

平成 2 年 度

瀝青炭液化部会

報 告 書

平成 3 年 3 月

新エネルギー・産業技術総合開発機構

石炭技術開発室

NEDO 図書・資料室

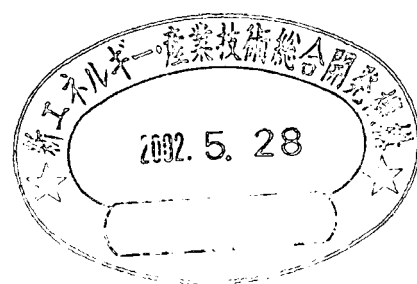


010019852-2

平成 2 年 度

瀝青炭液化部会

報 告 書



目 次

1. 第1回瀝青炭液化部会	1
(平成2年8月8日)	
2. 第2回瀝青炭液化部会	82
(平成2年12月10日)	
3. 第3回瀝青炭液化部会	152
(平成3年3月4日)	

2 度新エネ石開第110 号

平成 2 年 6 月 2 8 日

殿

新エネルギー・産業技術総合開発機構

瀝青炭液化部会

部会長 真田 雄三

平成 2 年度第 1 回瀝青炭液化部会 開催の件

拝啓、時下ますますご清祥の段、お慶び申し上げます。

さて、掲題の件につきまして下記により開催致しますので、御多忙中とは存じますが御出席下さいますよう御案内申し上げます。

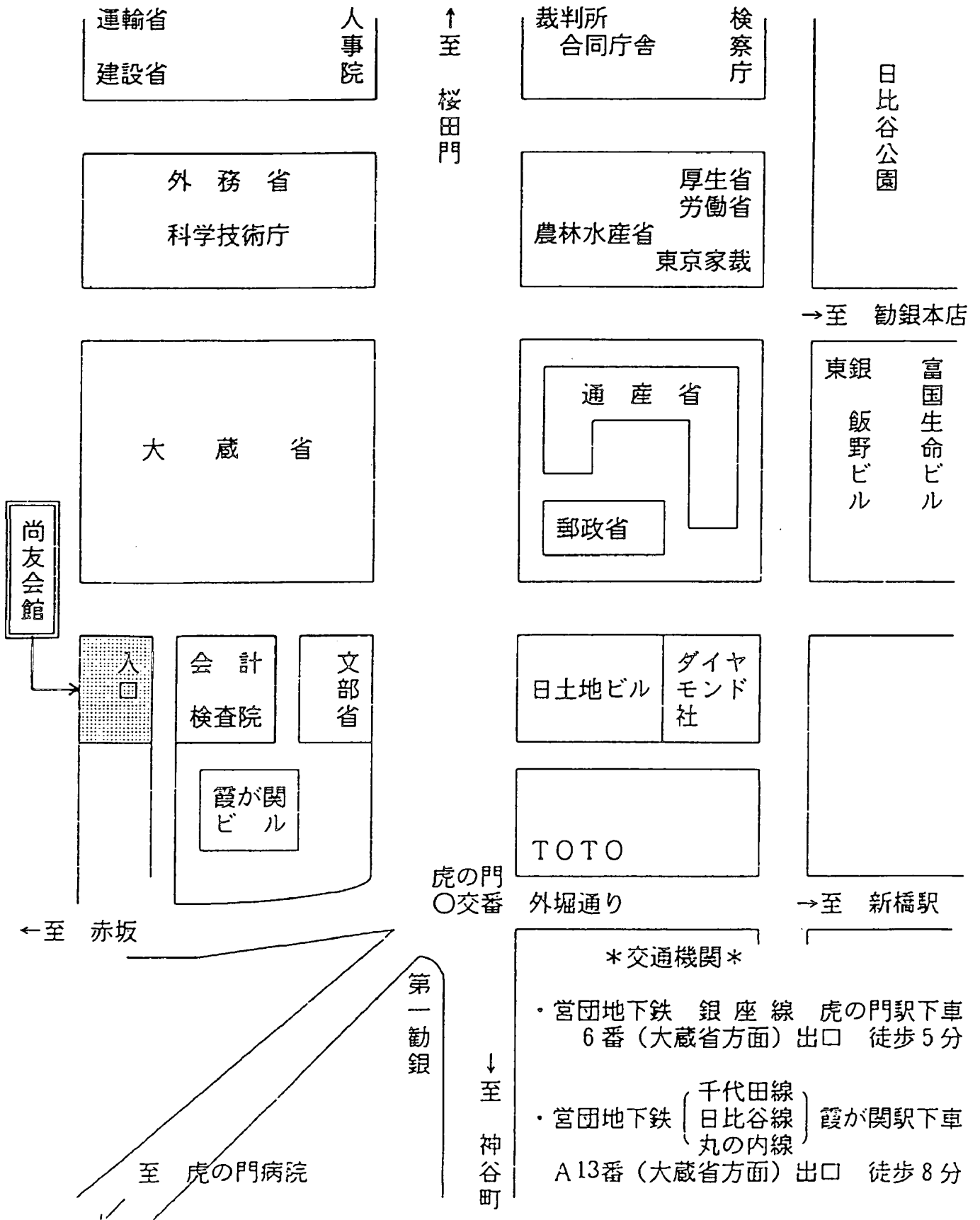
記

1. 日時 平成 2 年 8 月 8 日（水） 10:30 ～16:15
2. 場所 尚友会館 N E D O 分室 会議室 （地図添付）
3. 議題 平成元年度研究成果の報告及び平成 2 年度研究計画の概要
4. 連絡先 新エネルギー・産業技術総合開発機構 石炭技術開発室
☎（ 03-987-9447 ） 福山、白石

以 上

* 尚友会館 N E D O 会議室 *

所在地：〒100 千代田区霞が関3-1-1
 TEL No.: 03-3593-3421~3
 FAX No.: 03-3507-0724



平成2年度第1回瀝青炭液化部会スケジュール

1. NEDO挨拶		(10:30～10:40)
2. 研究計画の概要説明		(10:40～10:50)
2. 議題		
(1) 前回議事録確認	資料2-1-1	(10:50～10:55)
(2) パイロットプラント支援研究の進捗状況		
① 1 t/d PSUによる研究 (新日本製鐵, 三井石炭液化, 日本コールオイル)	資料2-1-2	(10:55～11:15)
② 留出油分布の改善 (住友金属工業)	資料2-1-3	(11:15～11:30)
③ 最適石炭精製技術の開発 (住友石炭鉱業)	資料2-1-4	(11:30～11:45)
④ 最適石炭前処理技術の開発 (住友金属工業)	資料2-1-5	(11:45～12:00)
—昼食—		(12:00～13:20)
⑤ 溶剤水添触媒の研究 (住友金属鉱山, 千代田化工建設)	資料2-1-6-(1)	(13:20～13:35)
	資料2-1-6-(2)	(13:35～13:50)
⑥ 石炭液化条件の研究 (三井造船)	資料2-1-7	(13:50～14:05)
(3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究		
① 150 t/d PPの進捗状況 (日本コールオイル)	資料2-1-8	(14:05～14:20)
② 試験調査概要 (日本コールオイル)		
・ 液化溶剤性能の適正化に関する試験調査	資料2-1-9-(1)	(14:20～14:35)
・ スラリー予熱炉に関する試験調査	資料2-1-9-(2)	(14:35～14:50)
・ 石炭スラリー性状に関する試験調査	資料2-1-9-(3)	(14:50～15:05)
・ その他の試験調査	資料2-1-9-(4)	(15:05～15:20)
—休憩—		(15:20～15:40)
(4) 瀝青炭液化プラントに関するトピックス		(15:40～16:10)
3. 部会長まとめ		(16:10～16:15)

以上

平成元年度第3回選青炭液化部会議事録

1. 日 時 平成2年3月22日 10:30 ~ 16:15

2. 場 所 NEDO分室 会議室

3. 出席者 (敬称略)

部会長 真田 (北大)

委 員 小郷 (大阪市大)、諸岡 (九大)、伊藤 (北大)、佐藤 (公資研)

柴田 (九工試)、吉田 (北開試)、山田谷 (化技研 西嶋委員の代理)

NEDO 上田、福山、倉田、上原、桑原

委託先及びNCOL試験調査先

N C O L …… 岡村、浅尾、松尾、森口、松本、西林、和田、矢幡
新 日 鐵 …… 小林、佐藤、加藤、井口

三井石炭液化 …… 山浦、久保、井口、山際

住友金属 …… 山田、越後、近田、平野、小野田

住友石炭 …… 松井、大高、桑原

住友鉱山 …… 白石、金原、鈴木

千代田 …… 横田

三井造船 …… 谷道、三枝、橋本、松尾、岩崎、神田、阿部、勝山

三菱重工 …… 中根、春木、藤田

N K K …… 横須賀、山口

出光興産 …… 藤本、北田、山本

(アンダーラインは発表者)

4. NEDO挨拶

NEDO (上田室長) から、NEDOが進めている石炭液化開発プロジェクトの現況について、概要説明があった。

5. 会議事内容

(1)資料元-3-1 前回議事録確認

内容にコメントがある場合には、事務局 (NEDO) に連絡することとした。

(2)パイロットプラント支援研究の進捗状況

①資料元－３－２ 1 t/d PSUによる研究（新日鐵、三井石炭液化、NCOL）

Q：今後、反応圧力及び温度を上げた条件での運転をするのか。

A：反応温度を上げた場合は、ガスの発生量が増加するので、圧力を高くすることが製品油の収率を上げる方向であると考えられるが、実施については今後検討する。

(NEDO コメント): 460℃、170 kg/cm²の条件でも良好な結果がえられているので、あまり温度をあげなくても良いと考えている。

Q：固形物の成長イメージはどういうものか。

A：鉄分等を核にして周囲にカルシウム分が付着し、ある粒子径以上になると沈積する。

Q：何故RUN0103のスタート時のn-パラフィン濃度が10%でないのか。

A：運転開始時に初期溶剤で熱油運転した後、循環溶剤で調製したスラリーを装入したので濃度が薄まったためである。

Q：n-パラフィンのグラフで、C₁₀以下はカウントしていないが、油と考えてるのか。

A：製品油として出ていると考えている。

Q：反応条件の変更時に、製品油について元素分析（C, H, N等）の推移を見ているのか。

A：今後の課題と考えている。

(NEDO コメント): 反応塔内の流動状態を観測するための装置（中性子減衰法等）や高温サンプラー等の設置について計画しているので、今後詳細に調査できると思われる。

②資料元－３－３ 留出油分布の改善（住友金属）

Q：粉碎粒度の粗粒化が実プロセスではスラリー輸送上問題にならないか。

A：なり得ることも考えられるが、今回は液化特性上の影響について検討した。

Q：粉碎粒度が液化特性に及ぼす影響が、ワンドアン炭とバトルリバー炭とで異なるが、どのようなメカニズムが考えられるか。

A：石炭の膨潤過程における粒子崩壊の程度の相違が考えられる。

(コメント)：粉碎粒度による石炭表面の酸化程度の差も考えられる。

(NEDO コメント): 留出油分布の改善に関する研究における小型連続装置のデータの中で、反応圧力の影響がP S Uのデータと異なっているようなので、今後検討してほしい。

③資料元－３－４(1) 最適石炭精製技術 (住友石炭)

Q : 有害成分除去においては、C a等の形態を踏まえて検討すべきではないか。

A : イオン交換型は定量が可能だが、イオン交換するものが全て有機官能基に結合したものとはいえない。鉱物質中にもイオン交換可能なC a等が存在するため有機／無機型の定量は難しく、今後の課題である。

Q : 酢酸処理は今回初めてか。

有害成分除去としては初めてである。イオン交換型のC a, M gの定量のために行ったことはある。

資料元－３－４(2) 液化用炭の最適前処理技術 (住友金属)

Q : 有害成分除去の効果を液化試験でどのように評価するのか。

A : オートクレーブの液化試験では、評価は困難である。連続装置の試験における反応器内の固形分蓄積の調査により可能と考えられる。

(コメント) : 固形分の蓄積は再現性が悪いので、連続装置の試験を行えば評価できるとするのは疑問である。適切な評価方法を考える必要がある。

Q : 酢酸処理が液化特性に及ぼす影響はないと考えて良いのか。

A : 今回の実験結果には残留酢酸の影響と考えられる偏差が生じたが、これを差し引くと水処理の場合と特に相違はない。

④資料元－３－５(1) 溶剤水添触媒 (住金鉱山)

Q : 再生触媒の活性試験に用いた溶剤は何か。

A : ワンドアン炭の循環溶剤である。

Q : 溶剤及び処理油の窒素濃度はどのくらいか。

A : 現在分析中である。

資料元－３－５(2) 溶剤水添触媒 (千代田化工)

Q : Sの価数の変化と触媒劣化とは関係があるのか。

A : まだ裏付けるデータがないので、現在検討中。

Q : 硫化剤を対原料油で 3 wt% も添加するのはかなり多いと思うが。また、ブタンチオール (DMD S) でなければならないのか。

A : 原料への添加量としては相当な量だと思う。

3 wt% 硫化剤添加を反応雰囲気下での H_2S に換算すると約 0.7 vol% に相当する。この H_2S 濃度が維持できれば良いわけで、 H_2 ガス中に H_2S を混入することも可能である。コストのことを考えれば、どちらにしても少ない方が望ましい。

Q : 石油留分の処理でこんなに硫化剤を入れることはあるのか。

A : あまり聞いたことはない。同じ石炭系留分の処理で、硫化剤無添加でも触媒の活性が急激に低下するような経験はなかった。

Q : X P S で S について測定したか。

A : S についても測定したが、硫化剤無添加と添加した触媒について顕著な差はみられなかった。

⑤資料元－3－6 石炭液化条件の研究 (三井造船)

Q : スラリー濃度 50 % において、運転上の問題はなかったか。また、あと数%程度ならばあげられるか。

A : 問題なかった。但し、45 % で運転を開始し、溶剤循環運転を繰り返しつつ 50 % まで濃度を上昇させた。また、B S U には予熱器が設置されていないので、予熱工程での挙動については確認できていない。
さらに濃度を上げられかどうかについては、なんとも言えない。粘度特性等の基礎試験を実施した後に検討するのが良いと思われる。

Q : スラリー濃度を 40 % から 50 % まで上げられることは大きな効率アップであると思われる。液化油コスト試算にはスラリーの高濃度化は織り込み済みか。

A (NEDO): 40 % で試算しており、未だ高濃度化は織り込んでいない。但し、感度分析において建設費はおおきなウェイトを占めており、スラリーの高濃度化は設備の効率化に大きく寄与するので、コスト低減が期待される。

Q : スラリー濃度を上げると液化収率が低下するのは、反応条件のシビアリティーが低いのではないか。反応温度も上げる方が効果的と思うが、どうか。

A : 確かにそう思う。実験結果によると、液化収率は 50 % ・ 460 °C と 40 % ・ 450 °C とがほぼ同等であり、スラリー濃度アップによる液化収率の低下を反応温度で補償している形である。

Q：反応温度を上げることはプロセス的にはマイナスになると思われるので、反応温度を上げずに溶剤水素化深度を上げる等で補えないか。溶剤の質とスラリー濃度との関係はどうなっているのか。

A：今後検討していきたい。

Q：スラリー濃度50%の可能性は炭種によって異なるのか。

A：そのように考えられる。ワンドアン炭ではOKであった。

Q：脱灰炭のほうが高濃度化し易いのではないか。

A：脱灰炭の高濃度化については、平成2年度の研究内容として計画している。

(3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究

① 資料元－3－7 150 t／日規模パイロットプラント (NCOL)

Q：液化設備の敷地を+5m、蒸留設備の敷地を－5mとしたが、道路のレイアウトには支障はないのか。

A：道路はストレートになるようにレイアウトしたので支障はない。

② 試験調査概要

資料元－3－8－(1) 液化溶剤性能の適正化に関する試験調査 (三菱重工)

Q：粘度の変化は昇温速度によって異なるのではないか。

A：粘度測定は370℃／hr、相溶性テストでは(室温→450℃)／10分で昇温速度は異なるが、傾向は相対的にはわかる。

Q：膨潤と温度の関係は。

A：石炭の膨潤は、所定温度まで昇温する過程で起こり、また、液化の初期段階における重質液化油と溶剤のなじみ不良があるため、スラリー粘度が上昇する。

Q：相溶性とNSQIとの相関はあるのか。

A：まだ検討していない。

Q：成分濃度の測定方法は。

A：GC／MSによる分析法である。

資料元－3－8(2) スラリー予熱炉に関する試験調査 (NKK)

Q：分解の進行にともない芳香族が増加するためにコーキングするとの説明であったが、予熱炉では解重合が進行し粘度が上昇していると思われる、即ち実験と

実際の予熱炉でのメカニズムが異なるのではないか。もし、メカニズムが同じであるとすれば、予熱炉で不均一な部分が生じて、その箇所で芳香族が増加するというメカニズムがわかると面白い。

A：御指摘のとおり、本研究におけるコーキングは、液化反応がかなり進行した後、さらに、石炭スラリーが重質化しコーキングが発生していると思われる。そこで平成2年度のコーキング試験では、液化反応があまり進行しない段階でコーキングさせるような試験を予定している。具体的な試験内容については、今後十分に検討する。

Q：テストピースに付着するコーキング物は固いか。

A：あまり固くない。装置の制約でテストピース表面温度があまり上げられないためと思われる。

Q：テストでのコーキングは、石炭スラリーが高温のテストピース表面を通過したときに生成するのか、それとも石炭スラリーのバルク内にコーキングし易いものがあり、それがテストピース表面に降り積もるようにしてコーキングするのか。

