、反応器内の流動状態の解明に不可欠である。そのため反応器内の流動状態の液化反応に及ぼす影響についていくつかの研究結果が報告され、連続式液化反応器の液化反応結果は流動特性と関係づけて論じられるようになってきたが、液化反応器内の流動特性は不明な点が多い。このような状況から石炭液化反応下でのガスホールドアップデータを取得することが急務とされているが、公表されたものは少ない。

そこで今年度は、液化反応に及ぼす流動状態の影響を明らかにするため、液相に石炭／溶媒比が 4:6 の太平洋炭-DAO スラリーを用いて 0.1ton/day 石炭直接液化連続装置のガスホールドアップ測定には差圧法とガス遮断法を併用した。この内、ガス遮断法のガスホールドアップの測定法は、系内の圧力とガスおよび液流量を一定に調節し、安定したところでガスの供給(C-102)を瞬間的に停止する。このとき高温分離器の液面は反応器から液のオーバーフローがなくなるため停止する。この間、液の供給は一定流量で行われるため、反応器内でガスが占めていた容積を満たすと、高温分離器の液面は再上昇する。なお、この場合も水素供給コンプレッサー(C-101)は運転を続け、小量(約 $5\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)の水素を流している。Fig.19はV-103の液面レベルの経時変化を示したものである。 θ_{sum} は液面が再び

変化するまでに要する時間であり、R-101とR-102双方の液面上昇時間を含んでいる。この場合の R-101、R-102のガスホールドアップとスラリー流速 w_{sl} 、 θ_{sum} との関係を Eq. (2)に示した。

$$\frac{\pi D_{tR-101}^2 \cdot H_{R-101}}{4} \varepsilon_{gR-101} + \frac{\pi D_{tR-102}^2 \cdot H_{R-102}}{4} \varepsilon_{gR-102} \\ = \frac{w_{sl} \cdot \theta_{sum}}{\rho_{sl}} \quad (2)$$

ここで、 $\rho_{sl}=1.24\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $H_{R-101}=100\text{cm}$ 、 $H_{R-102}=80\text{cm}$ である。

R-102中の圧力検出管の差圧、 Δp_2 (液出口～液中間)の経時変化を Fig.20に示す。反応器へ供給される混相流のうち C-102から供給されるガスのみを瞬間的に遮断するとそれぞれの反応器内で気液分離が起こり、差圧はその後 Fig.20に示した経過をとる。つまりR-101が液で満たされるまでの間(θ_{R-101})、R-102の差圧、 Δp_2 には変化がなく、R-102が液で満たされて行くにつれて差圧は増加し、経過時間が θ_{R-102} になると一定になる。この方法は、R-101、R-102のガスホールドアップを個別に得ることができるので、液溢流の方法に比べて有利であるが、液相がスラリー(石炭-DAO)の場合は、圧力検出管内に固体が付着して閉塞し、適用することができなかった。実験は液相にクレオソート油、脱晶アントラセン油および石炭・溶媒重量比 4:6 で赤泥-硫黄触媒を 5wt%添加した(太平洋炭-DAO)スラリーを用い、温度が 100-450°C、圧力が 300kg・cm⁻²、ガス空塔速度が0.52-1.63cm・s⁻¹の範囲で行った。

V-103の液面が再上昇するまでの経過時間、 θ_{sum} とR-102の温度、圧力条件下のガス流量、 Q_g との関係を Fig.21に示した。これを見ると液相にスラリー(太平洋炭-DAO)を用いた場合の θ_{sum} は、クレオソート油(CRO)、脱晶アントラセン油(DAO)の約 1/3 である。 θ_{sum} が小さいほどガスホールドアップは小さく現れるから、このような差は R-101の流動状態が両者間で大きく異なるためと考えられる。

そこで、温度、圧力条件が異なっても高粘度液中のガスホールドアップに変化は無いと仮定して、Fig.21の結果から予熱器 R-101 のガスホールドアップを推定した。結果を Fig.22に示す。図に示した粘度範囲ではガスホールドアップに大きな差はない。

Fig.23は Fig.22に示した R-101 のガスホールドアップの推定値を用いて Eq.(2) から算出した反応器(R-102)のガスホールドアップとガス空塔速度、 u_g との関係を示したものである。これを見るとSlurry-H₂系のガスホールドアップは、本条件下では他系および 2.4ton/day PDU プラントのガスホールドアップとほぼ一致している。なお、DAO-H₂系のガスホールドアップを遮断法と差圧法で求め、同図中に示したが、両者はほぼ一致することがわかった。しかし、石炭液化条件下のガスホールドアップは反応状態と密接な関係にあるので、今後スラリー流速を変化させた場合のデータの蓄積が肝要である。また、反応器のみのガスホールドアップ測定法の確立が必要である。

まとめ

1.高粘度液体中のガスホールドアップは、温度、圧力に依存しないと仮定して予熱器中のガスホールドアップを推定し、これを用いて石炭液化条件下の反応器のガスホールドアップを求めたが、その値は既往のアントラセン油-水素系と一致した。しかし、液化条件下でのガスホールドアップは反応状態と密接に関係するので、今後液相の滞留時間に着目し

た実験が必要である。

(使用記号)

C	: スラリー中の固体粒子濃度 (Kg/m^3)
C_H	: 塔上の C (Kg/m^3)
C_f	: フィード中の C (Kg/m^3)
D_t	: 反応器直径 (cm)
d_N	: ノズル径 (mm)
E_D	: 軸方向の C の分散係数, U_1 (m^2/s)
F_r	: Froude 数 ($U_g/[g D_t]^{1/2}$)
H	: 反応器高さ (cm)
h	: オリフィスからの設置高さ (cm)
P_e	: Peclet 数 ($U_g D_t$) $^{1/2}$
Q_g	: ガス流速 (m^3/g)
R	: 塔径 (m)
r	: 半径方向位置 (cm)
U_g	: ガス空塔速度 (cm/s)
U_1	: スラリーの供給速度 (m/s)
W_{sl}	: スラリーの質量速度 (Kg/s)
D_p	: 圧力損失 (MPa)
ε	: ガスホールドアップ
θ_{sum}	: 時間 (s)
μ	: 液の粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
ρ_{sl}	: 液相の密度 (Kg/m^3)

添字

R-101 : 予熱器

R-102 : 反応器

SUM : 高温高圧気液分離器(v-103)の液面の再上昇または予熱器 + 反応器

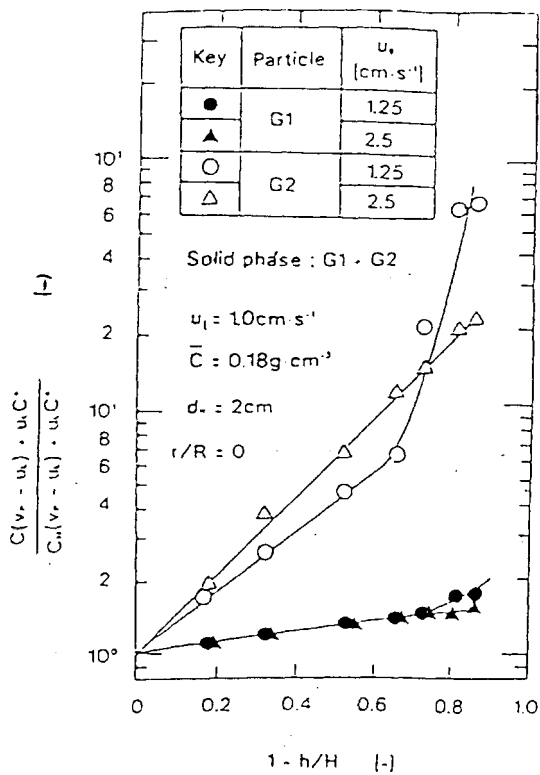


Fig.13 Effect of U_g on axial distribution of solid concentration

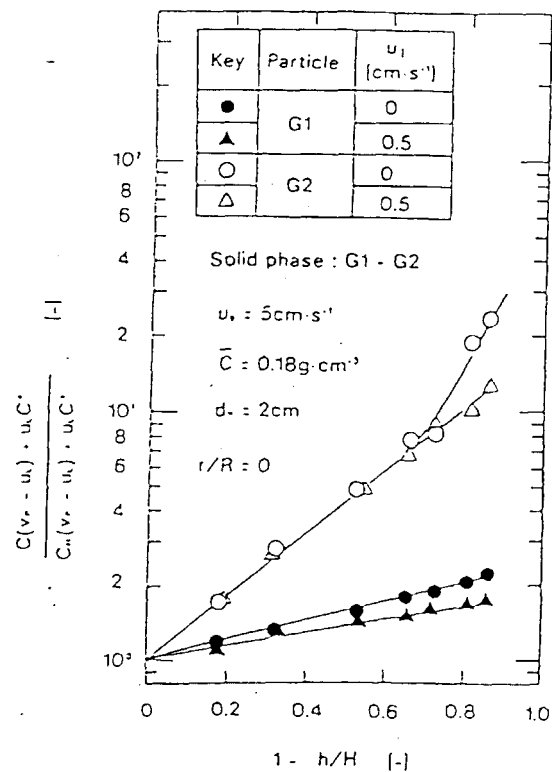


Fig.14 Effect of u_l on axial distribution of solid concentration