A：現在のところ未検討であるので、今後の検討課題としたいと思う。

Q：石炭のH/Cとコーキング発生量との関係図（図13）に、イリノイ炭のデータがない理由は。

A：本図は、470℃、135分のデータを示した。イリノイ炭のデータは130分であるのでプロットしなかった。

Q：本コーキング試験装置におけるコーキングさせる手順は。

A：水素雰囲気下で石炭スラリーを昇温していき、スラリーを所定の温度で所定の時間保持し、コーキングの有無を調べている。

テストピースの加熱は、ヒータの電流値一定の条件で、スラリーを所定の温度に保持している間だけ行う。

資料元－3－8(3) 石炭スラリー性状に関する試験調査 （三井造船）

Q：スラリー体積濃度と比粘度の関係の整理に用いた式はどのような式か。

A：式の名前は失念した。（ロビンソンの理論式）

Q：石炭スラリーをニュートン流体として扱っているのか、非ニュートン流体として扱っているのか。

A：今回の試験ではB型粘度計を用いて測定した。従って、非ニュートン流体とす

ると、今の試験では充分ではない。

Q：設計に反映させるためには、現実的な剪断速度で測定すべきではないのか。

A：今まで、各種因子と石炭スラリー性状の系統的な試験データがなかったので、

まず、簡易的な方法で各種因子と石炭スラリー性状との関係を調べている。

設計に厳密に反映させるためには、御指摘のとおり、レオロジーの測定やミニモデル等により剪断速度と粘度の関係を得る必要があり、今後の課題と考えている。

資料元－３－８(４) ①石炭液化残渣利用ガス化発電試験調査 (N C O L)

Q：噴流床ガス化炉では炉の下部よりスラグを抜き出している。灰物性の報告にあったように、1600℃を超える高温においても均一なスラグが得られず、流動性に問題があるなら、その方法は使えないことになる。別なプロセスフローを考えてみてはどうか。

また、水素を製造するだけでなく、発電用のガスを得ることも考慮する必要があるのではないか。

A：今後はプロセス全体として分解残渣の利用を考えていきたい。

資料元－３－８(４)② 自然発火防止試験調査(1) (出光興産)

Q：散布剤はどういう組成か。

A：C, H, N, Oから成るもので、スラッキング等に害になるNa, Kは入っていない。試作と評価を繰り返して選択した。

Q：パイルに使用した炭種は。

A：太平洋炭である。海外炭は入手が困難であるため使用できなかった。太平洋炭を含む国内炭対して実施した自然発火性についての試験結果をもとに太平洋炭を選択した。

Q：局部冷却はどこにするのか。

A：温度が上昇している箇所はわかるので、そこに向けて穴をあけ、水もしくは散布剤を注入する。

Q：表面からどのくらいの所が温度上昇するのか。

A：上から2m、下から2mで深さ1.5～2.0mで、風の当たる所である。

以 上

資料2-1-2

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

1 t / d プロセスサポートユニット
(PSU) による研究

平成2年 8月 8日

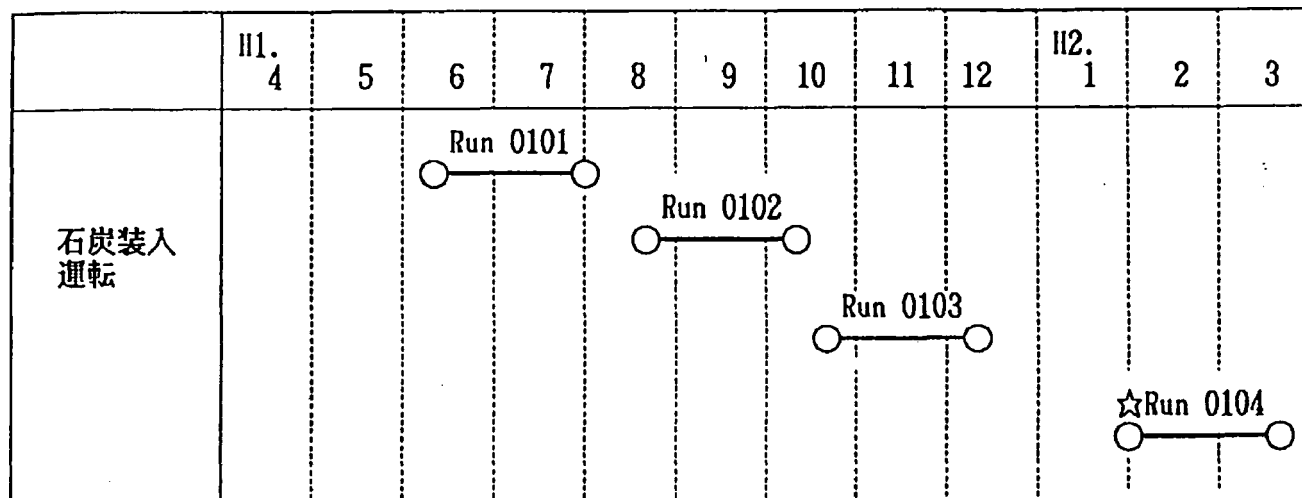
新日本製鐵株式會社
三井石炭液化株式會社
日本コールオイル株式會社

I. 研究の進捗状況

1. 平成元年度実施内容

研究計画	本年度はP S Uの設備建設、研究計画の作成、運転研究、環境調査および技術調査を実施する。 1. P S U設備建設、点検補修 平成元年度分建設工事、高圧ガス保安検査、自主検査、第一種圧力容器の性能検査等の定期検査ならびに補修を実施する。 2. 運転研究計画の作成 3. 運転研究の実施 NEDOLプロセスの総合運転性を確認するため、ワンドアン炭による50日×4Runの運転を実施する。 4. 環境調査の実施 プラントの運転に伴う周辺環境への影響調査を実施する。 5. 技術調査 プラント運転のための石炭液化に関する技術調査を実施する。
成果	1. P S U設備建設、点検補修 1) 石炭等多目的倉庫の建設、湿式ガスメーターの設置およびレットダウンバルブストップ弁の二重化工事等の改修を実施した。 2) 保安検査、定期自主検査のための機器開放、および各運転後に開放検査、補修を実施した。 2. 運転研究計画の作成 平成元年度研究実施詳細計画の検討、長期研究計画の検討、各種標準書の見直し整備を実施した。 3. 運転研究の実施 ワンドアン炭を対象に50日×4Runのスラリー運転を実施した。また運転研究において発生した各種問題の対策を実施し、その効果を確認した。 1) Run0101 設計条件下で50日連続スラリー運転を達成 2) Run0102～Run0104 液化反応条件変更による液化油収率に及ぼす影響のデータ取得 3) 運転研究において発生した問題点の対策を実施 ・液化反応塔間の温度低下防止 ・液化残渣軟化点上昇対策 4. 環境調査 ワンドアン炭による運転時の排水、臭気、振動等についての調査を実施した。 5. 技術調査 プラント運転のための石炭液化に関する技術調査を実施した。 1) 石炭スラリーの沈降性および流動性の検討 2) 液化油および循環溶剤分析方法の検討 3) 溶剤回収設備固液分離方式の検討 4) 高温高圧粘度計による液化残渣の粘度測定 5) HPLC-GC法による循環溶剤の分析（予備検討）

2. 平成元年度運転スケジュール



II. 運転研究の概要

平成元年度は、ワンドアン炭による50日×4Runの運転を実施した。前回の瀝青炭液化部会では、第3回目（Run 0103）の運転研究の結果について報告した。
今回は、Run 0104の結果について報告する。

1. Run 0104の運転目的

- 1) G/Lの影響調査
- 2) 循環溶剤（fa）の影響調査

2. Run 0104の運転条件

液化反応工程	原料石炭	ワンドアン炭
	液化触媒	合成硫化鉄
	反応温度 (°C)	450
	反応圧力 (kg/cmG)	170
	溶剤/石炭	1.5
	触媒添加量 (wt%)	3.0
	反応時間 (hr)	1.0
	G/L (Nℓ/kg)	500, 700, 900
	循環ガス水素濃度 (vol%)	85
溶剤水素化工程	触媒	KF153S
	硫化剤	DMDs
	反応温度 (°C)	250 ~ 375
	反応圧力 (kg/cmG)	100
	ガス/溶剤 (Nℓ/kg)	500
	循環ガス水素濃度 (vol%)	97
	循環溶剤の fa	0.4, 0.5, 0.6

3. 運転結果

1) 運転結果の概要

運転期間		H 2. 1. 30～3. 20
目的		反応条件の影響調査 $G/L : 500 \sim 900 \text{ N} \ell / \text{kg}$ 循環溶剤の影響調査 $f a : 0.4 \sim 0.6$
確認事項	反応条件および循環溶剤の影響	液化反応工程のG/Lおよびf aの影響を調査した。
	機器性能	レットダウンバルブ予備ラインの増強、および閉塞等のトラブル時、運転を続行しながら復旧が可能となるストップ弁の二重化の機能強化を確認した。
	連続運転性	石炭スラリーによる連続運転（スラリー装入運転50日間）を実施した。
	運転技術	・シャットダウン方法の見直しを実施した。 ・液化残渣の抜き出し方法の見直しを実施した。
懸案事項		高軟化点時の液化残渣の安定抜き出し不良。
対策		減圧蒸留塔循環ラインおよび残渣抜き出しラインの改修。

2) 収率に及ぼすG/Lの影響

G/Lを500、700、900 Nℓ/kgと変更し、各G/Lで物質収支を取得した。この結果から、以下の事が判った。(図1参照)

- ・ 液化油収率はG/Lの上昇とともに増加する。
- ・ 残渣および生成ガスの収率はG/Lの上昇とともに減少する。
- ・ 水素消費量はG/Lの上昇とともに徐々に増加する。

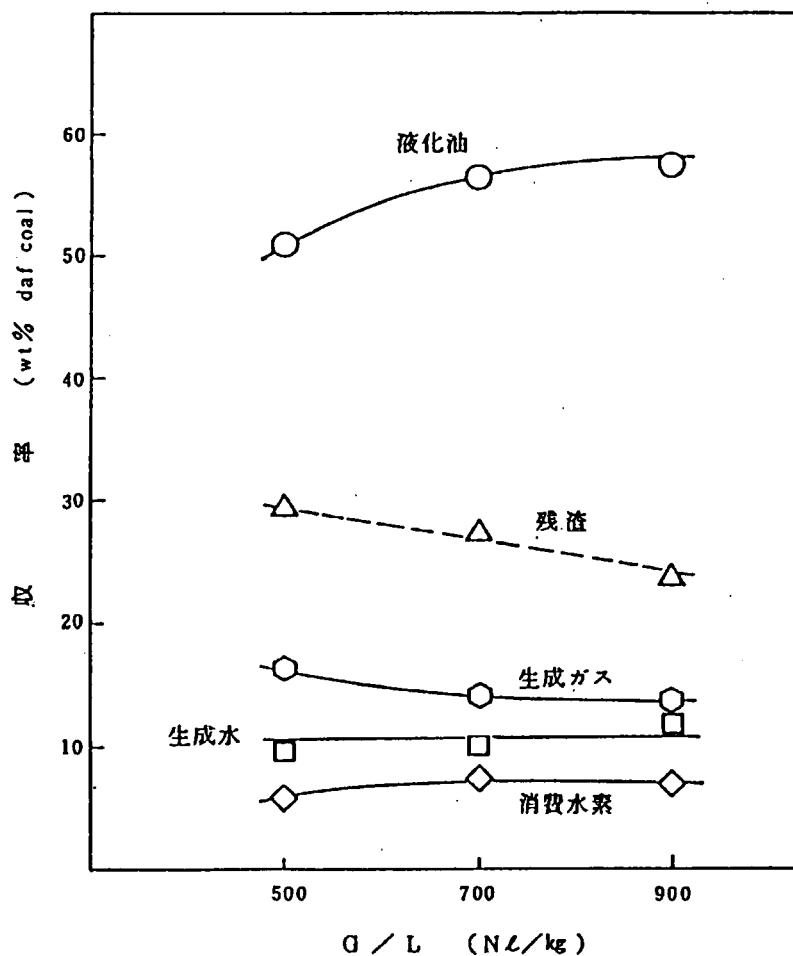


図 1 生成物収率に及ぼすG/Lの影響

反応温度 450℃
反応圧力 170 kg/cm²G
触媒添加量 3 wt% dry coal

3) 収率に及ぼす循環溶剤の f_a の影響

循環溶剤の f_a を 0.4, 0.5, 0.6 と変更し、各 f_a で物質収支を取得した。この結果から、以下の事が判った。(図2参照)

- ・ 液化油収率は f_a の低下とともに増加するが、 $f_a = 0.5$ 以下では増加の程度は小さい。
- ・ 生成ガスの収率は f_a の低下とともに増加する。
- ・ 残渣の収率は f_a の低下とともに減少する。

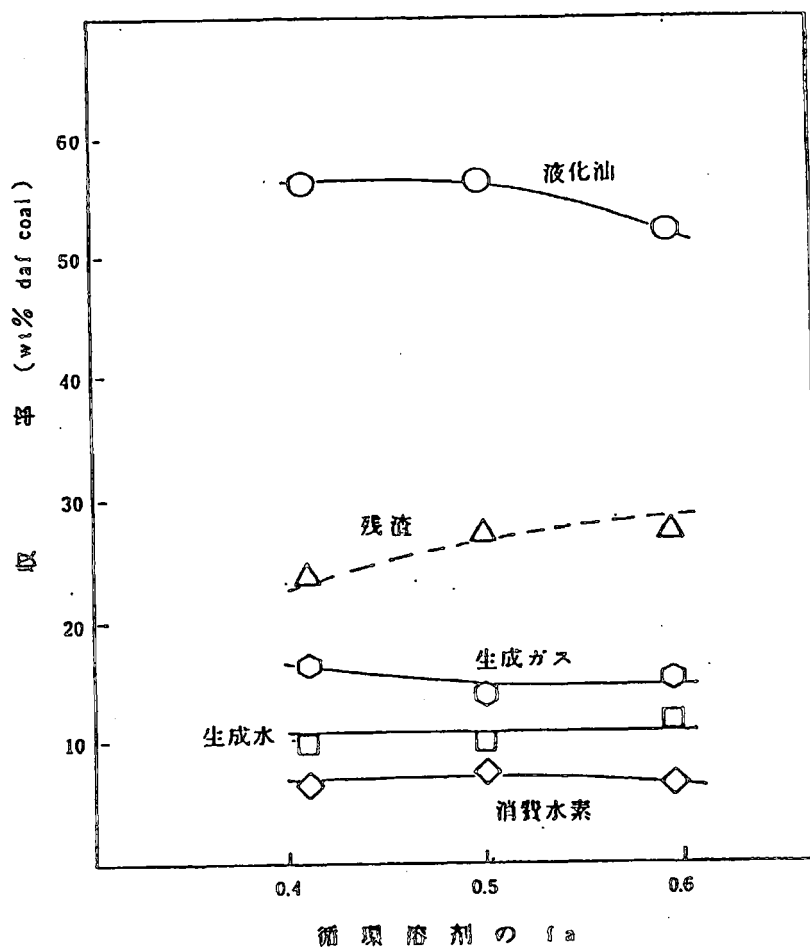


図 2 生成物収率に及ぼす循環溶剤の f_a の影響

反応温度 450℃
反応圧力 170 kg/cmG
触媒添加量 3 wt% dry coal

4) 液化反応塔内固形物抜き出しについて

G/Lによる反応塔固形物への影響調査およびカルシウム流出率からの固形物蓄積状況の検討を行なった。この結果から、以下の事が判った。

- ・ G/Lの減少にともない固形物量が増加する。(図-3参照)
- ・ G/Lの変化に関係なくカルシウム流出率は、ほぼ100%であり、液化反応塔内の蓄積現象はなかったと考えられる。(図-4参照)

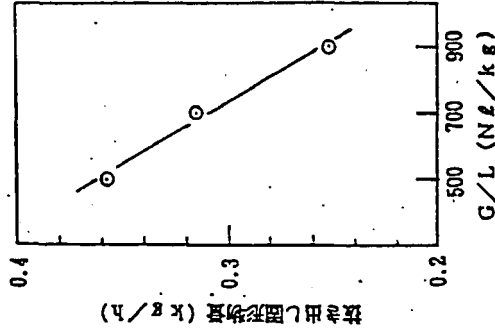


図-3 抜き出し固形物量に及ぼすG/Lの影響

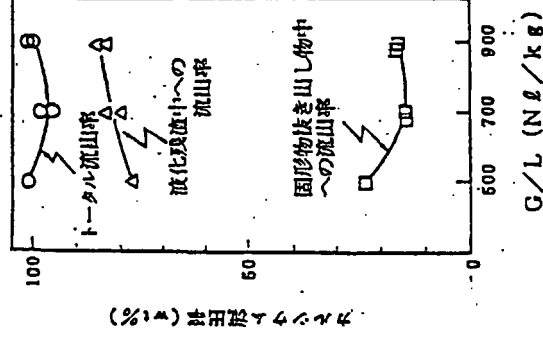


図-4 G/Lに対するカルシウム流出率

5) 運転終了後の液化反応塔内部状況について

運転終了後、液化反応塔の開放観察および分析結果から、以下の事が判った。

- ・ 壁付着物は、第一液化反応塔および第二液化反応塔に多く見られた。また、壁付着物の灰分中にはカルシウム成分が非常に多かった。
- ・ 塔底部のコーン部には、全ての塔で同じ様なところに付着物が見られた。また、性状についてもほぼ同じであった。

液化反応塔内残留物性状

		元・素 分 析 (wt%)				灰 分 組 成 (wt%)			
		C	H	N	S	(wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
DC201	壁付着物	13.31	0.15	0	0.79	58.46	1.63	2.32	85.88
	底部付着物	25.11	1.36	0.24	2.02	61.01	41.02	17.02	21.26
DC202	壁付着物	12.42	0.41	0	3.00	70.59	5.35	7.64	58.94
	底部付着物	44.18	1.64	0	2.07	48.68	41.42	18.05	18.61
DC203	残留物	18.58	1.21	0	3.02	75.77	24.02	17.81	20.30
	底部付着物	26.93	1.72	0	3.16	65.84	41.23	18.88	13.15
									12.41

Ⅲ. 今後の運転研究

1. 平成2年度運転研究計画 (石炭装入運転 100日間)