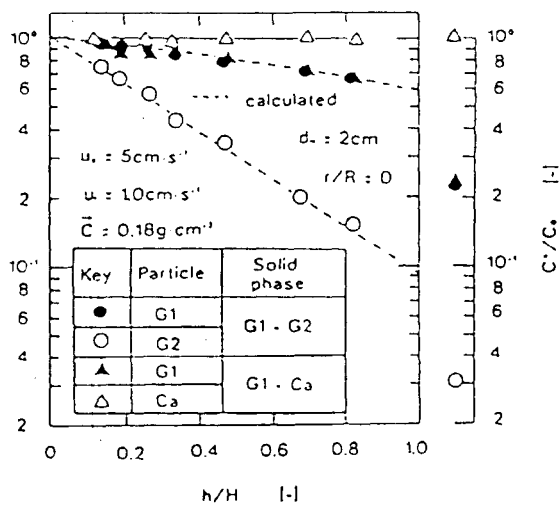


Fig.15 Axial distribution of solid concentration

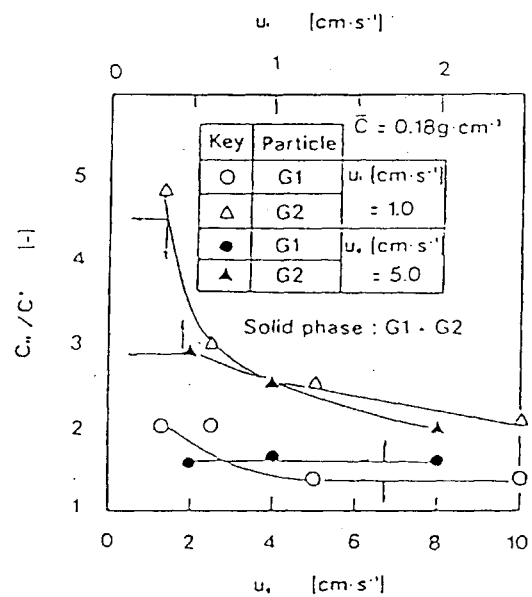


Fig.16 Effect of u_r and u_l on solid accumulation in terms of CH/C^*

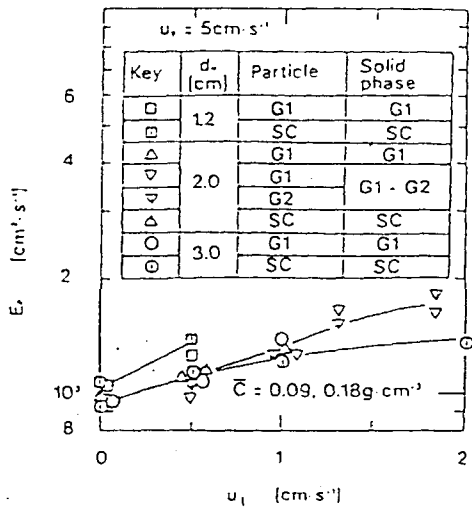


Fig.17 Effect of u_l on solid dispersion coefficient E_p

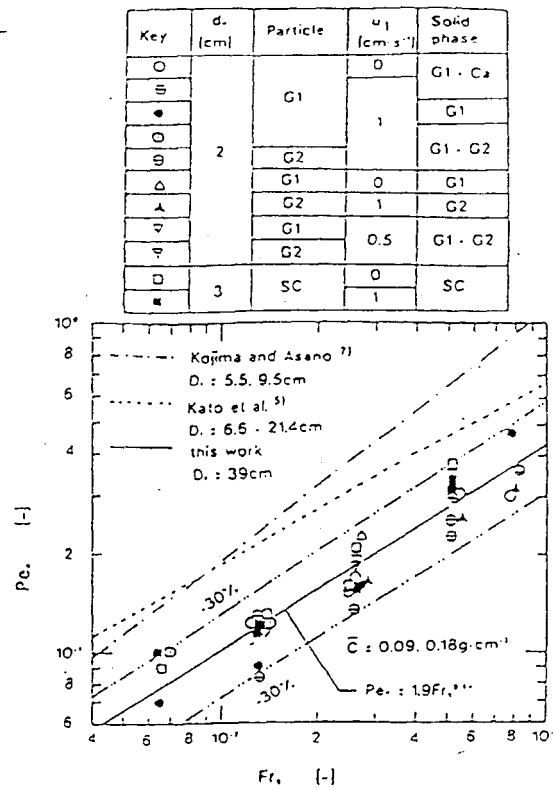


Fig.18 Correlation of solid Peclet number with gas Froude number

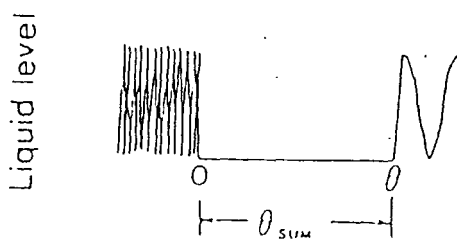


Fig.19 Schematic trend of θ_{SUM}

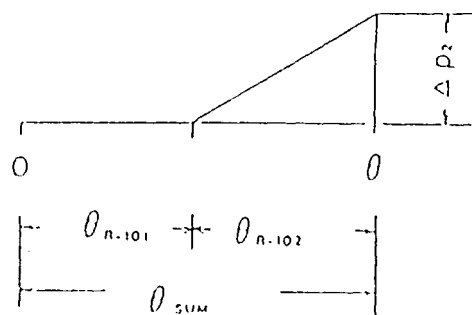
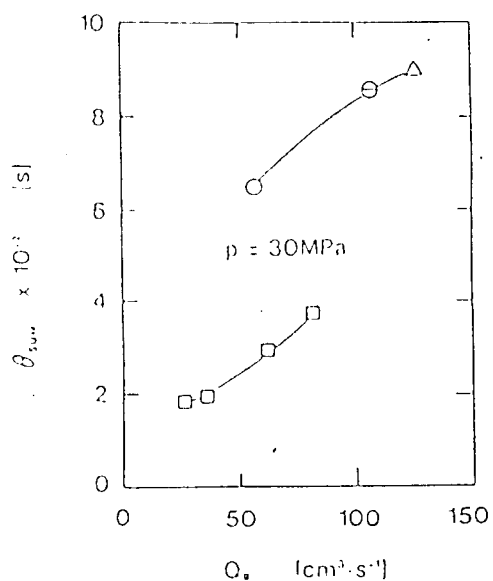


Fig.20 Schematic trend of Δp_2



Key	System	Temp. [°C]	
		R-101	R-102
○	CRO-H ₂	24	100
⊖	CRO-H ₂	250	300
△	DAO-H ₂	350	400
□	Slurry-H ₂	400	450

* (Taiheiyō coal-DAO) slurry
4 : 6

Fig.21 Relation between θ_{sum} and Q_g

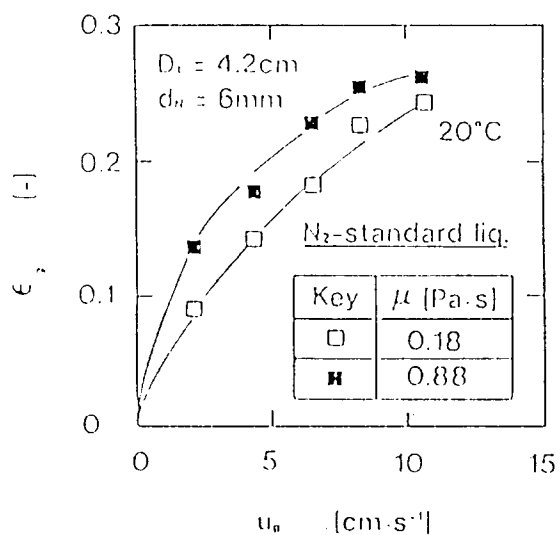


Fig.22 Effects of gas velocity and viscosity of liquid on gas holdup in R-101

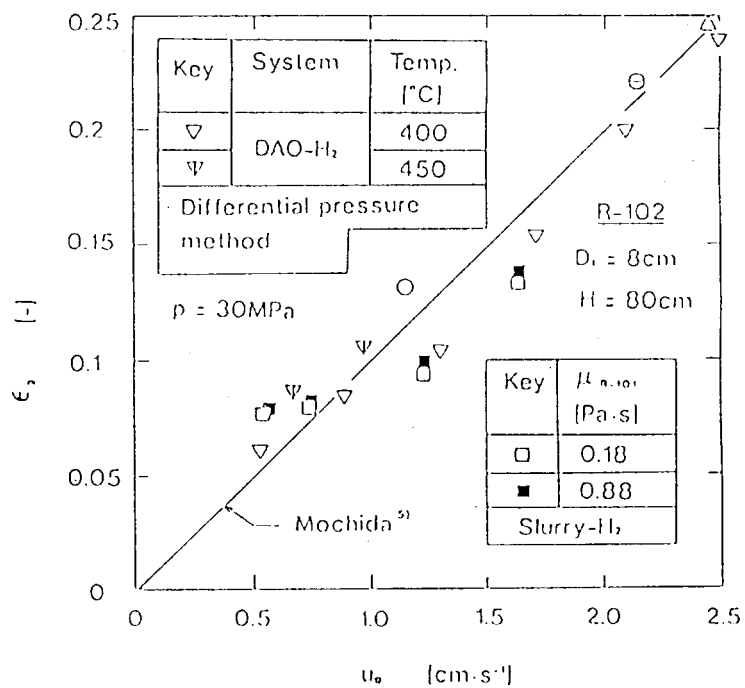


Fig 23 Relation between ϵ_g and u_g at R-102

4. 周辺基礎研究

4-1 液化生成油中のヘテロ化合物の分離

合成ナフサから、ヘテロ化合物を選択的に且つ経済的に分離、回収するプロセス開発の一環として、前報¹⁾では亜歴青炭から得たナフサ留分は炭種にかかわらず8-9wt%のフェノール類と0.3-0.8wt%の窒素化合物を含み、そしてこれら化合物はm-キシレン-4-スルホン酸ナトリウムやアセトアミド等の界面活性剤水溶液によって効果的に抽出分離されることを明らかにした。抽出分離プロセスの開発においては、1) 常温もしくは低温で抽出速度が大であること、2) 攪拌終了後、油層と水層はエマルジョンを生成することなく速やかに層分離すること、3) 界面活性剤が水層に安定して溶存し、抽出および逆抽出操作時の損失がなく繰り返し使用が可能であること、4) 逆抽出による極性化合物の分離、回収が容易であること、などが必要条件として求められる。本研究では、フェノール類や窒素化合物に対して更に抽出分離能の高い界面活性剤の探索を目的として、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤など上記以外の各種界面活性剤について検討した。またメタノールの添加効果や抽出溶剤のリサイクル使用についても検討したので報告する。

実験

使用したナフサ試料 (b.p. IBP-180°C) は、リバーキング亜歴青炭を0.1t/d BSU液化プラント (NEDOLモード) で液化して得られたものであり、その分析値をTable21に示す。使用した界面活性剤はライオン (株)、キシダ化学 (株) より入手したが、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの大部分は合成して用いた。抽出実験は、前報と同様の方法で行われた。

結果および考察

各種界面活性剤の抽出率

Table22に、各種界面活性剤によるフェノール類抽出率の比較を示した。いずれの場合も、純水より高い抽出率を示した。しかしポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムAおよびBの場合、攪拌時にエマルジョンが生成し、長時間の間水層と油層は分離しなかった。またポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの場合は、Cを除くD, E, F, G は極めて高い抽出率を示し層分離も良好であったが、油層と水層との間にフェノール類が濃縮した中間層が形成された。この中間層は、界面活性剤とフェノール類の親和力が強く安定しているため、ベンゼンなどを用いた逆抽出によるフェノール類の回収は極めて困難であった。以上の結果、ナフサ中のフェノール類の分離に対しては、抽出率、攪拌後の速やかな層分離および逆抽出による回収の容易さの点で、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが最も優れた界面活性剤であることが明らかになった。

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの抽出特性

Fig.24および25に、フェノール類と窒素化合物の抽出に及ぼすアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルキル炭素数の影響を示した。フェノール類および窒素化合物の抽出における分配係数は、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの使用によって純水よりも増加し、アルキル炭素数4個までは指数関数的に増大した。しかしアルキル炭素数5個以上になると分配係数は減少し始め、更に水への溶解度の著しい減少やエマルジョンの生成などの点で問題が生じた。20wt/vol%水溶液を用いた場合、分配係数はいずれも増加しており濃度依存性の大きいことがわかる。以上の結果から、例えば最大の分配係数値を示す20wt/vol%のsec-ブチルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を用いて3回の繰り返し連続抽出を行うと、フェノール類の99%、窒素化合物の89%を効率的に除去できることがわかる。界面活性剤の添加効果は、フェノール類よりも窒素化合物の抽出に対してより大きいことも明らかになった。