Run No.	原料	運転期間	運転目的
Run 0201	イリノイNo. 6炭 合成硫化鉄	石炭装入 運転期間 50日	炭種の差による影響調査 反応条件の影響調査 ・反応温度 435～465℃
Run 0202	イリノイNo. 6炭 合成硫化鉄	石炭装入 運転期間 50日	炭種の差による影響調査 反応条件の影響調査 ・反応圧力 150～190 kg/cmG ・触媒添加量 2～4 wt%

2. 運転スケジュール

	II2. 4	5	6	7	8	9	10	11	12	II3. 1	2	3
運転研究			○	Run 0201	○		○	Run 0202	○			

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

NEDOLプロセスにおける留出油
分布の改善に関する研究

平成2年8月8日

住友金属工業株式会社

〔Ⅰ〕研究目標

石炭液化油製品の軽質化等を検討するためにNEDOLプロセスにおける液化留出油分布の改善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。

〔Ⅱ〕平成元年度実験結果の概要

（１） NEDOLプロセスの性能及び経済性向上策の検討

石炭粒度、溶剤の水素化深度及び溶剤比の効果について昨年度のワンドアン炭に引き続いて本年度はバトルリバー炭で同様の検討をオートクレーブで行い、次の成果を得た。

- ① 石炭粉碎粒度はパイロットプラント仕様は250mesh以下50%以下であるが、液化反応面からは16mesh程度まで粗粒化しても問題はない。
- ② 溶剤の水素化を促進した方が液収率は高く、溶剤水素化工程での水素化深度の上昇による軽質油収率向上の可能性が昨年度のワンドアン炭と同様バトルリバー炭の場合についても認められた。
- ③ ワンドアン炭の場合と同様バトルリバー炭の液化においても溶剤比1～2の範囲では液収率はほとんど変わらず、液化反応面からは溶剤比の低下(スラリー濃度の上昇)が可能である。

（２） 留出油分布に関する定量化用基礎データの取得

液化反応における留出油分布の改善を図るため、バトルリバー炭の液化に関する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、合成硫化鉄－擬似溶剤系、CGS触媒－擬似溶剤系及び合成硫化鉄－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、合成硫化鉄－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を行った。これらの検討により、次の成果を得た。

- ① バトルリバー炭は、ワンドアン炭と比較するとガス、水収率が高く、逆に液、残渣収率等が低い。但し、NEDOLプロセスの条件範囲内において液収率50%以上を確保することは十分に可能である。
- ② 段温度液化プロセスによれば液収率が顕著に向上することが判明し、NEDOLプロセス改善の可能性が示唆された。

〔Ⅲ〕平成２年度 研究日程

表 バトルリバー炭の性状

工業分析値 (wt% as received)	
水分	10.2
灰分	7.2
揮発分	41.5
元素分析値 (wt%, daf coal)	
C	72.7
H	4.8
N	1.5
S	0.6
O _{diff.}	20.4

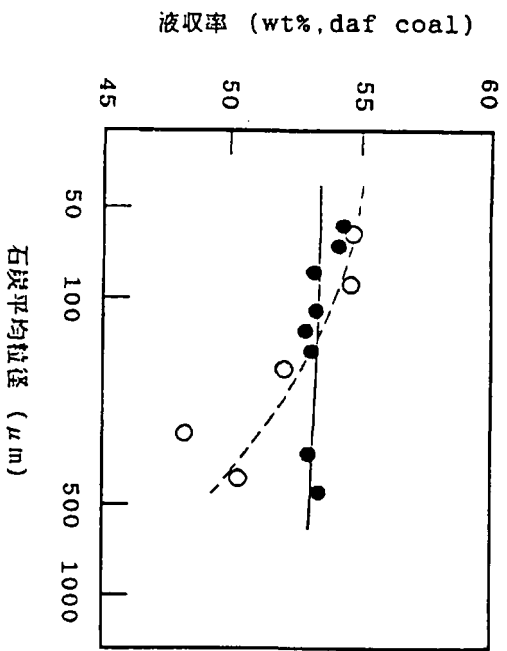


図1 石炭粉砕粒度の影響

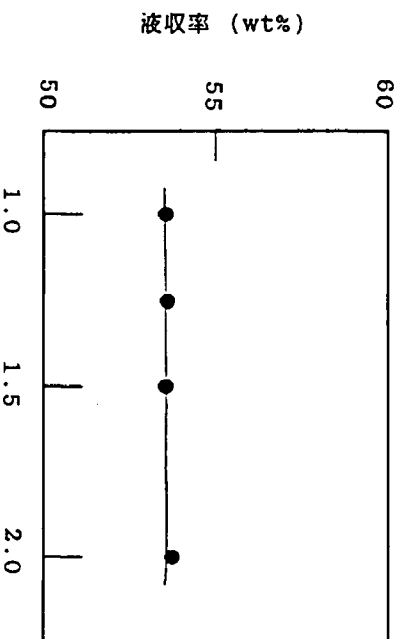


図2 溶剤比の影響

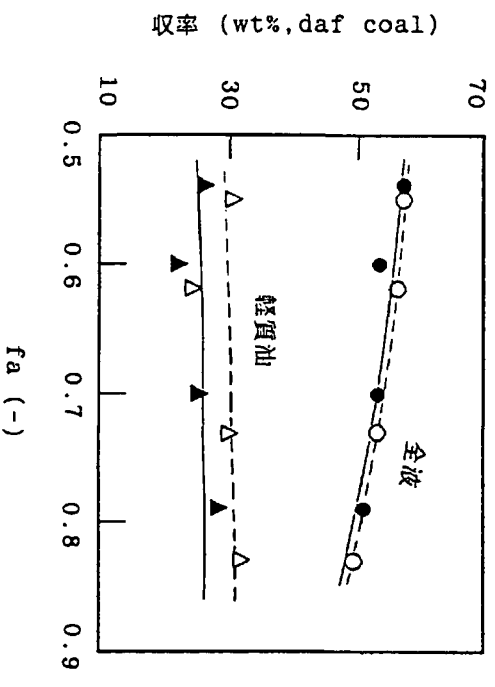
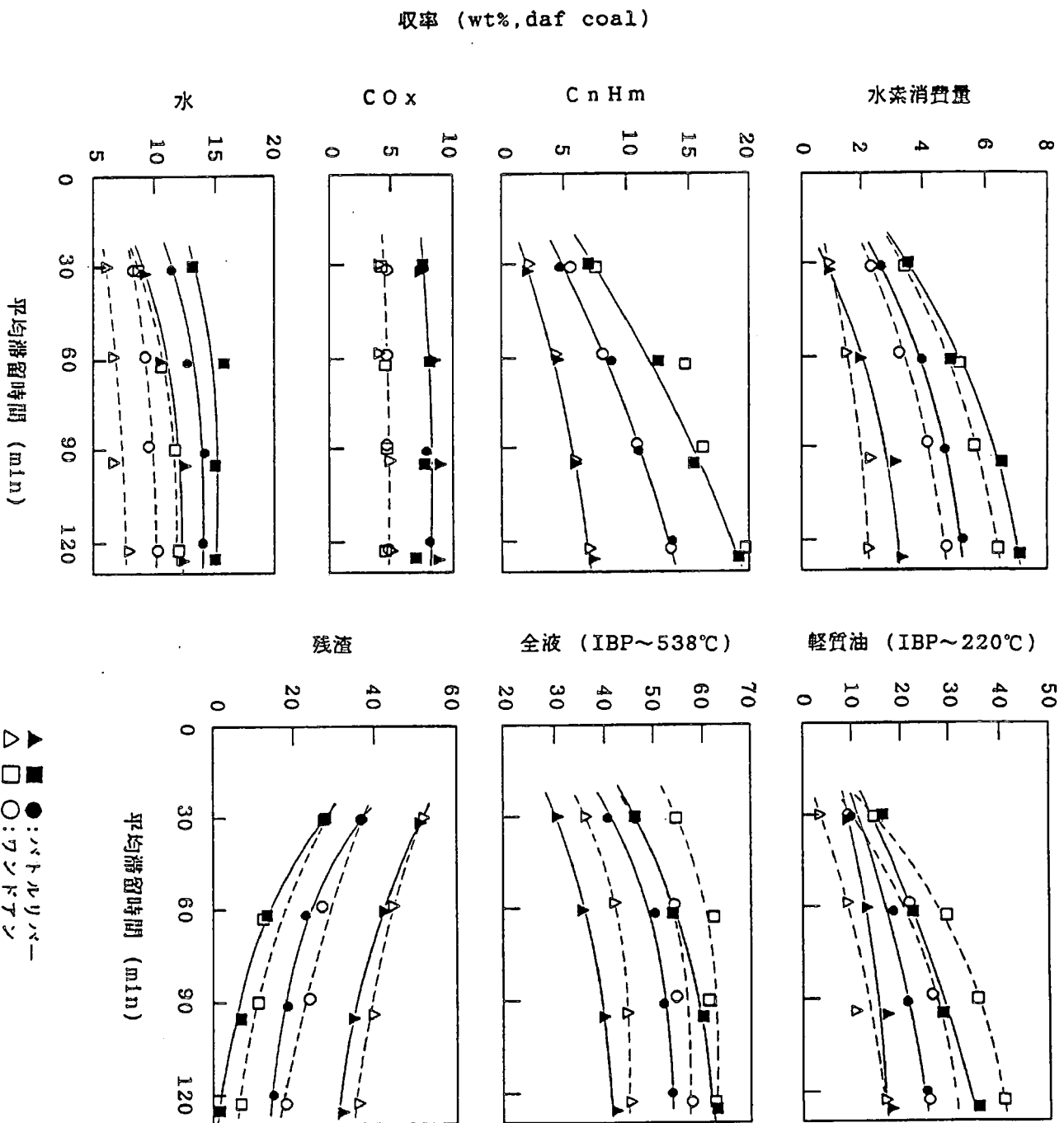


図3 溶剤水素化深度の影響



	温度 (°C)	時間 (min)	圧力 (kg/cm ²)	触媒 (wt%)	G/L (Nl/l)
△ ▲	430	60	150	1	500
○ ●	450	90	170	3	700
□ ■	460	120	190	5	900

図4 生成物収率に対する反応時間の影響

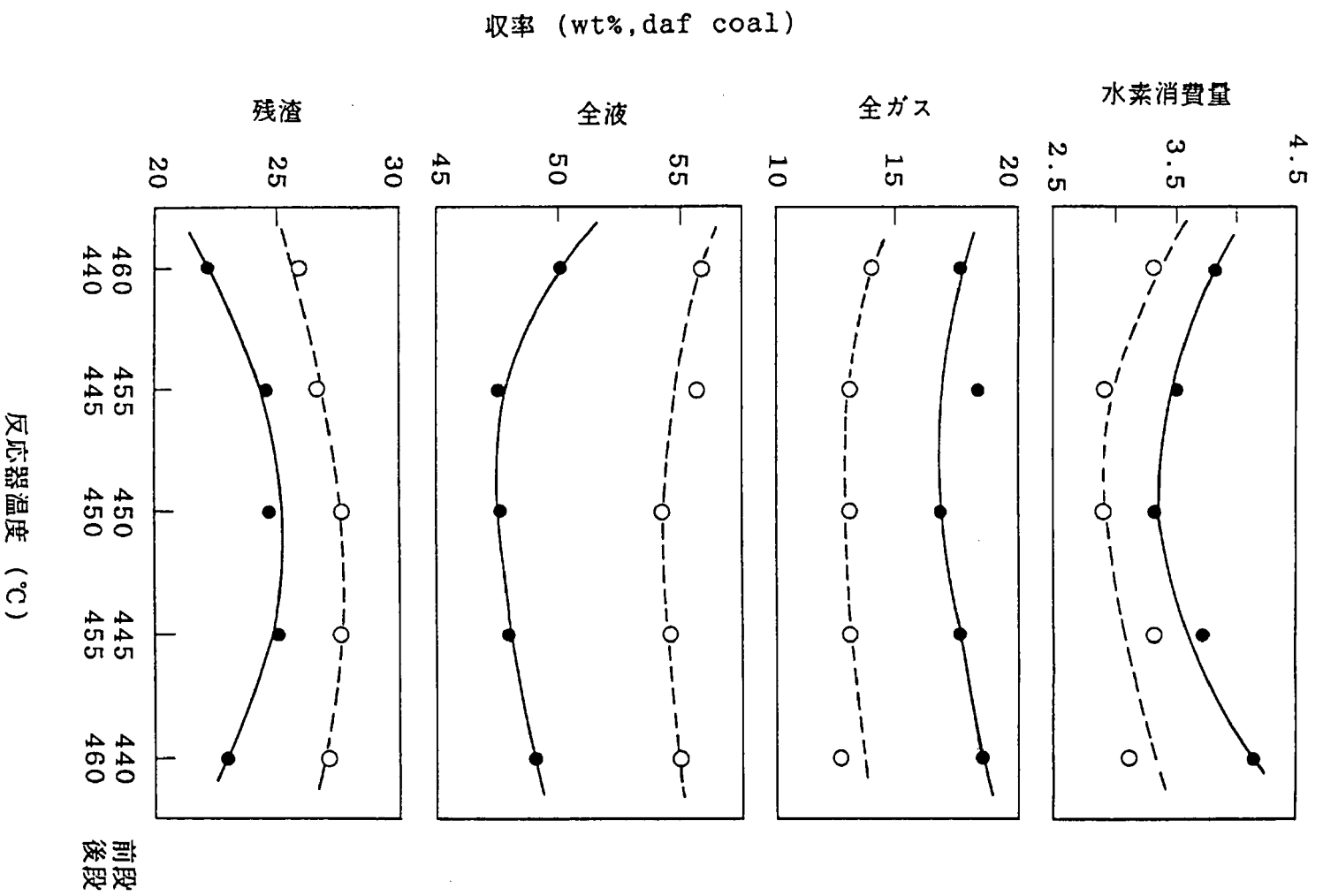


図5 二段温度液化における生成物収率

表 NEDOLプロセスにおける留出油分布の改善に関する研究スケジュール (..... 予備検討 ——— 実験 === 解析)

技術開発項目	平成 2 年												平成 3 年		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
I. 留出油分布改善策の基礎検討															
(1)オートクレーブによる検討															
(2)小型連続装置による検討					検査								検査		
II. PP最適運転条件の基礎検討															

平成2年度対象石炭 : イリノイNo 6 リバーキング炭

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

『最適石炭精製技術の開発』

平成2年8月8日

住友石炭鉱業株式会社

1. 平成元年度の研究内容

(1) 「比重分離＋有害成分除去」装置の運転

低石炭化度亜瀝青炭であるモンタナ（アブサロカ）炭について、比重分離脱灰および有害成分除去試験を行い、脱灰性および有害成分除去性を調査するとともに、有害成分除去装置の操作条件の最適化を検討する。

(2) 油添造粒（OA）装置の製作および運転

親油性である石炭と親水性である鉱物質（灰分）の性質の違いを利用した脱灰法である油添造粒法による装置の主要部を設置し、太平洋炭による運転を実施するとともに、造粒特性に関する各種条件の影響について検討する。

2. 平成元年度研究日程

	平成元年												平成2年		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
(1) 「比重分離＋有害成分除去」の運転															
(a) 比重分離装置運転															
(b) 有害成分除去装置運転															
(2) 「油添造粒」の研究															
(a) 連続装置の設計・製作															
(b) 連続装置の試運転・運転															
(c) 造粒特性の把握															
(3) まとめ															

≡：計画
—：実績

3. 平成元年度成果概要

(1) 「比重分離＋有害成分除去」装置の運転

- ① モンタナ炭は、同一炭田のワイオミング炭（ブラックスガ-）炭と比較し比重分離脱灰性に優れ、脱灰率50% 程度でも高い石炭回収率、サイクロン効率を示した。また、活性成分量（ピトリニット＋イグジニット）も比重分離処理により増加し、脱灰炭中の活性成分量は90% 以上となった。
- ② CO₂/H₂O処理による有害成分除去は、Ca、Mgのアルカリ土類金属類に加え、Na、Kのアルカリ金属類の除去にも効果が認められた。また、酢酸系溶液を用いたイオン交換による除去法は、Ca、Mg除去率80% 程度となり、低石炭化度炭に対して有効な方法である。
- ③ 「比重分離＋有害成分除去」の組合せによる連続処理により、低灰分でCa、Mg含有率の低い石炭の製造が可能である。

(2) 「油添造粒」装置の運転、造粒特性の検討

添加油として液化循環溶剤を用いた場合、油添加率の増加および造粒温度の上昇により、含水率の減少、油回収率、石炭回収率および脱灰率の増加の傾向を示した。また、脱灰率、油回収率に対して最適なpHが存在した。