一方、水層への炭化水素化合物の混入は極めて微量であり、またアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのナフサ試料への残留濃度は0.3ppm以下であった。

メタノールの添加効果

Fig. 24に、分配係数に及ぼすメタノールの添加効果についても示した。10wt/vol%の界面活性剤を含む水/メタノール（50/50）抽出溶剤を用いると、分配係数は著しく増大し、メタノールの添加効果が大きいことがわかる。純水へのメタノール添加に比べ、界面活性剤が共存した場合の方が添加効果が大きいことから、界面活性剤とメタノールの相乗効果が示唆された。

抽出溶剤のリサイクル使用

Fig. 26に、抽出溶剤のリサイクル使用によるフェノール類の抽出率の変化を示した。プロセスでは、抽出-逆抽出の工程が繰り返されるため、抽出溶剤のリサイクル使用による抽出能の低下が調べられた。抽出溶剤は10wt/vol% m-キシレン-4-スルホン酸ナトリウム水溶液で、水および水/メタノールの系について検討された。Fig. 26の逆抽出率はベンゼンによる1回の抽出結果であるが、実際には2回繰り返した後（逆抽出率、82-92%）、抽出工程にリサイクルされた。その結果、水系では抽出率、逆抽出率、回収率共に僅かに減少傾向を示すのみで、安定した抽出-逆抽出のリサイクル運転が可能であることを示している。一方水/メタノール系では、リサイクルの初期段階で若干の抽出率の変化が見られたが、それ以後は一定の値を示す様である。しかしメタノールの添加は、抽出率を著しく増大させるが逆抽出率は低下することがわかる。以上の結果、界面活性剤を用いた水および水/メタノールいずれの系においても、抽出溶剤はリサイクル使用してもその抽出能を大きく低下させることなく、フェノール類を分離、回収できることが明らかになった。

4-2 水蒸気による液化油のアップグレーディング

我々は石炭液化油のアップグレーディング法の一つとして、水蒸気による液化油の脱アルキル反応を採り上げてきた。その趣旨は高価な水素に代わって水蒸気を用い、低シビアリティで液化中性油の改質を行うことである。我々は、これまで常圧で、水蒸気を用い固定床の接触反応装置によって、アルキルベンゼン（トルエン）の脱アルキル反応を行い、その結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 系の触媒が有効であることを見いだしたが、この触媒を液化中性油に適用したところ、高沸点成分を含む留分においては触媒寿命が著しく短いことを知った。そこで、今回はアルキルベンゼンに代わって、アルキルナフタレンの水蒸気脱アルキル反応を採り上げ、そのモデル反応に 1-および 2-メチルナフタレン（MN）の脱メチル化反応を行い、有効な触媒の探索を目指した。その結果、MNの脱アルキル反応において $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 触媒が有効であることを見いだしたので、その触媒活性、触媒寿命および反応特性について報告する。

実験

反応：反応装置は内径15mm石英ガラス製で中央部に設置した目皿に3.5gの触媒を充填した。原料のMNと水は2台のマイクロポンプでそれぞれ反応管予熱部に導入し、窒素ガスの同伴によって触媒層に共存する方法を採った。窒素ガスの分圧は0.259atm、水の分圧は0.623atmおよびMNはベンゼンに溶解して等モル混合液として供給した。ベンゼンおよびMNの分圧は共に0.059atmである。また、W/F（ベンゼン+MN）を332.4g·h/moleに固定した。

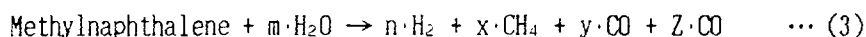
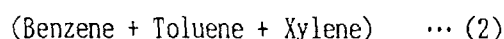
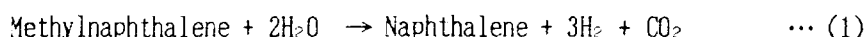
触媒：所定量の硝酸第二鉄と硝酸第一セリウムを脱イオン水に溶解し約5%の混合水を調整した。この混合溶液を激しく攪はんし、この中に1:1 NH_4OH 水もしくは10%- NaOH 水を一度に加えて沈澱を完結（PH 9-10）させた。これを一夜静置した後、ろ過し、十分水洗した後、ナトリウムプレスで1.5mmのワイヤー状に成型し120℃で一夜乾燥した。これを0.5-1mmの粒径に整えた後、電気炉で500℃、3時間焼成して触媒とした。また、比較のため用いた $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 触媒は前報のとおりとした。

MNおよび液化油：MNはベンゼンに等モル溶解させて反応に用いた。液化油は450℃、30MPaの水素加圧下で、赤泥/硫黄触媒によるイリノイ炭の液化油を蒸留によって分留（Fr.3：bp₇₆₀ 220-290℃）し、それを10%- NaOH と15%- H_2SO_4 水溶液にて酸性油と塩基性油とを抽出除去したものをを用いた。

分析：気体、液体生成物の分析はGC法によった。触媒物性は、XRD (Cu-K α 30KV, 15mA) で触媒中の結晶成分を測定し、表面積はBET法で測定した。

結果と考察

MNと水との反応は次式に示すようなoverallな脱アルキル化反応と環開裂によるガス化反応とにまとめられる。



反応に用いたMNは前述したようにベンゼンに溶解したため、MNから式(2)への解析が困難であった。このため、式(2)の反応よりも、ナフタレンへの脱アルキル反応(1)のみに注目することとした。そのため、触媒ならびに反応条件の選択は式(1)で示される脱アルキル化反応を目的にして選んだ。

調製した触媒のXRDの結果をFig. 27に示す。CeO₂含有率の多い系ではCeO₂の回折線が残存しているが、反対にFe₂O₃含有率の高まりにつれてCeO₂の回折線は消滅した。Fe₂O₃/CeO₂比が0.26:0.74になるとCeO₂の回折線はブロードになり、さらに、Fe₂O₃含有率が高い系ではFe₂O₃の回折線も観察されなかった。すなわち、Fe₂O₃はCeO₂との固相反応で固溶体を形成したと考えられる。次いで、触媒の表面積をTable 23に示した。ここで、CeO₂およびFe₂O₃単体の表面積はあまり大きくないが両者の複合化によって表面積は2倍にも増大する。触媒調製時に沈澱溶液剤のアルカリをNH₄OH水とNaOH水の2法で調製したところ、NH₄OH水で調製した触媒の方がNaOH法によるよりも大きな表面積を有する触媒が得られた。その理由はセリウムのアンモニウム塩生成に起因すると考えているが、理由は明らかでない。比較のため、Fe₂O₃/CeO₂触媒およびトルエンの水蒸気脱アルキル反応(前報)に用いたFe₂O₃/NiO触媒を用いて1-MNの水蒸気脱アルキル反応を行い、その結果をFig. 28に示した。Fe₂O₃/CeO₂触媒での反応結果からは触媒調製時のアルカリにNH₄OH水を用いた方がNaOH水によるものより高い活性を示した。また、Fe₂O₃/NiO触媒は活性低下が著しかった。次いで、Fe₂O₃/CeO₂触媒の組成に及ぼす活性を調べ、Fig. 29に示した。その結果、Fe₂O₃/CeO₂モル比が0.12:0.88のとき、最高活性を示した。従って、触媒を同モル比のものをを用いることにした。さらに、反応温度依存性を調べ、その結果をFig. 30に示した。この図で、反応温度460°Cで最高活性を示しているが、この反応温度では活性低下が著しいため反応温度を450°Cとして実験を行った。NH₄OH水によって調製したFe₂O₃(0.12)/CeO₂(0.88)触媒を用い、反応温度450°Cで2-MN、混合MNおよび液化油の反応を行った。2-MNおよび混合MNの反応結果をTable 24に示した。表から本触媒は α 位のメチル基を僅かに優先して脱メチルすることが分かった。

次いで、これを液化中性油との反応に用いた。原料の液化油の反応前後の全成分を同定することはできなかったが、GCにより特定ピークを選びそれについての反応前後の組成変化を比較した。その結果とFe₂O₃/NiO触媒による結果とをあわせてTable 25に示した。Fe₂O₃/CeO₂触媒による反応結果はテトラリン、ジメチルナフタレン、アセナフテンおよびビベンジルが減少し、代わって低沸点芳香族成分の生成がみられた他に、ナフタレンが著しく増加した。また、モノメチルナフタレンの増加もみられた。また、本触媒はFe₂O₃/NiO触媒による反応結果と比して活性に大きな相異はみられなかった。

反応結果を詳細に検討するためTable 26に¹³C-NMRスペクトルから求めた反応前後の液化油の構造指数を示した。反応後の液化油の構造指数は、芳香族指数は上昇し、置換指数は変わらないが、メチレン基炭素が減少している。このことは脂環基およびアルキル基が選択的に開裂するとともに、脱メチル反応により低分子化したものと思われる。この総論はTable 25の結果からも支持されよう。

以上の結果をまとめると、本触媒を用いてMNおよび液化油の水蒸気脱アルキル化反応を行った場合、MNの反応ではFe₂O₃/NiO触媒よりも高い活性を示したが、液化油の反応においては液化油に含まれるメチレン基の開裂および脱アルキルが進行している。しかし、高沸点化合物に対する活性は低かった。今後は活性向向上と触媒寿

命延長に向けての改良を続けてゆくつもりである。

-

Table 21 ナフサ試料の分析値

<u>元素分析 (Wt%)</u>	
C	84.7
H	13.3
O	1.9
N	0.272
S	0.178
H/C	1.87
<u>極性化合物の含有量 (Wt%)</u>	
フェノール類	9.50
窒素化合物	0.65

Table 22 各種界面活性剤によるフェノール類の抽出率

界面活性剤	EO付加モル数	抽出率 (%)	層分離状態
純水		31	良
ポリオキシエチレン ノニルフェニルエー テル硫酸ナトリウム			
A	n = 8	—	否
B	9	51	悪
ポリオキシエチレン ノニルフェニルエー テル			
C	n = 7	16	良
D	10	80	良
E	13	82	良
F	15	86	良
G	25	88	良
H	50	—	否
スルホン酸ナトリウム			
p-トルエン-SO ₃ Na		36	良
キシレン-SO ₃ Na		44	良
p-エチルベンゼン-SO ₃ Na		52	良
n-プロピルベンゼン-SO ₃ Na		57	良
トリメチルベンゼン-SO ₃ Na		46	良
sec-ブチルベンゼン-SO ₃ Na		64	良
tert-アミルベンゼン-SO ₃ Na		61	悪
p-スチレン-SO ₃ Na		42	良
2,7-ナフタレン-(SO ₃ Na) ₂		36	良
ニトロベンゼン-SO ₃ Na		38	良