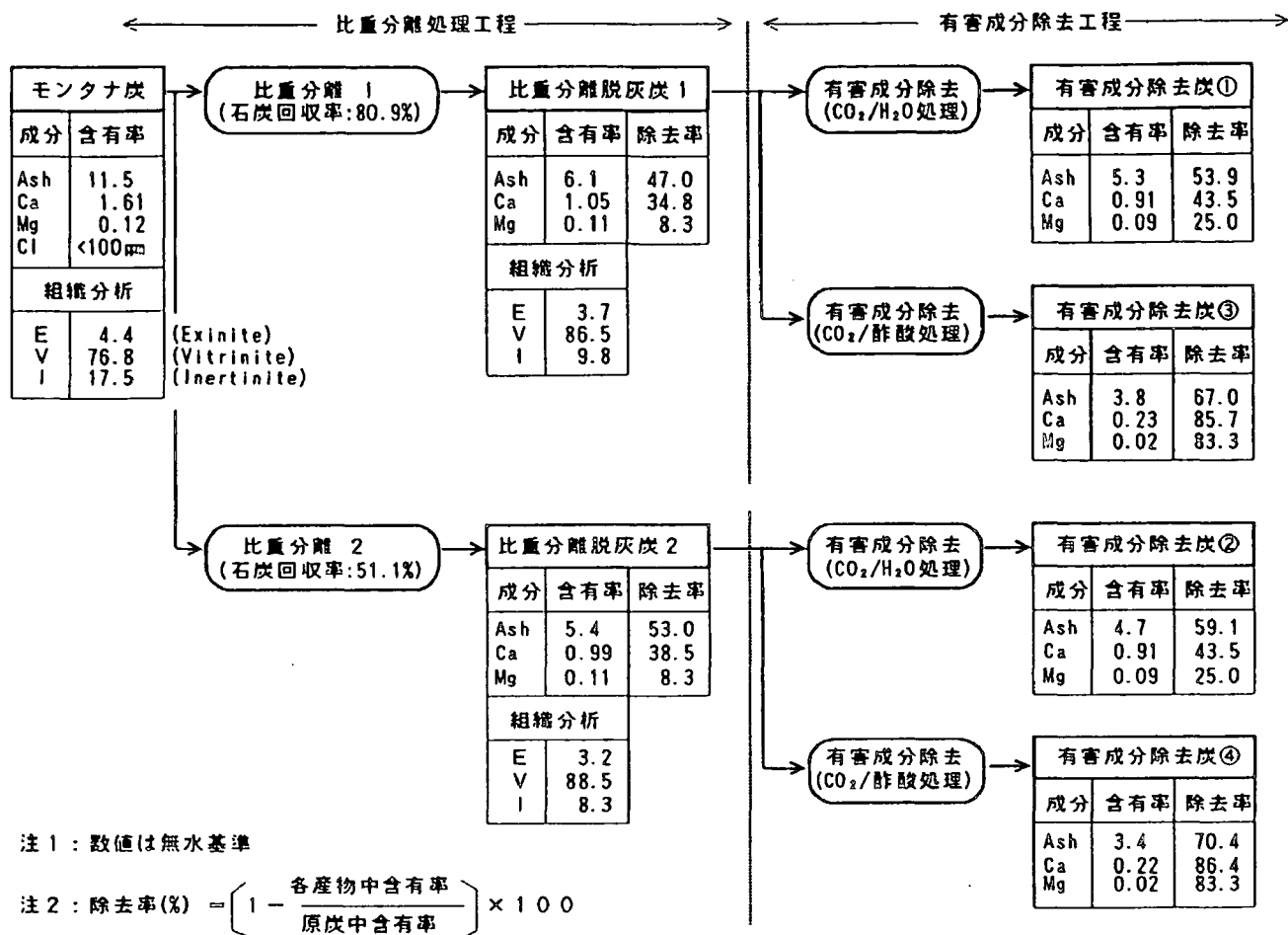


図5 「比重分離+有害成分除去」連続処理の結果

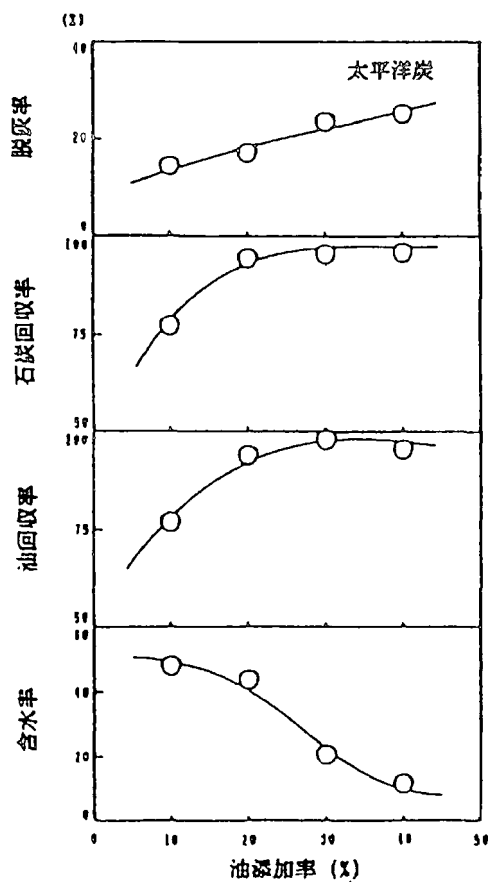


図6 油添加率の影響

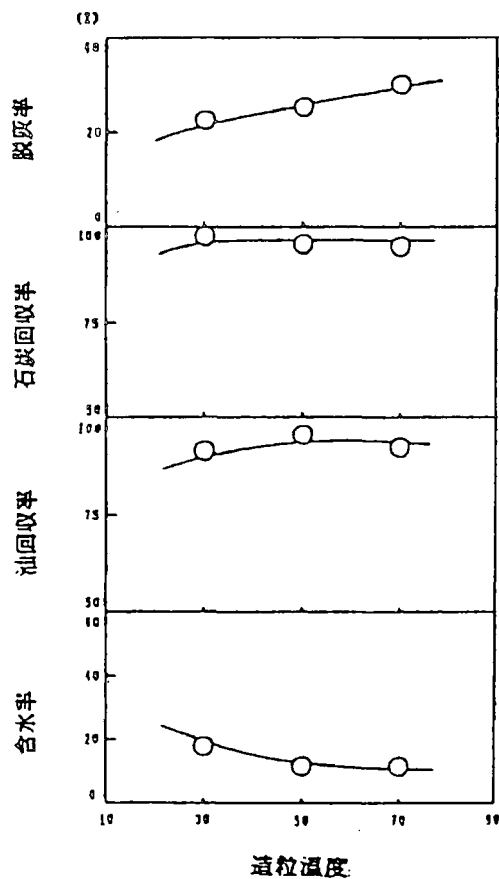


図7 造粒温度の影響

図9 連続装置フロー

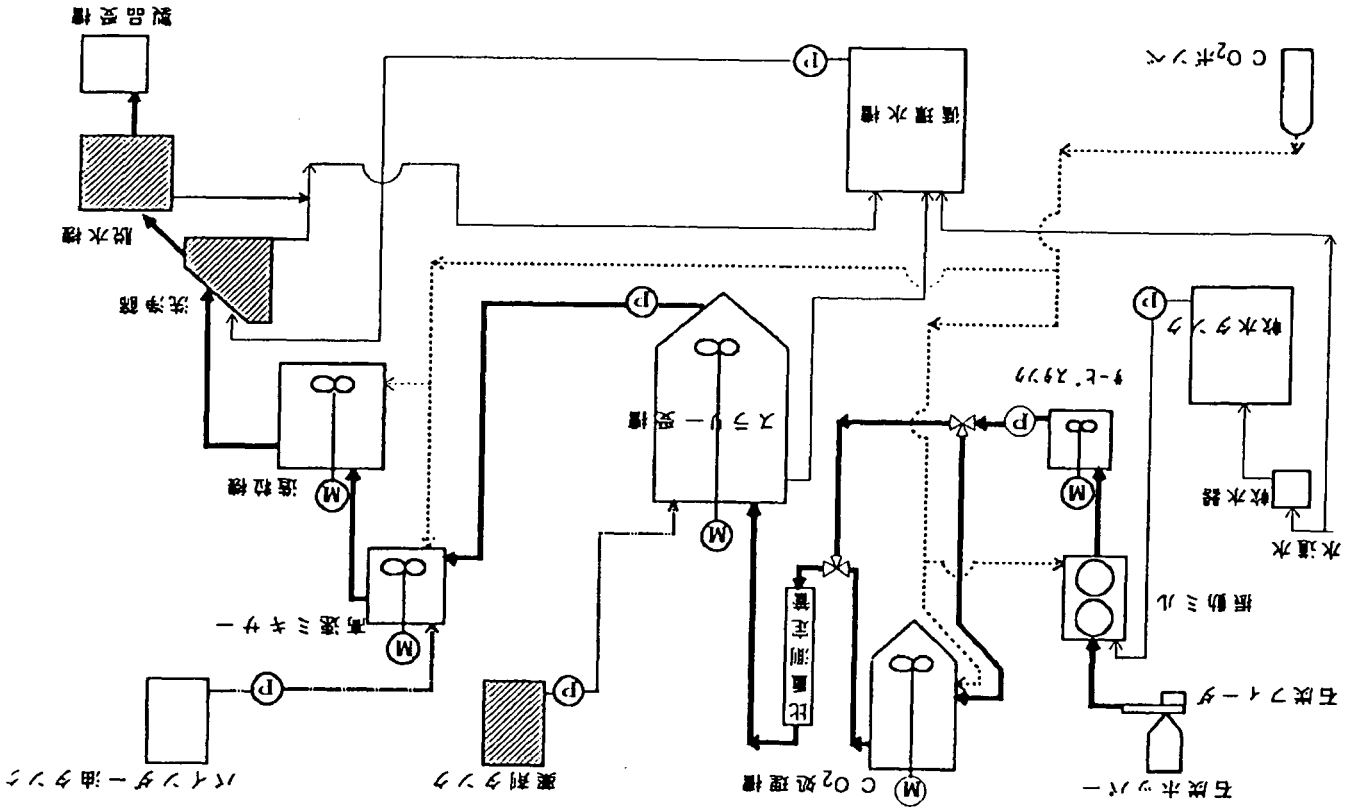


図8 pHの影響

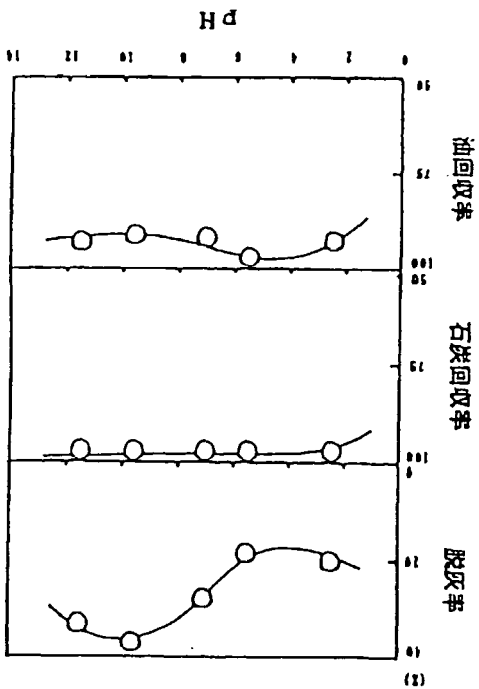


表3 造粒剤(油)の影響

石炭	太平洋炭	ワシントン炭	平均粒径(μm)	造粒剤	油回収率	石炭回収率	脱灰率
			50	A重油 T-HRS W-HRS	99.8	96.2	22.5
					95.5	95.9	25.4
					90.6	98.6	18.8
					97.7	98.2	19.3
					91.6	96.8	17.4
					90.3	99.1	22.4

表2 石炭粒度の影響

石炭	太平洋炭	ワシントン炭	平均粒径(μm)	造粒剤	油回収率	石炭回収率	脱灰率
			32	A重油 T-HRS	98.1	97.6	25.4
					96.0	99.9	53.3
					98.1	99.9	25.4
					97.7	98.2	19.3
					91.6	96.8	17.4
					90.9	99.7	24.4
					95.5	98.3	17.6

*T-HRS: 太平洋炭水添剤, W-HRS: ワシントン炭水添剤

表4 造粒装置運転条件および結果

Run No	01	02	03	04	05	06
結 合 剤	太平洋炭液化循環溶剤					
油 添 加 率 (%)	20	30	40	20	30	30
石 炭 濃 度 (%)	20	←	←	←	←	←
ミキサー回転数 (rpm)	2000	←	←	3000	←	←
ミキサー滞留時間(min)	8	←	←	←	←	16
造粒機回転数 (rpm)	1000	←	←	←	←	←
造粒機滞留時間 (min)	30	←	←	←	←	60
造粒物分析値						
水 分 (%)	3.6	4.9	3.2	5.5	4.7	4.3
無水石炭ベース油分(%)	15.1	29.9	38.0	17.4	30.3	27.3
油 回 収 率 (%)	63.3	83.3	79.9	72.7	80.9	86.5
脱 灰 率 (%)	27.6	27.3	28.9	26.2	24.3	25.7

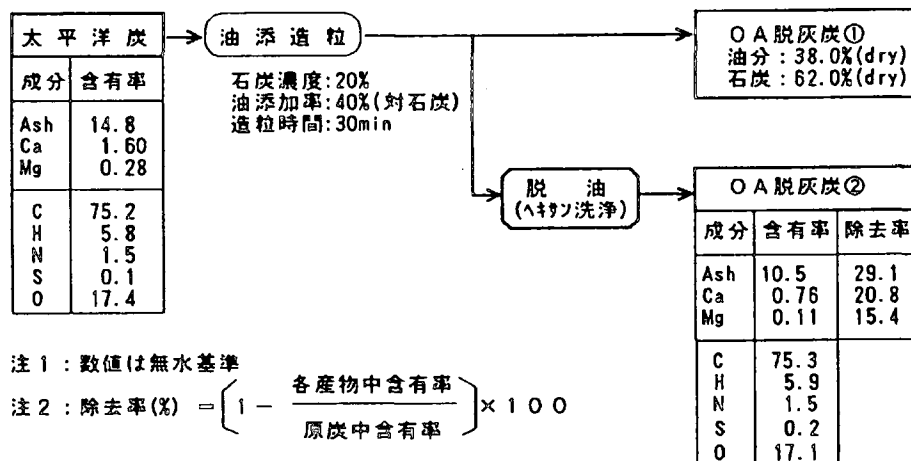


図10 「油添造粒」産物の各成分含有率

4. 平成2年度計画

油添造粒法の研究

(1) 造粒特性の把握

添加油性状の変化に伴う影響の把握および廃水性状の把握

(2) 連続装置の運転

付帯設備の設置およびイリノイNo.6炭等の運転データの取得

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

液化用炭の最適前処理技術の開発

平成2年8月8日

住友金属工業株式会社

I 研究目標

前処理炭、混合炭等の液化特性を評価することによって、液化用炭の前処理に関する技術開発を効率的に推進し、瀝青炭液化プロセスの経済性向上に役立てる。

II 平成元年度 研究成果の概要

(1) 前処理炭の液化特性の把握

① 比重分離－有害成分除去炭の液化特性の把握

住友石炭鉱業（株）の連続式試験装置で調製されたモンタナ炭の比重分離－有害成分除去炭の液化実験を行い、以下の結果を得た。

- (i) 比重分離炭の液化反応条件変更に伴う各生成物収率変化の傾向は、原炭とほぼ同様である。
- (ii) 同一反応条件下では、比重分離－有害成分除去炭は原炭に比べて液収率がわずかに増加し、残渣が減少する傾向が認められる。
- (iii) 比重分離－有害成分除去炭の残渣は、原炭の残渣に比べて流動性の改善が認められる。

② 油添造粒炭の液化特性の把握

住友石炭鉱業（株）の連続式試験装置で調製された太平洋炭の油添造粒炭の液化実験を行い、以下の結果を得た。

- (i) 油添造粒炭の液化反応条件変更に伴う各生成物収率変化の傾向は、原炭とほぼ同様である。
- (ii) 同一反応条件下では、油添造粒炭は原炭に比べて液収率がわずかに増加し、残渣が減少する傾向が認められる。
- (iii) 油添造粒炭の残渣は、原炭の残渣に比べて流動性の改善が認められる。ただし、流動性改善の程度は比重分離－有害成分除去操作に比べて小さい。

(2) 混合炭の液化特性の把握

① 循環溶剤性状に及ぼす混合炭の効果の把握

混合炭の循環溶剤性状を把握するため、バトルリバー脱灰炭とイリノイNo.6炭を用いてオートクレーによるリサイクル実験を行い、以下の結果を得た。

- (i) 2炭種混合炭の循環溶剤の重質油留分および Γ_a は、両原炭のほぼ中間値を示す。
- (ii) 実験結果から推測される平衡溶剤のこれらの値は両原炭の中間値である。これらは石炭配合率からほぼ推定出来ると考えられる。

したがって、混合炭技術によって循環溶剤の留分分布を適正に制御出来る可能性がある。

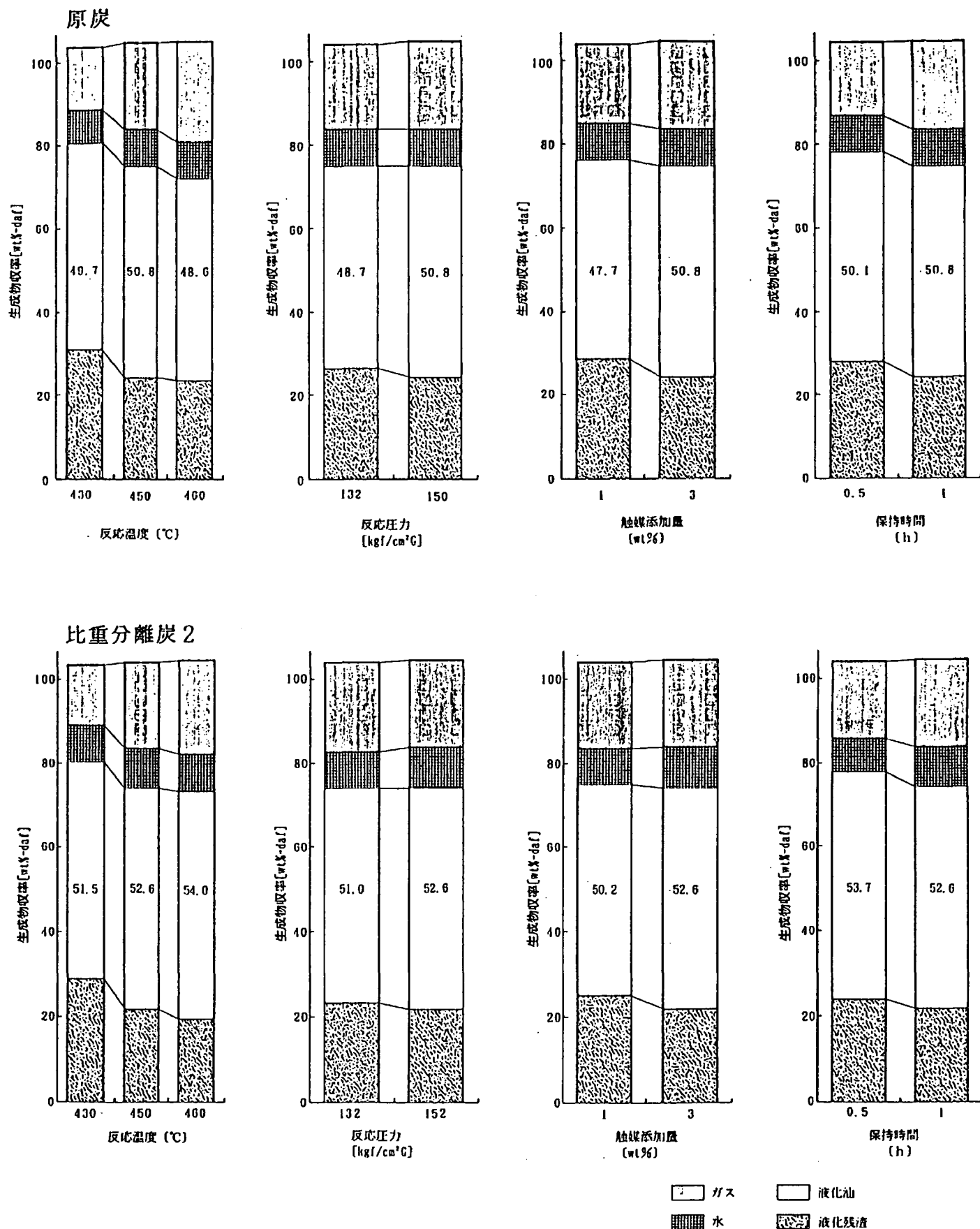


図1 モンタナ炭の液化実験結果

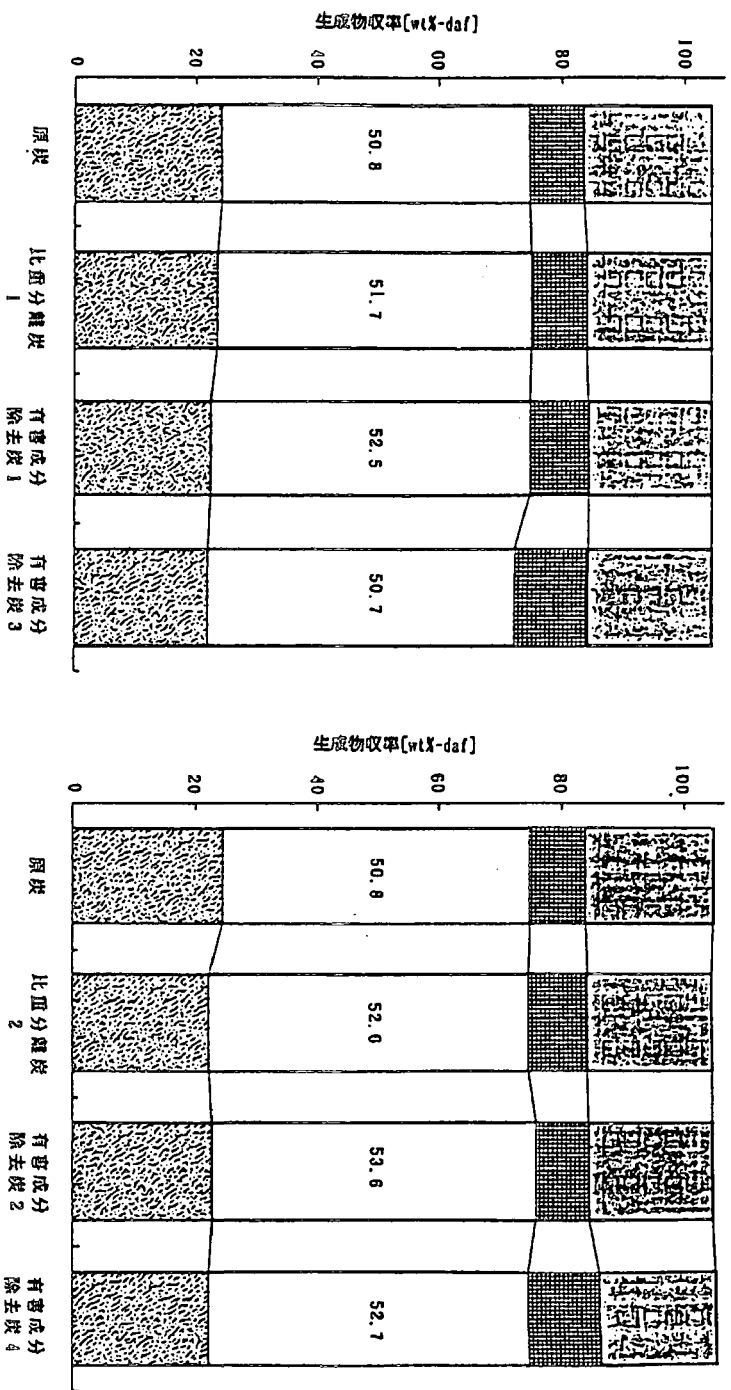


図2 有害成分除去炭の液化実験結果 (モンタナ炭)

ガス
 液化油
 液化残渣

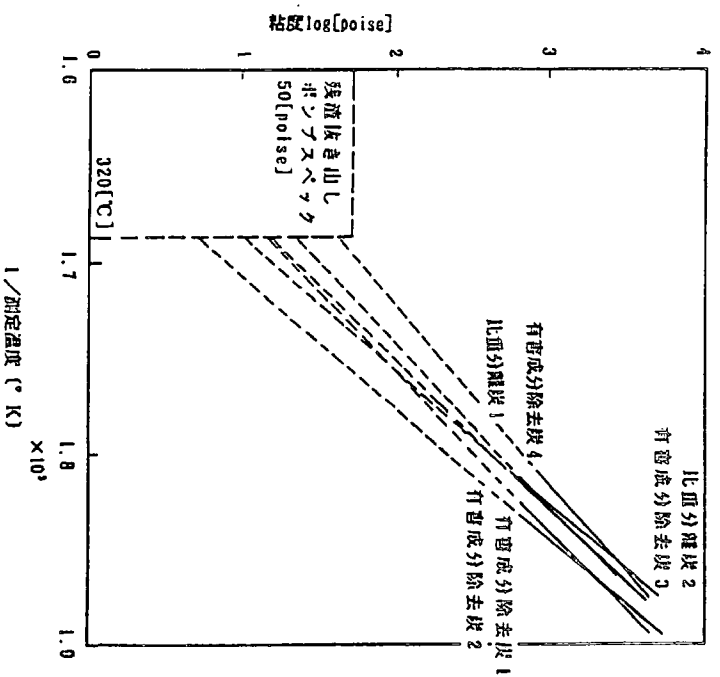


図3 比重分離炭、有害成分除去炭の液化残渣の粘度測定結果 (モンタナ炭)

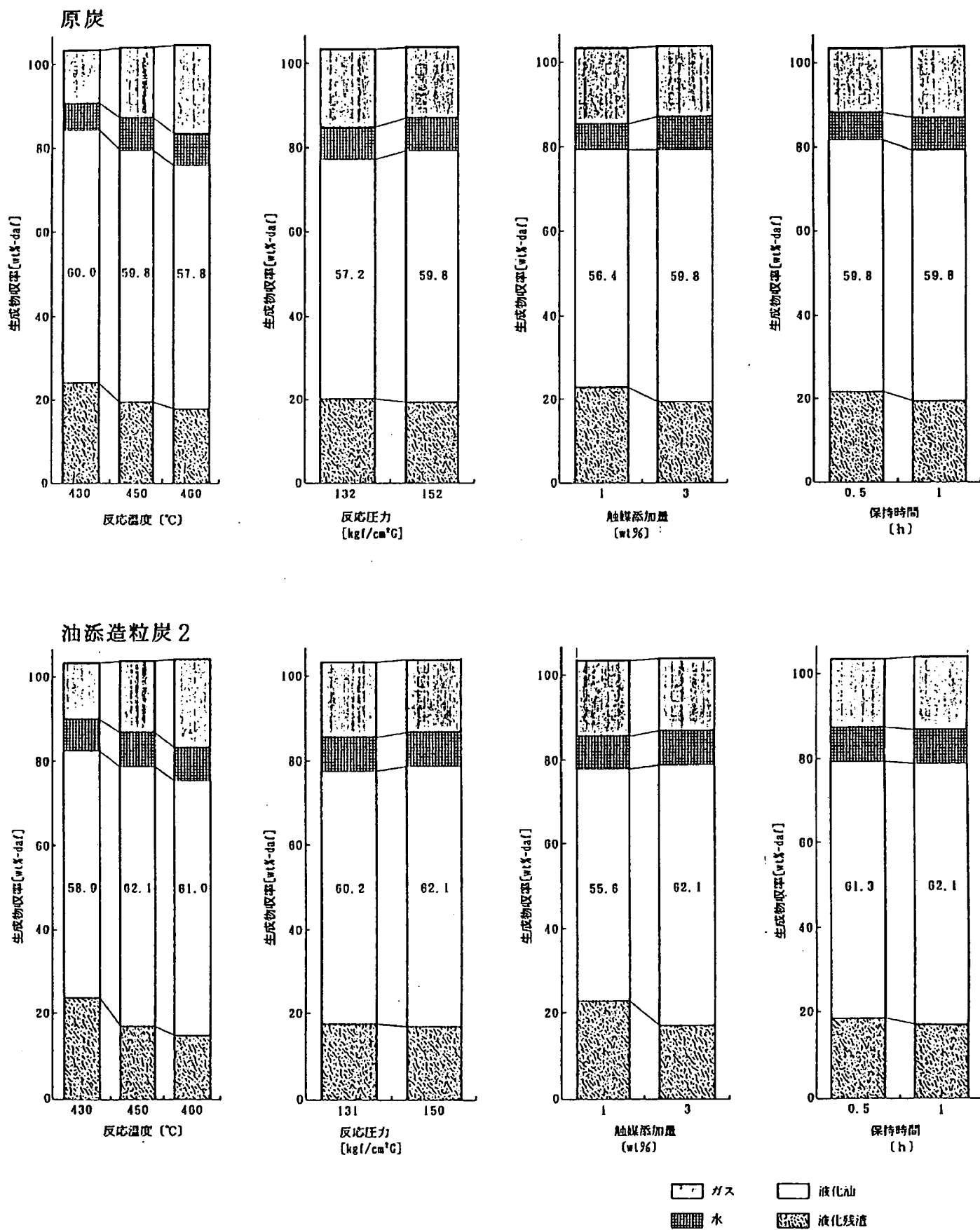


図4 太平洋炭の液化実験結果

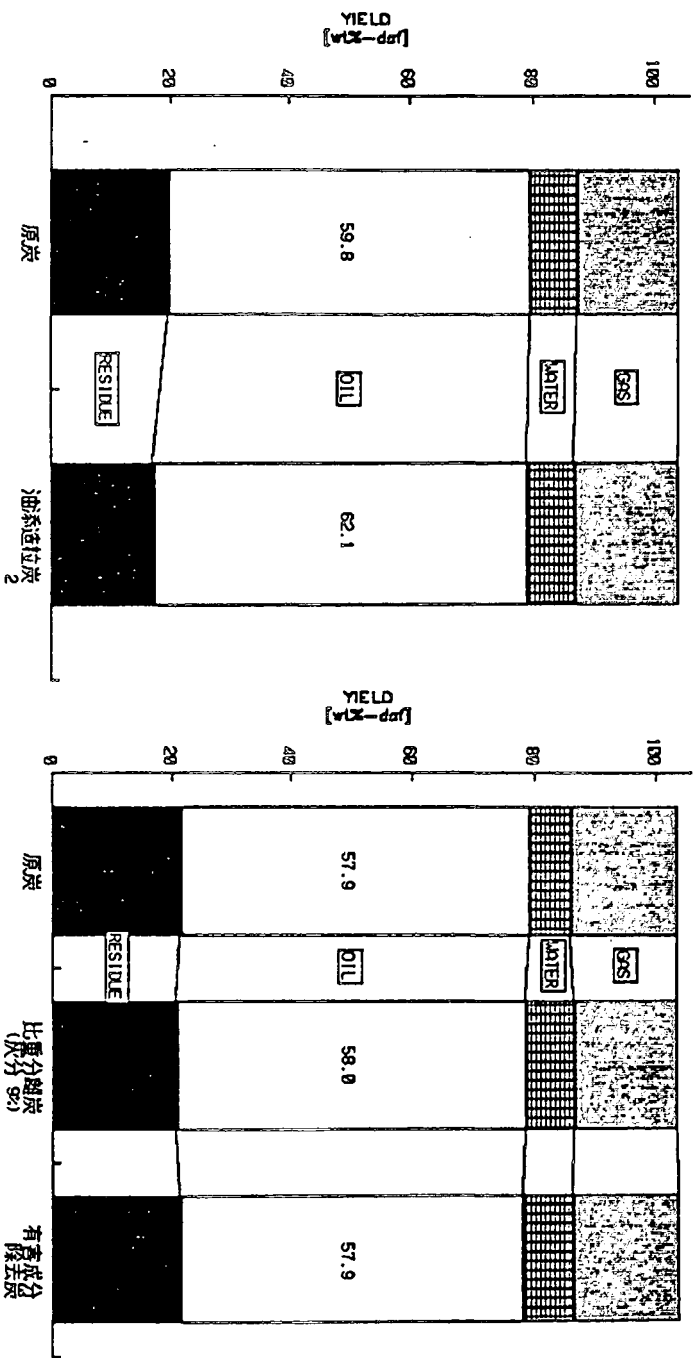


図5 油系遊粒炭、比重分離-有害成分除去炭の液化実験結果 (太平洋炭)

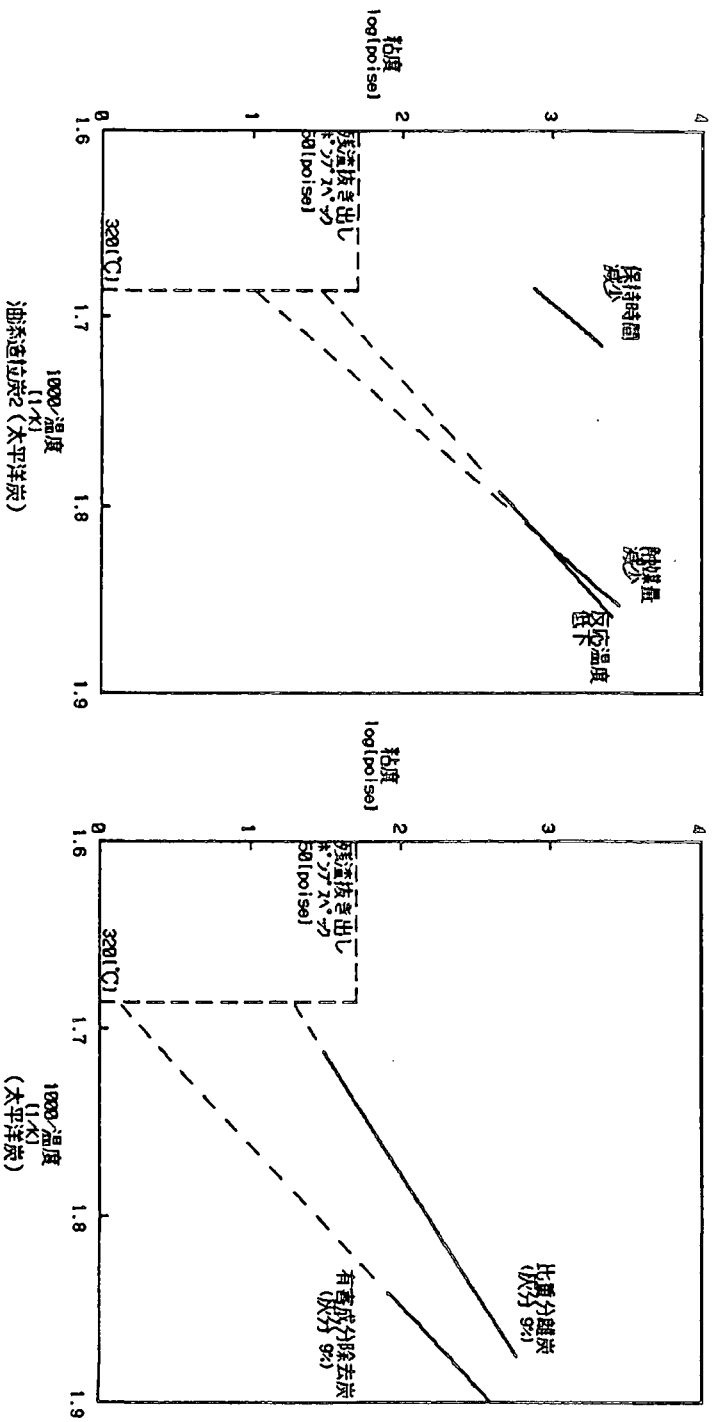


図6 油系遊粒炭、比重分離-有害成分除去炭の液化実験結果 (太平洋炭)

表1 混合炭の液収率（重回帰分析結果）

	バトルリバー脱灰炭	イリノイNo.6炭	混合炭
全液収率 [wtX-coal]	42.2	43.2	42.7
軽質油留分	12.9	9.9	11.4
(中質油留分)	(18.1)	(18.4)	(18.3)
重質油留分	11.2	14.9	13.0

※中質油留分は差分

表2 循環溶剤の留分変化率（重回帰分析結果）

	液化反応	水素化反応
溶剤の質量変化 [wtX-solv.]	± 0	± 0
軽質油留分変化率	- 9.1	+ 34.8
(中質油留分変化率)	(+ 1.7)	(- 3.0)
重質油留分変化率	- 1.1	- 10.7

※ 留分変化率は、wtX-反応前留分、中質油留分は差分

表3 循環溶剤の平衡性状（シミュレーション結果）

	バトルリバー脱灰炭	イリノイNo.6	混合炭
平衡到達リサイクル回数	23	23	24
<u>水素化前溶剤</u>			
軽質油留分 (wtX-solv)	8.0	4.9	6.6
中質油留分 (wtX-solv)	62.8	61.7	61.3
重質油留分 (wtX-solv)	29.2	33.4	32.1
f a (-)	0.55	0.60	0.58
<u>水素化後溶剤</u>			
軽質油留分 (wtX-solv)	10.8	6.6	8.8
中質油留分 (wtX-solv)	63.1	63.6	62.5
重質油留分 (wtX-solv)	26.1	29.8	28.7
f a (-)	0.46	0.51	0.49