Table 23 Surface area of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ catalysts

Catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ (mole/mole)	Alkaline	
	NH_4OH	NaOH
1	62.4	-
0.06 0.94	110.4	-
0.12 0.88	130.2	108.2
0.18 0.82	117.3	-
0.26 0.74	103.8	78.6
0.34 0.66	110.5	-
0.44 0.56	131.4	110.0
0.68 0.32	178.7	-
1	12.0	-

Table 24 Yield of naphthalene

Reactants	(mole%)
1-Methylnaphthalene	11.8
2-Methylnaphthalene	9.1
Mix-Methylnaphthalene	10.6

Table 25 Products distribution

Materials	Fr.3 raw- material	Fe ₂ O ₃ / CeO ₂ =0.12 /0.88	Fe ₂ O ₃ / NiO =3/7+ 0.3%K ₂ CO ₃
Benzene		0.6	0.9
Toluene		0.6	0.7
Ethylbenzene		0.1	0.1
m-p-Xylene		0.1	0.2
o-Xylene		0.2	0.1
Indane	1.3	0.8	0.9
Indane		0.4	0.6
Tetralin	4.9	2.0	1.9
Naphthalene	25.5	30.8	31.4
2-Me-Naphthalene	16.0	16.2	15.7
1-Me-Naphthalene	6.6	8.5	7.1
Biphenyl	10.5	7.8	5.8
Di-Me-Naphthalene	9.0	7.7	7.9
Acenaphthylene	1.2	2.8	5.1
Acenaphthene	10.1	7.4	5.8
Dibenzyl	8.1	4.0	6.3
Fluorene	5.4	5.7	5.4
Anthracene			
Phenanthrene	1.4	4.3	4.0

Table 26 Stuructural parameters of raw and product oil

Parameter	Raw oil	Catalyst	
		Fe ₂ O ₃ / CeO ₂ =0.12/0.88	Fe ₂ O ₃ (3)/ NiO(7)+ 0.3%K ₂ CO ₃
fa	0.79	0.9	0.88
Hau/Ca	0.91	0.93	0.90
σ	0.26	0.25	0.23
S ₃	0.16	0.05	0.05
S ₄	0.05	0.05	0.07

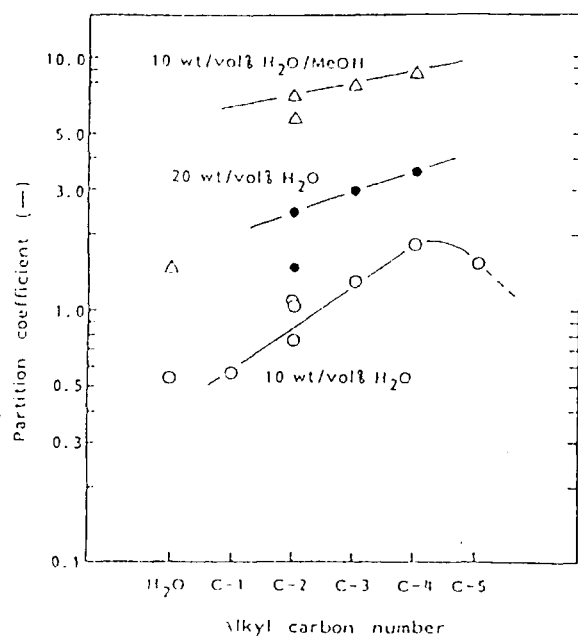


Fig.24 Effect of alkyl carbon number on partition coefficient of phenols

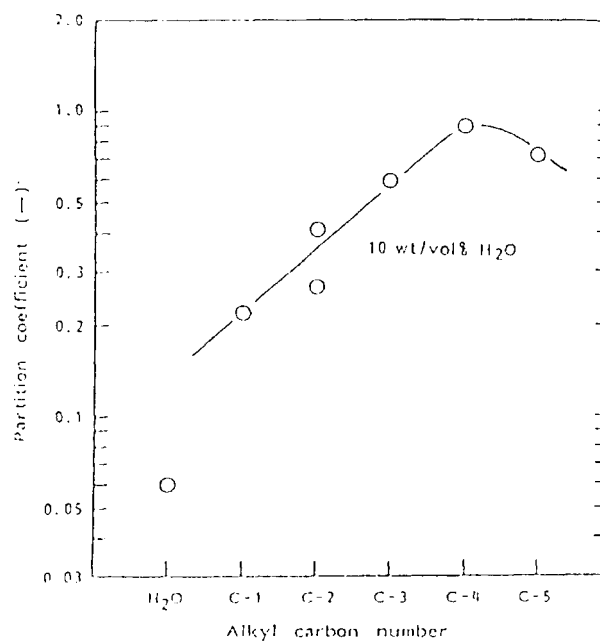


Fig.25 Effect of alkyl carbon number on partition coefficient of nitrogen compounds