Ⅲ 平成2年度 研究計画

(1) 前処理炭の液化特性の把握

イリノイNo.6炭の油添造粒炭の液化特性を原炭と比較検討する。

(2) 混合炭の液化特性の把握

① 助触媒（硫黄）削減策の検討

イリノイNo.6炭を用いて高硫黄含有炭の配合効果について検討する。

② 循環溶剤性状に及ぼす混合炭の効果の把握

循環溶剤中のn-パラフィン濃度に及ぼす混合炭の効果を把握するため、イリノイNo.6炭とワンドアン炭を用いてオートクレーブによるリサイクル実験を行う。

③ 適用炭種拡大策の検討（事前検討）

液化対象になりにくいものを含めた広範囲の石炭について単味の液化実験を行い、混合炭のための基礎データを得る。

Ⅳ 平成2年度 研究日程

	H2年4月	5	6	7	8	9	10	11	12	H3年1月	2	3
前処理炭の検討					油添造粒炭の液化特性							
											結果まとめ	
混合炭の検討	助触媒削減策											
			循環溶剤性状									
									適用炭種拡大策			
											結果まとめ	

資料 2-1-6-(1)

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

平成2年8月8日（水）

住友金属鉱山株式会社

平成元年度研究内容の概要

1. イリノイ炭循環溶剤水素化触媒の改良

(1) 触媒の改良

標準触媒（KF-153S）よりも水素化活性が高く、かつ性能の安定性の良い触媒の開発研究を昭和61年度より継続している。

平成元年度では、昭和63年度のモデル反応テスト結果で高活性であった助触媒（RuおよびV）添加触媒の実溶剤テストを実施した。その結果、これらの助触媒の効果は実溶剤では充分に発揮されないことがわかった。更に、標準触媒と同等の化学組成の担体、即ちSiO₂を約5重量%含有するシリカ・アルミナ担体を用いてNi/Mo担持量の効果および触媒細孔径の影響、更に触媒比表面積の影響について検討するための触媒を試作し、一部初期活性テストを実施した。

(2) イリノイ炭溶剤の極性成分の詳細分析

昭和63年度にFTDガスクロによる溶剤中の窒素化合物の分離・同定法を確立した。平成2年度では、FTD-GC法の精度向上を目的とした試料前処理法としてカートリッジカラムによるタイプ分析を試みた。更にタイプ分離された留分のGCMS測定を実施し、溶剤に含まれる窒素化合物の定性分析を行った。

2. n-パラフィン分解触媒の失活挙動の検討、再生法の検討および触媒の改良

(1) 再生法の検討

昭和62年度までに、ワンドアン炭液化循環溶剤中のC₂₂ n-パラフィンを分解する機能を有する触媒を10kgスケールで試作し性能を確認している。

平成元年度では、この触媒のオフサイトでの再生利用の可能性について検討し、初期活性テストにより活性が再生されることを確認した。

(2) 使用済触媒の解析

再生触媒を解析し、触媒失活の原因推定および触媒に及ぼす再生処理の影響について検討した。

(3) n-パラフィン分解触媒の失活挙動の検討

n-パラフィン分解触媒はゼオライトを用いているため、溶剤中の塩基性窒素化合物に被毒され、失活することを昭和63年度に明らかにした。

平成元年度では非塩基性窒素化合物もn-パラフィン分解活性を低下させることを明らかにした。

(4) ゼオライトの改良

n-パラフィン分解触媒の寿命向上を目的として、ゼオライトの改良を実施し、強酸点のみをマイルドにしたゼオライトを調製した。

1. イリノイ炭循環溶剤水素化触媒の改良

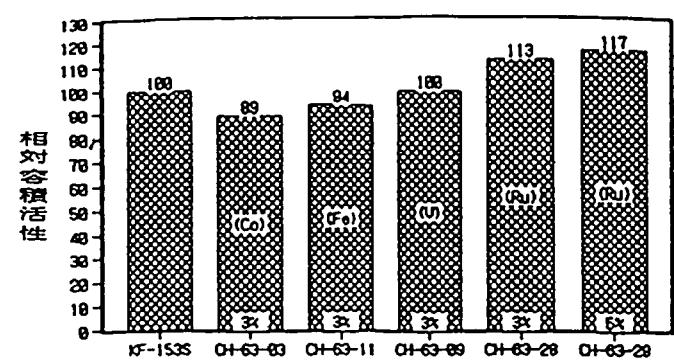


図1-1 助触媒添加の効果（モデル反応）

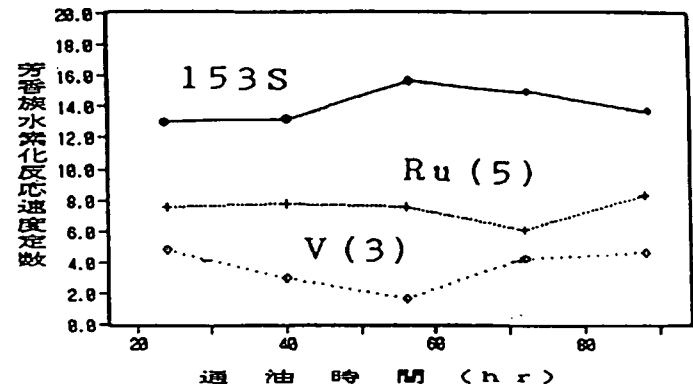


図1-2 芳香族水素化反応速度定数の経時変化（実溶剤）

表1-1 平成元年度試作触媒一覧

触 媒 番 号	触 媒 組 成		触 媒 物 性			
	活性金属／wt%	担 体	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔 半径 (Å)	かさ密度 (g/ml)
KF-153S	NiO-MoO ₃ /3-15	Al ₂ O ₃ /S102	266	0.52	39	
CH-01-01	" / 7-20	"	206	0.41	46	
CH-01-02	" / 7-20	"	165	0.40	56	
CH-01-03	" / 3-15	"	299	0.58	43	
CH-01-04	" / 3-15	"	201	0.56	57	
CH-01-05	" 4-20	"	273	0.52	44	
CH-01-06	" 4-20	"	184	0.51	60	

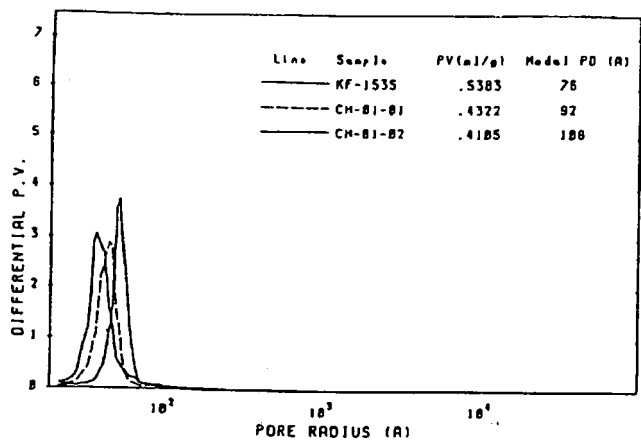


図1-3 触媒細孔分布の比較

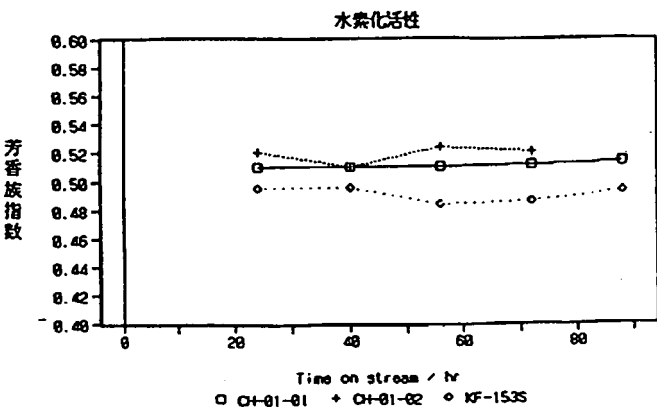


図1-4 触媒細孔分布の比較

2. n-パラフィン分解触媒

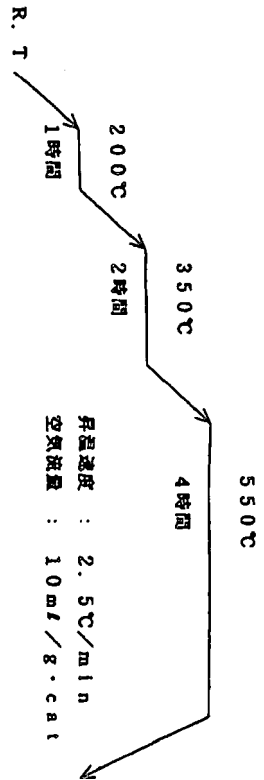


図2-1 オフサイト再生処理条件

	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔 半径 (Å)
新触媒	207	0.449	86.7
再生1 ^(*)	183	0.424	93.4
再生2 ^(**)	186	0.422	91.4

*) : 初期活性試験後の廃触媒

**) : 性能評価試験後の廃触媒

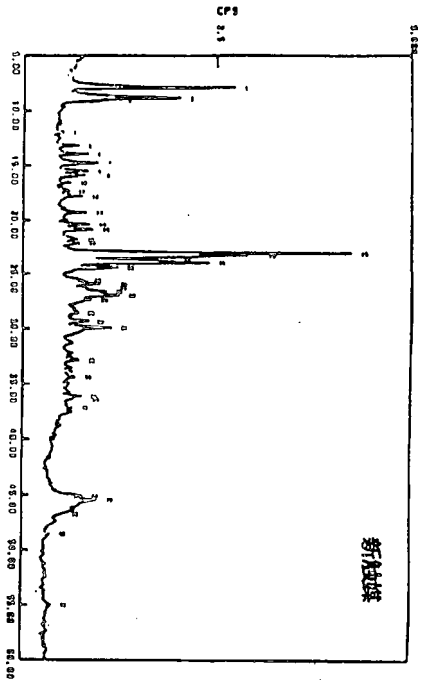


図2-2 X線回折によるゼオライトの結晶構造の観察

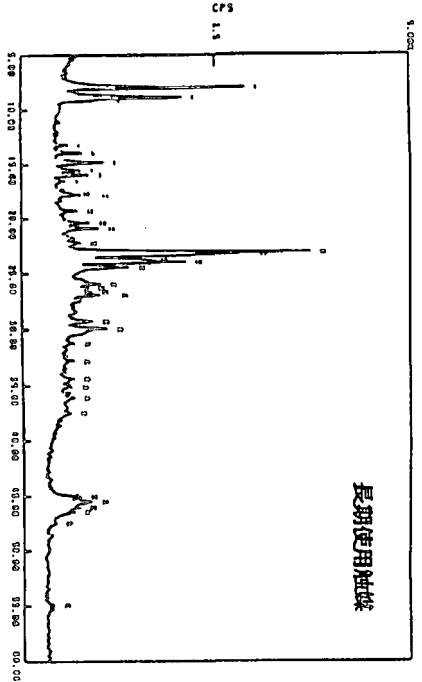
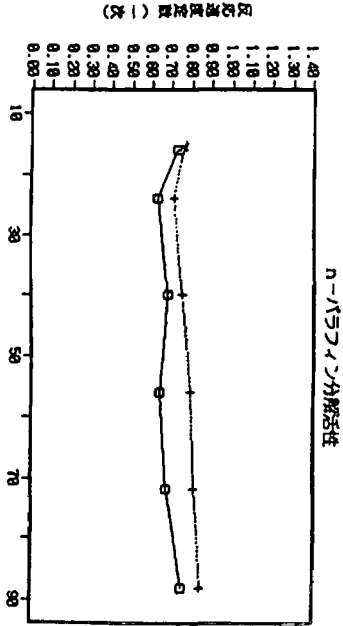
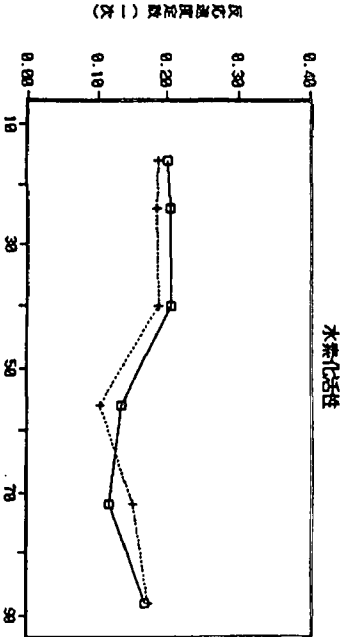


図2-3 X線回折によるゼオライトの結晶構造の観察



□ CH₄-C₂-C₃ 新触媒 + CH₄-C₂-C₃-R 再生触媒

図2-4 再生触媒の初期活性テスト結果



□ CH₄-C₂-C₃ 新触媒 + CH₄-C₂-C₃-R 再生触媒

図2-5 再生触媒の初期活性テスト結果

表2-1 再生触媒の物性測定結果

表2-2 用いた溶剤の性状

	H/C比 (-)	芳香族指数 (-)	350℃' 留分 (wt %)	n-p含有量 (wt %)	窒素濃度 (ppm)
循環溶剤	1.312	0.445	36.6	4.28	2189
水素化前処理油	1.381	0.394	37.4	4.71	1232
水素化前処理油+インドール	1.403	0.384	36.9	4.72	2258

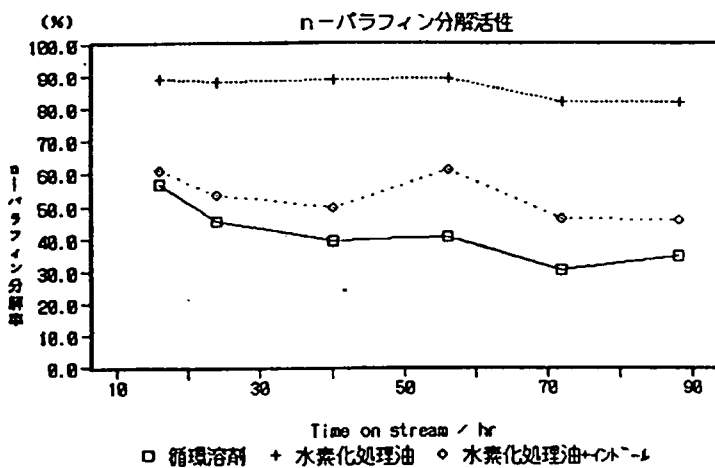


図2-6 n-パラフィン分解触媒のパラフィン分解活性に及ぼす原料油の性状

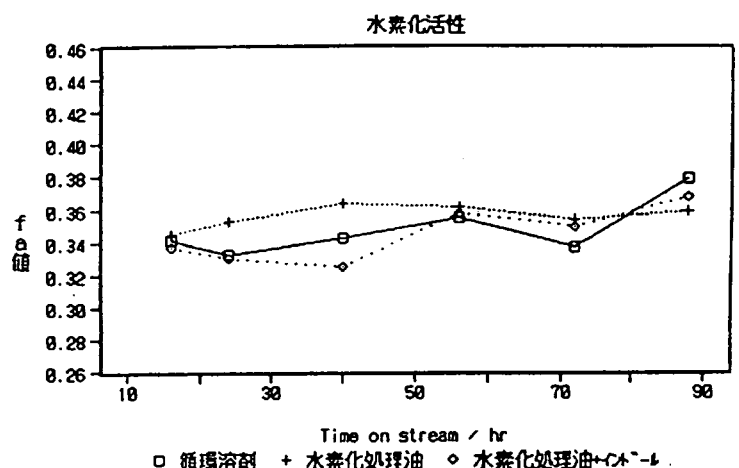


図2-7 n-パラフィン分解触媒の水素化活性に及ぼす原料油の性状

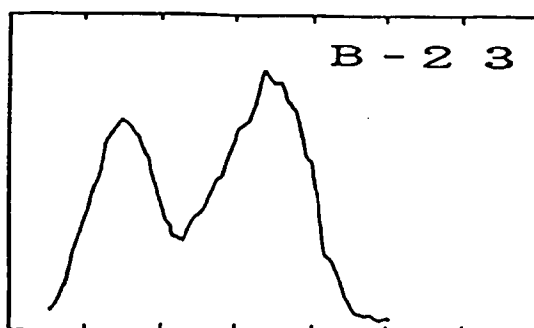


図2-8 標準ゼオライトのNH3-TPD曲線



図2-9 元年度試作ゼオライトのNH3-TPD曲線

平成２年度研究内容の詳細

テーマ名 (溶剤水添触媒の研究)

計 画	水素化触媒については触媒の改良と改良触媒の工業適用性評価を行う。 また、n-パラフィン分解触媒は触媒の改良と軽度水素化前処理の検討を行う。
研究課題	1) イリノイ炭溶剤水素化触媒の改良・開発 イ) 平成元年度試作触媒の初期活性テストを実施する。 ロ) イリノイ炭溶剤水素化触媒の改良・開発を行う。細孔構造を中心に検討する。 2) n-パラフィン分解触媒の改良 イ) 平成元年度に酸性点・酸強度のマイルド化を行った高シリカゼオライトを用いて触媒を試作する。

平成 2 年度第 1 回瀝青炭液化部会

『溶剤水添触媒の研究』

平成 2 年 8 月 8 日

千代田化工建設株式会社

1) 水素化触媒の触媒活性劣化原因の究明と触媒の改良

イ) 使用済触媒の詳細分析

63年度に実施した一連の水素化テストから得られた各種使用済触媒について触媒上への堆積物の種類、量、堆積分布等を測定し、触媒活性劣化との関連性を検討した。

ロ) 溶剤中の鉄分の形態分析

バトルリバー炭液化溶剤を塩酸水溶液で化学洗浄し、洗浄後の輸送の塩基性窒素分、鉄分を分析し、両者の関連性を検討した。

ハ) 改良水素化触媒の工業適用評価

63年度までに試作されたイリノイNo.6炭循環溶剤水素化用の水素化触媒について水素化テストを実施し、改良開発触媒の工業適用評価を実施した。

ニ) 原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討

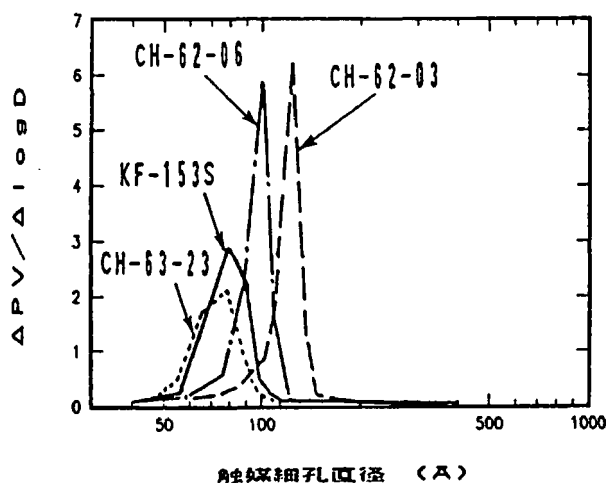
イリノイNo.6炭溶剤を原料油に用いKF-153S触媒で硫化剤添加量の異なる水素化テストを実施し、触媒活性変化に対する影響を検討した。

1. 改良水素化触媒の工業適用性評価

表-1 開発水素化触媒とKF-153Sの触媒物性比較

	KF-153S	CH-62-03	CH-62-06	CH-63-23
活性金属担持量				
NiO (wt%)	3	3	4	4
MoO ₃ (wt%)	15	15	20	20
担体	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
表面積 (m ² /g)	280	197	233	229
細孔容積 (cc/g)	0.53	0.60	0.55	0.41
平均細孔直径 (Å)	79	125	98	74
致密充填密度 (g/cc)	0.79	0.70	0.75	0.80

図-1 開発水素化触媒とKF-153Sの触媒細孔分布の比較



触媒	平均細孔直径	活性金属担持量 NiO MoO ₃
● KF-153S	79 Å	3 wt% 15 wt%
△ CII-62-03	125	3 15
□ CII-62-06	98	4 20
○ CII-63-23	74	4 20

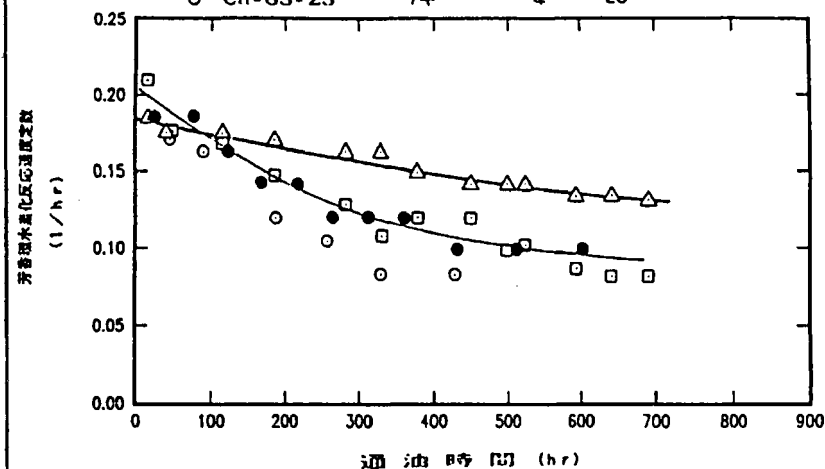


図-2 開発水素化触媒の工業適用評価テスト

水素化処理条件

圧力	: 100 kg/cm ² G
LHSV	: 1 hr ⁻¹
H ₂ /oil比	: 1000 ml/l
目標水素化度 (Δ/a)	: 0.06

原料溶剤: イリノイ炭素溶剤

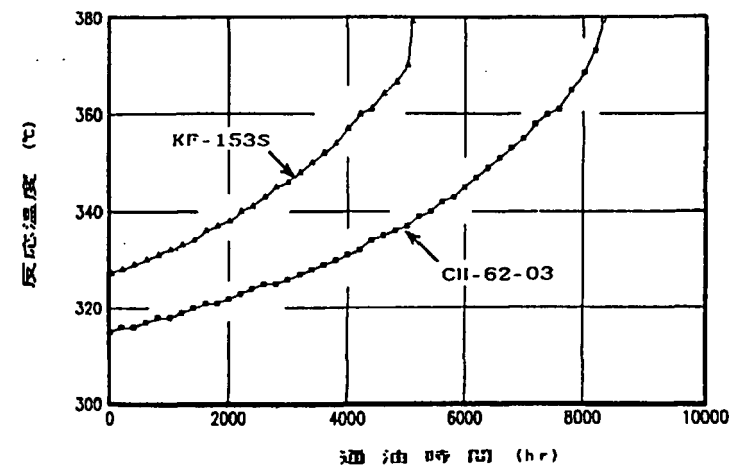


図-3 KF-153Sと開発水素化触媒の推定昇温カーブの比較

平成元年年度研究成果

1. 改良水素化触媒の工業適用評価

・触媒細孔径を大きくした触媒の活性劣化はKF-153S に比べ緩やかなことか判明した。

推定の結果、触媒寿命は約 1.6 倍であった。

2. 原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討

・原料溶剤に硫化剤を添加しないことで水素化処理すると触媒活性劣化が著しい。

一方、硫化剤を 1.5、3 wt% 添加した場合の触媒活性変化には大きな差は見られず硫化剤添加量低減の可能性を見出した。

2. 原料溶剤への硫化剤最適添加量の検討

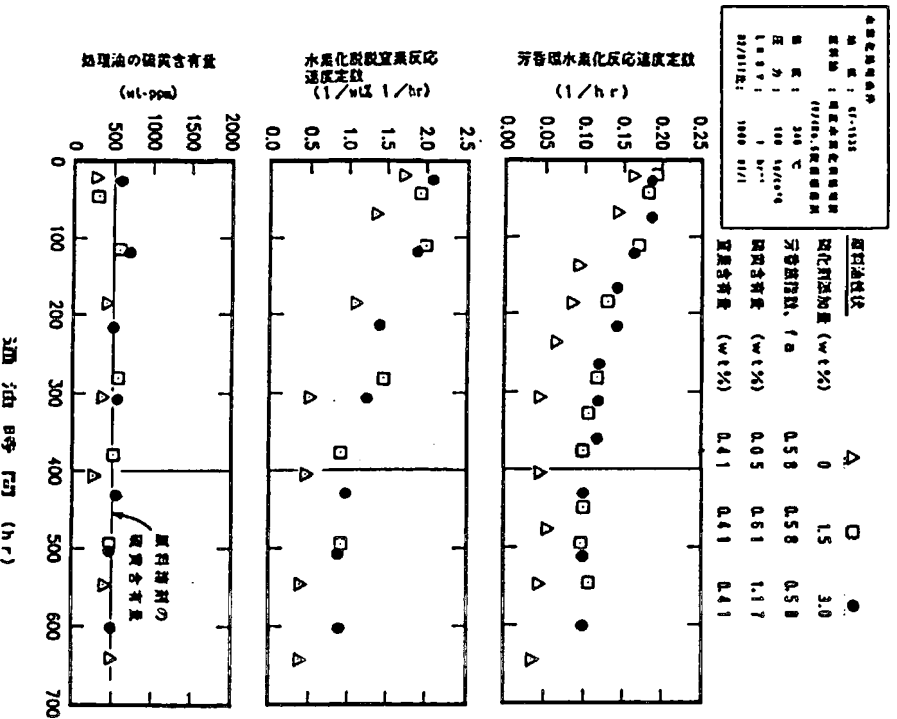


図-4 原料油への硫化剤最適添加量の検討

原料油時間 400 時間における
原料油水素化反応速度 (1/hr)

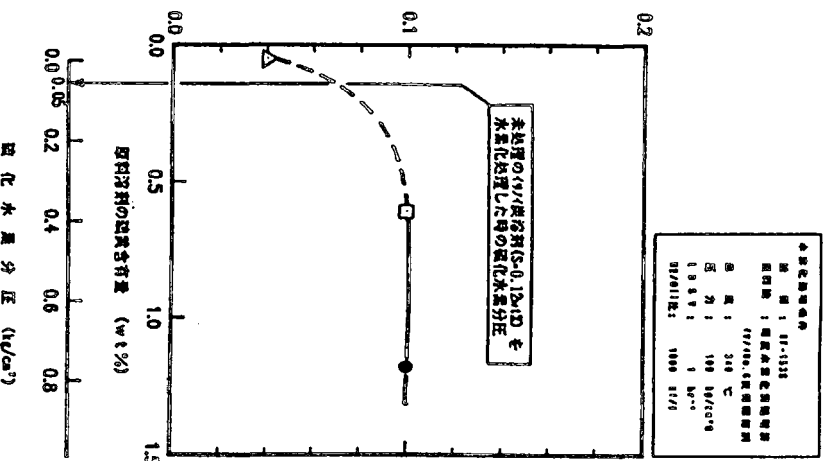


図-5 原料溶剤の硫黄含有量と触媒活性の関係

- 水素化触媒の改良・開発とその工業適用評価
 - 改良・開発水素化触媒の適用性評価
 - 原料溶剤の性状分析
 - 原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討
- n-パラフィン分解触媒の改良と再生法の検討
 - 軽質水素化触媒処理の検討
 - 原料溶剤の性状分析

平成 2 年度研究内容

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

石炭液化技術の開発
瀝青炭液化技術の開発

(パイロットプラントの支援研究)
ー小型装置による研究ー
<石炭液化条件の研究>

平成2年8月8日

三井造船株式会社

I . 平成元年度研究内容

1. B S Uによる液化試験

①適正運転条件の把握

a. 反応温度の影響

b. ガス／液比の影響

③炭種選定試験

②プロセス性能の向上

a. 高濃度スラリーの液化試験

b. 脱灰炭の液化試験

2. B S U運転のための予備試験

①石炭スラリーの性状試験

②溶剤中のn-パラフィンの影響

II . 平成元年度研究成果概要

1. B S Uによる液化試験

①適正運転条件の把握に関する検討

a. 反応温度の影響：455℃の運転途中から残渣拔出しができなかったが温度を460℃に上げ実験を継続。反応温度と共に水素消費量、ガス生成率、生成油収率及びC5~220℃留分収率の増加が認められた。

b. ガス／液比の影響：G/Lの減少とともに水素消費量および生成油収率は減少し、ガス生成率はほぼ一定で残渣収率は増加する傾向が認められた。

②プロセス性能の向上に関する検討

a. 高濃度スラリーの液化試験：スラリー濃度の増加にともない水素消費量、ガス生成率および生成油収率はやや減少傾向を示すが、反応器単位容積当りの生成油量はスラリー濃度の上昇に伴い増加した。

b. 脱灰炭の液化試験：前段階として40wt%脱灰炭スラリーの試験を実施。運転は順調で生成油収率は50wt%以上を達成した。蒸留塔におけるオイル留出率は無脱灰炭の場合に比べ高く残渣の抜き出しも順調に行えた。

③炭種選定試験

天祝炭の液化試験を実施し生成油収率50wt%以上を達成した。

2. B S U運転のための予備試験

①石炭スラリーの性状試験

a. 天祝炭スラリー：40wt%天祝炭スラリーの粘度特性を測定した。

b. ワンドアン脱灰炭スラリー：粘度の傾向はワンドアン／平衡溶剤スラリーとはほぼ同様の傾向を示すが全体的に高く同比較で1.6倍程度であった。

②溶剤中のn-パラフィンの影響

オートクレーブによる試験結果によれば、NEDOLプロセス反応条件の範囲では、反応時間が長く、温度が高い方が、転化率、オイル収率に対してn-パラフィンの影響は大きくなり、反応圧力に関しては高いほうがn-パラフィンの影響は小さくなる。

表-1 試料炭分析値

石炭名		ワンドアン炭	天祝炭	ワンドアン炭 (製炭炭)	ワンドアン炭
工業分析	灰化水分 (wt%)	1.9	1.1	1.6	0.9
	(dry basis) (wt%)				
	Volatile Matter	48.4	43.8	48.8	46.7
	Fixed Carbon	41.7	48.2	45.4	43.4
	Ash	9.9	8.0	5.8	9.9
元素分析	(daf basis) (wt%)				
	Carbon	77.5	79.5	77.7	77.4
	Hydrogen	6.3	6.0	6.4	6.3
	Nitrogen	1.00	1.92	1.01	0.97
	Sulfur*	0.29	1.25	0.29	0.28
	Oxygen (diff.)	15.1	11.4	14.8	15.2
備考		RUN7000-RUN7500	RUN7600	RUN7700	RUN8000-RUN8200

* dry base

表-2 平成元年度BSU実験結果
(適正運転条件把握)

(単位: kg/100 kg-daf coal)

RUN NO	8000	7000	7100	7200	7300	7400
炭種	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭
水素消費量	-4.9	-7.0	-6.9	-5.5	-5.3	-5.8
生成ガス	13.0	17.7	19.5	15.2	14.9	14.9
C ₁	2.4	4.5	5.2	3.8	3.7	3.9
C ₂ -C ₄	6.3	8.5	9.4	6.6	6.0	6.5
CO+CO ₂	3.3	3.7	3.9	3.7	4.1	3.5
H ₂ S	1.0	1.0	1.0	1.2	1.1	1.0
生成水	10.3	12.3	12.6	11.0	10.5	12.6
生成油	47.0	56.6	60.1	52.5	49.0	55.1
C ₁ -220℃	16.6	30.3	31.8	23.9	24.6	21.7
220-350℃	26.9	23.3	25.0	25.0	21.2	30.3
350℃*	3.5	3.0	3.3	3.6	3.2	3.1
残渣	34.6	20.4	14.7	26.8	30.9	23.2
循環回数*	17	5	8~9 (総炭)	11~12	17~18 (総炭)	22~23 (総炭)
備考	反応温度 440℃ BCROでスタート	反応温度 455℃ 残渣閉塞	反応温度 460℃ 残渣閉塞	G/L 900	G/L 700	G/L 1300

* 炭化剤循環回数における実験結果

表-3 平成元年度BSU実験結果
(プロセス性能向上および炭種選定)

(単位: kg/100 kg-daf coal)

RUN NO	プロセス性能向上				炭種選定
	7500	8100	8200	7700	7600
炭種	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭	ワンドアン炭脱炭	天祝炭
水素消費量	-5.9	-6.2	-5.8	-6.3	-6.3
生成ガス	15.9	19.3	18.5	14.8	14.2
C ₁	3.8	4.7	4.5	3.2	3.7
C ₂ -C ₄	7.5	9.9	9.2	6.8	7.4
CO+CO ₂	3.7	3.9	3.9	3.6	1.7
H ₂ S	0.9	0.8	0.9	1.2	1.4
生成水	12.0	12.5	11.2	12.4	10.7
生成油	54.3	56.8	55.7	56.2	55.7
C ₁ -220℃	20.3	25.6	22.1	19.9	19.9
220-350℃	30.3	28.3	31.0	33.4	30.0
350℃*	3.7	2.9	2.6	2.9	5.8
残渣	23.7	17.6	20.4	22.9	25.7
循環回数*	10	12	20 (総炭)	17	17
備考	45% スラリー BCROでスタート	反応温度 460℃ 45% スラリー	反応温度 460℃ 50% スラリー	BCROでスタート	CROでスタート