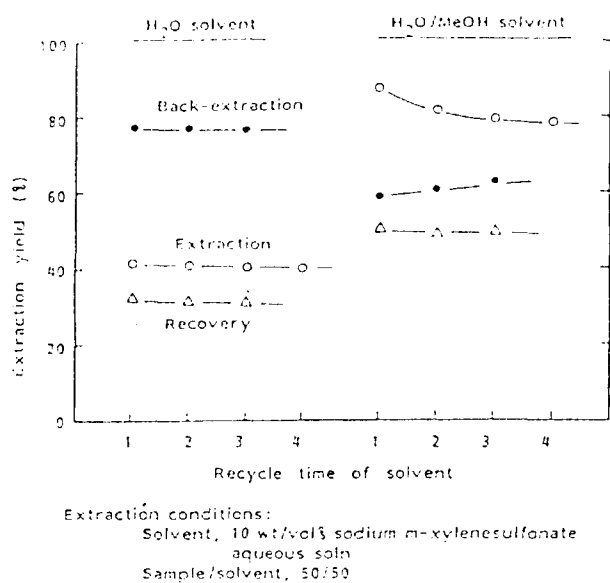


Fig.26 Effect of solvent recycle on extraction yield of phenols

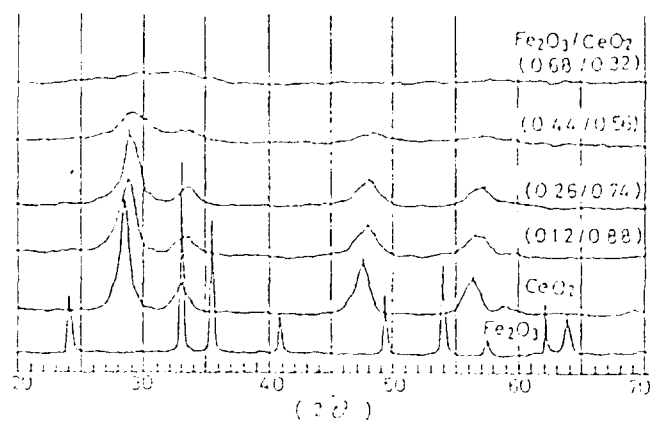


Fig.27 XRD patterns of catalysts

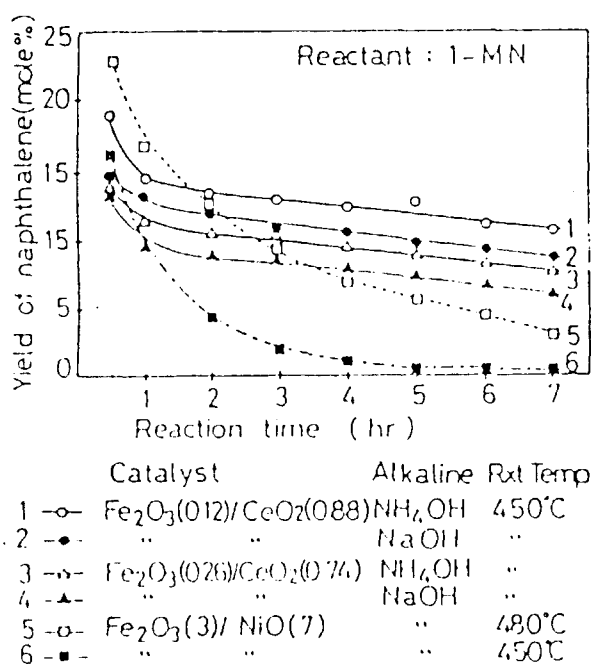


Fig.28 Changes of the activity of catalysts

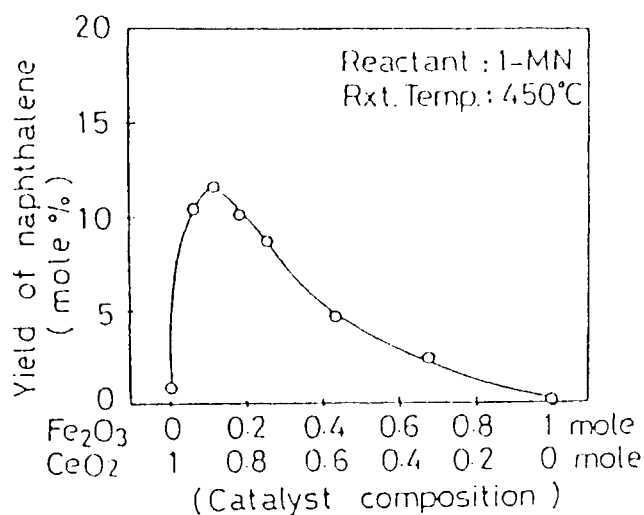


Fig.29 Effect of the catalyst composition

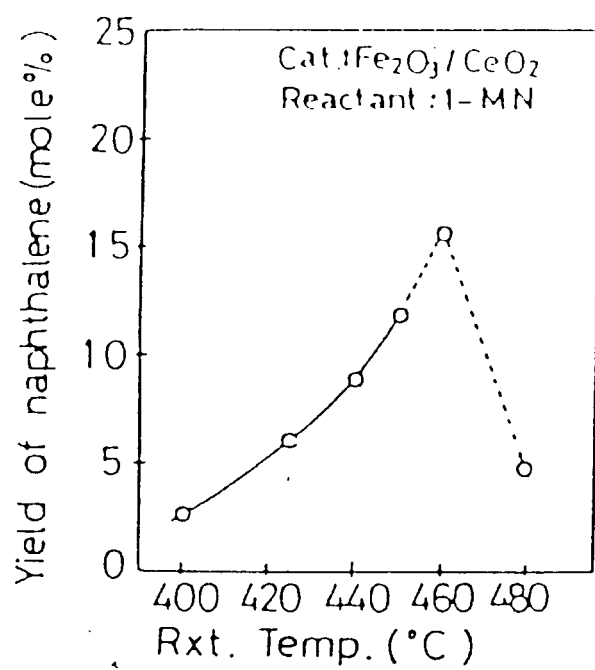


Fig.30 Effect of the reaction temperature