* 炭化剤循環回数における実験結果

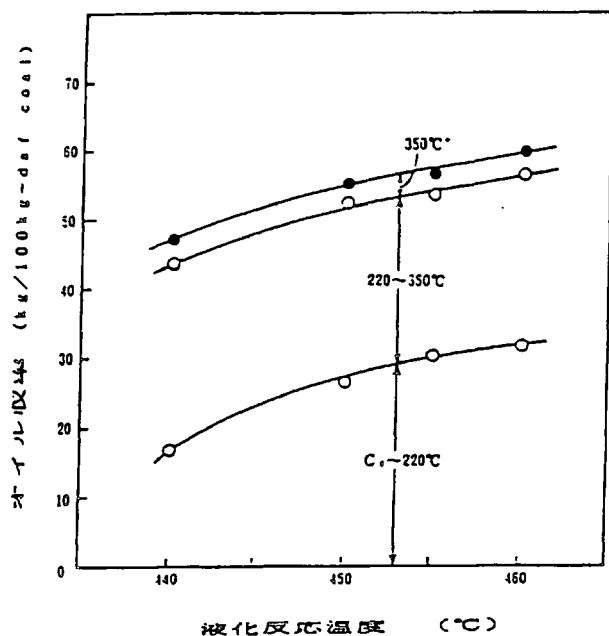


図-1 液化反応温度とオイル収率の関係

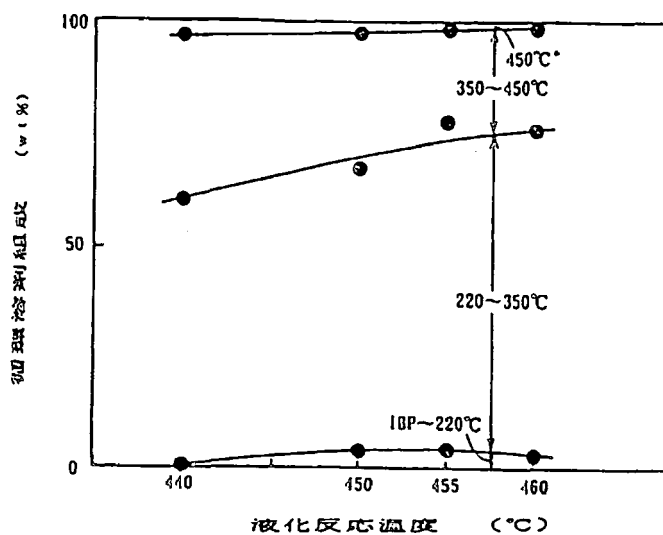


図-2 液化反応温度と循環溶剤組成の関係

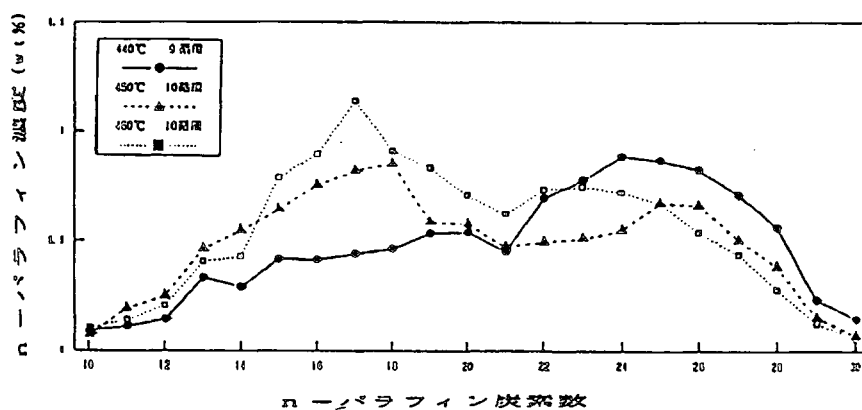


図-3 循環溶剤中のn-パラフィン分布

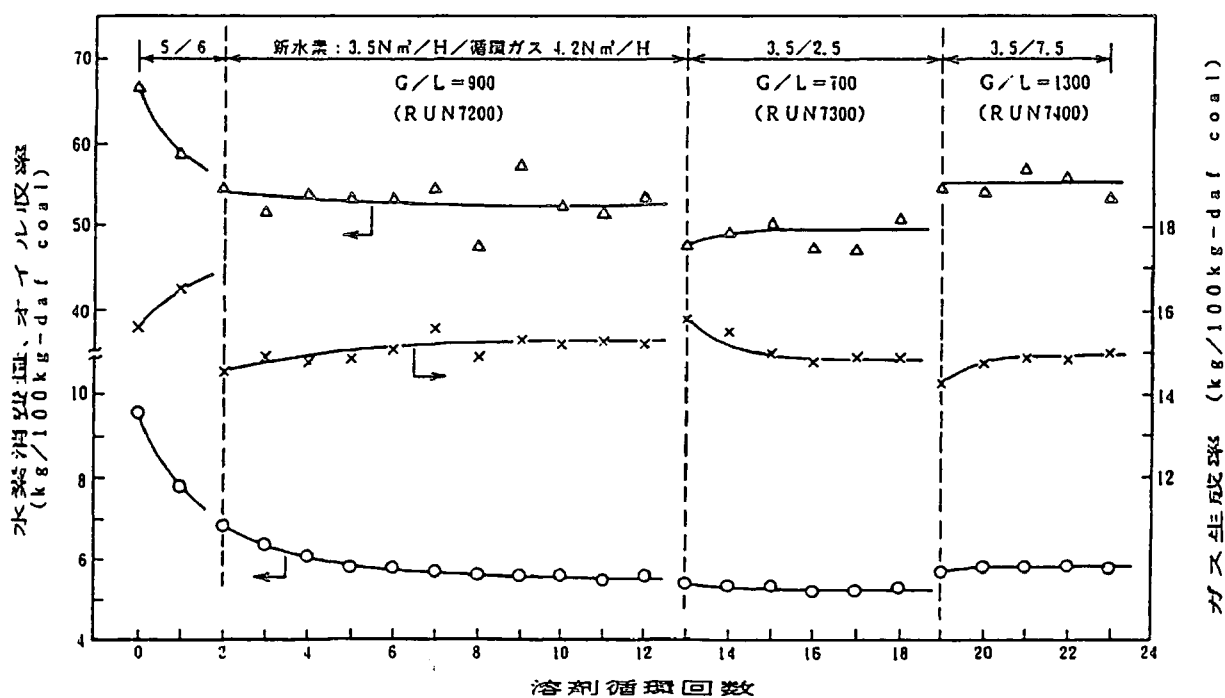
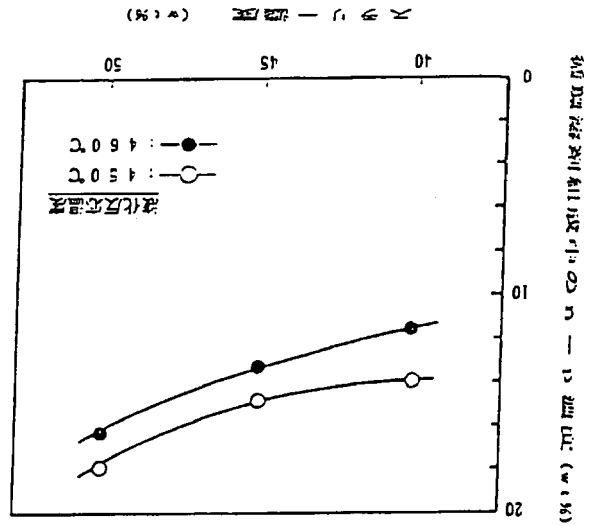


図-4 オイル収率，生成ガス収率および水素消費量に及ぼす G/L とオイル収率の関係

図-9 スラリー濃度と循環溶剤中の
n-パラフィン濃度の関係



(n-パラフィン炭、スラリー濃度: 45, 50 wt%, 反応温度: 460°C)

図-7 循環によるオイル収率の変化

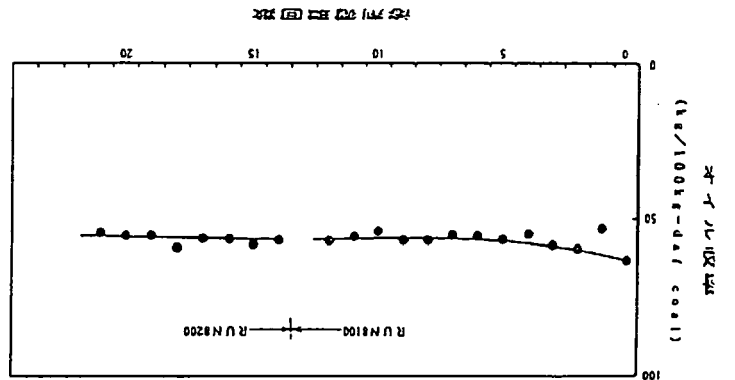
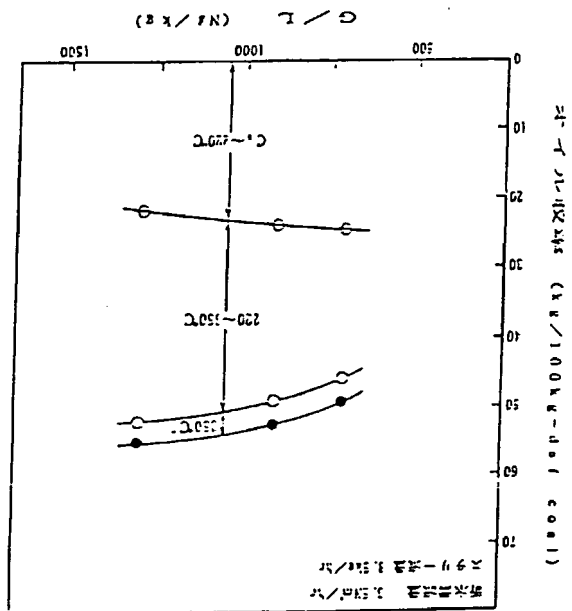


図-5 G/Lとオイル収率の関係



スラリー濃度 3.5 wt%
反応温度 450°C

図-10 石炭スラリー濃度と相対オイル収量
の関係 (ワットン炭、460°C)

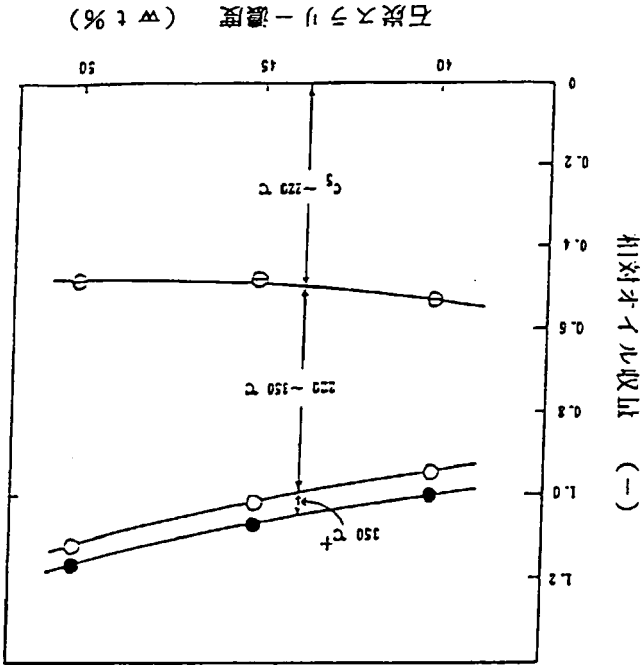


図-8 スラリー濃度と循環溶剤組成の関係

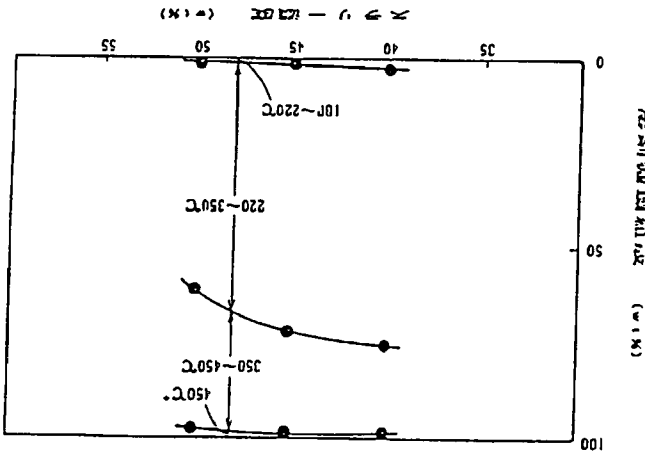


図-6 炭種と粘炭特性 (循環溶剤の場合)

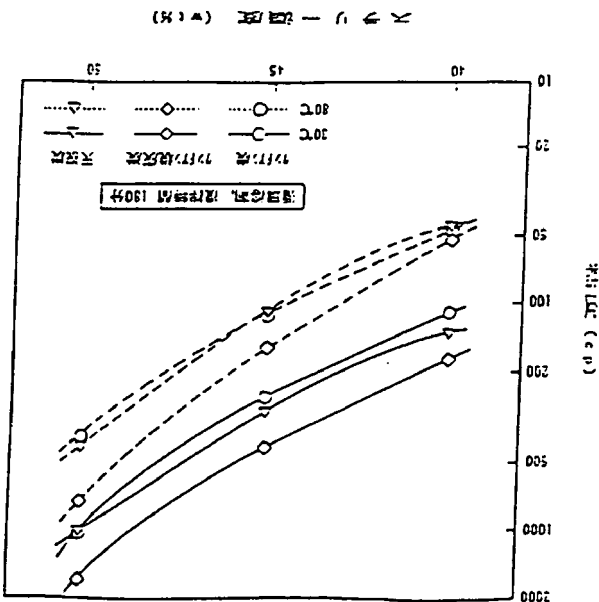


図-15 溶液中の α -D 濃度の検討
～反応温度の影響～
(7.77% B, H, 170, 10atm, SIS法)

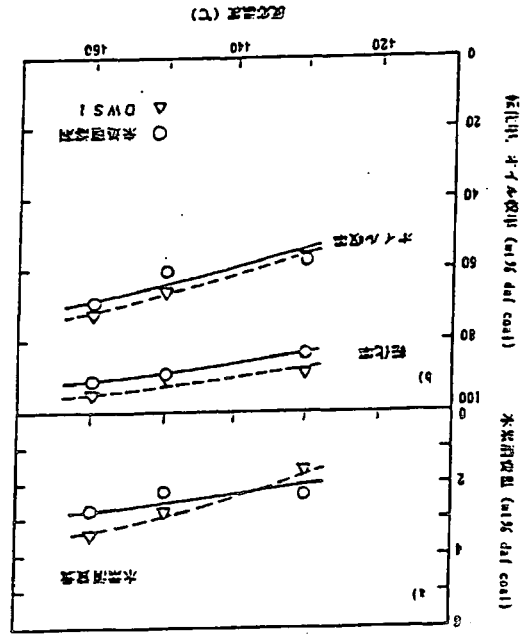


図-16 溶液中の α -D 濃度の検討
～反応時間の影響～
(7.77% B, H, 170, 450°C, SIS法)

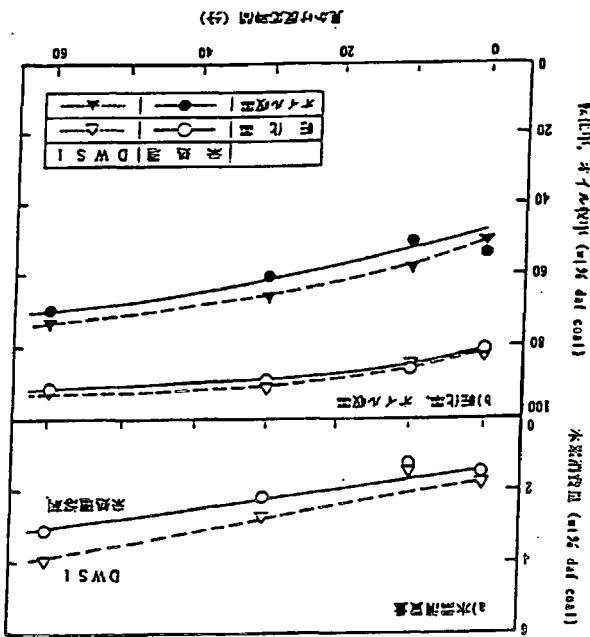


図-14 オイル収率の変化

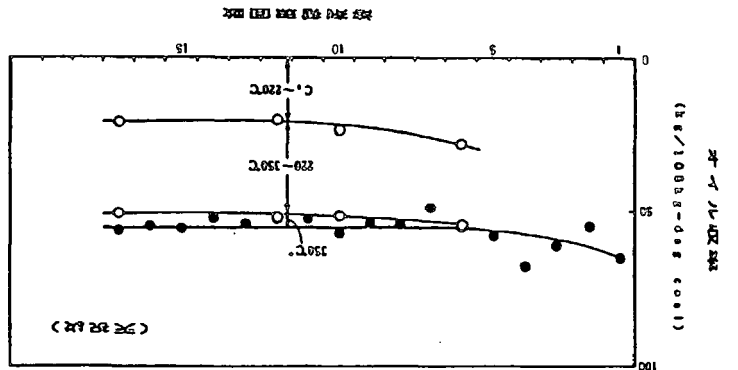


図-13 元素収支 (炭素)

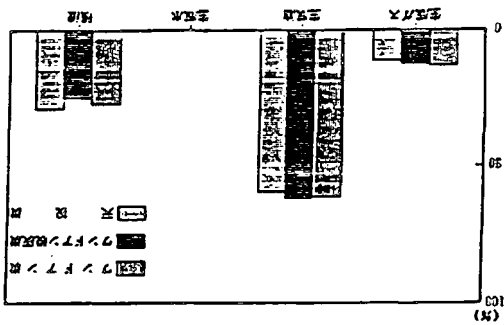


図-11 オイル収率の変化

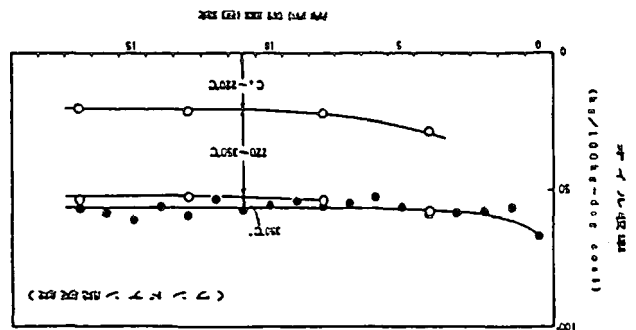
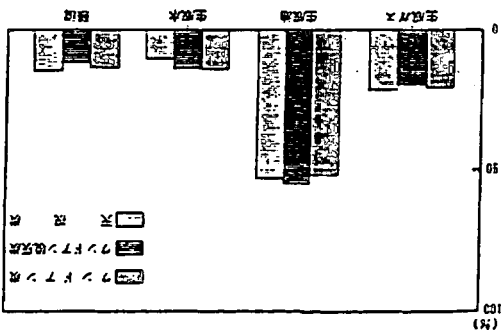


図-12 元素収支 (水素)



Ⅲ．平成２年度研究計画概要

１．BSUによる液化試験（プロセスの性能向上に関する検討）

- ①石炭スラリーの高濃度化
（脱灰炭高濃度スラリーの液化試験）
- ②反応工程における反応器温度差の影響把握
- ③触媒量の低減化
（パイライトの触媒量低減化への影響度の検討）

２．BSU運転のための予備試験

- ①石炭スラリーの粘度測定
- ②溶剤中のn-パラフィンの影響

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

1 5 0 t / 日 規 模 パ イ ロ ッ ト プ ラ ン ト
進 捗 状 況

平 成 2 年 8 月 8 日

日 本 コ ー ル オ イ ル 株 式 会 社

I. 平成2年度研究開発項目

1. 研究計画

- (1) 研究課題の解決・具体化
- (2) 基盤・支援研究成果の研究計画等への反映
- (3) 設計・建設の全体工程計画
- (4) 運転計画の検討
- (5) プロジェクト管理システムの整備
- (6) 環境技術

2. 設備計画

- (1) 設計関連業務
- (2) プロットプランの詳細検討
- (3) 官庁申請業務に係る準備作業

3. 詳細設計

主要4設備および付帯設備（平成2年度実施分）

4. 調査

- (1) 試験調査
 - 1) 液化溶剤性能の適正化に関する試験調査
 - 2) スラリー予熱炉に関する試験調査
 - 3) 石炭スラリー性状に関する試験調査
- (2) 環境調査
- (3) 技術調査

II. 150t/日規模瀝青炭液化パイロットプラントの全体工程表

図-1に全体工程表を示す。

Ⅲ．150t/日規模瀝青炭液化パイロットプラントの設備構成

1．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

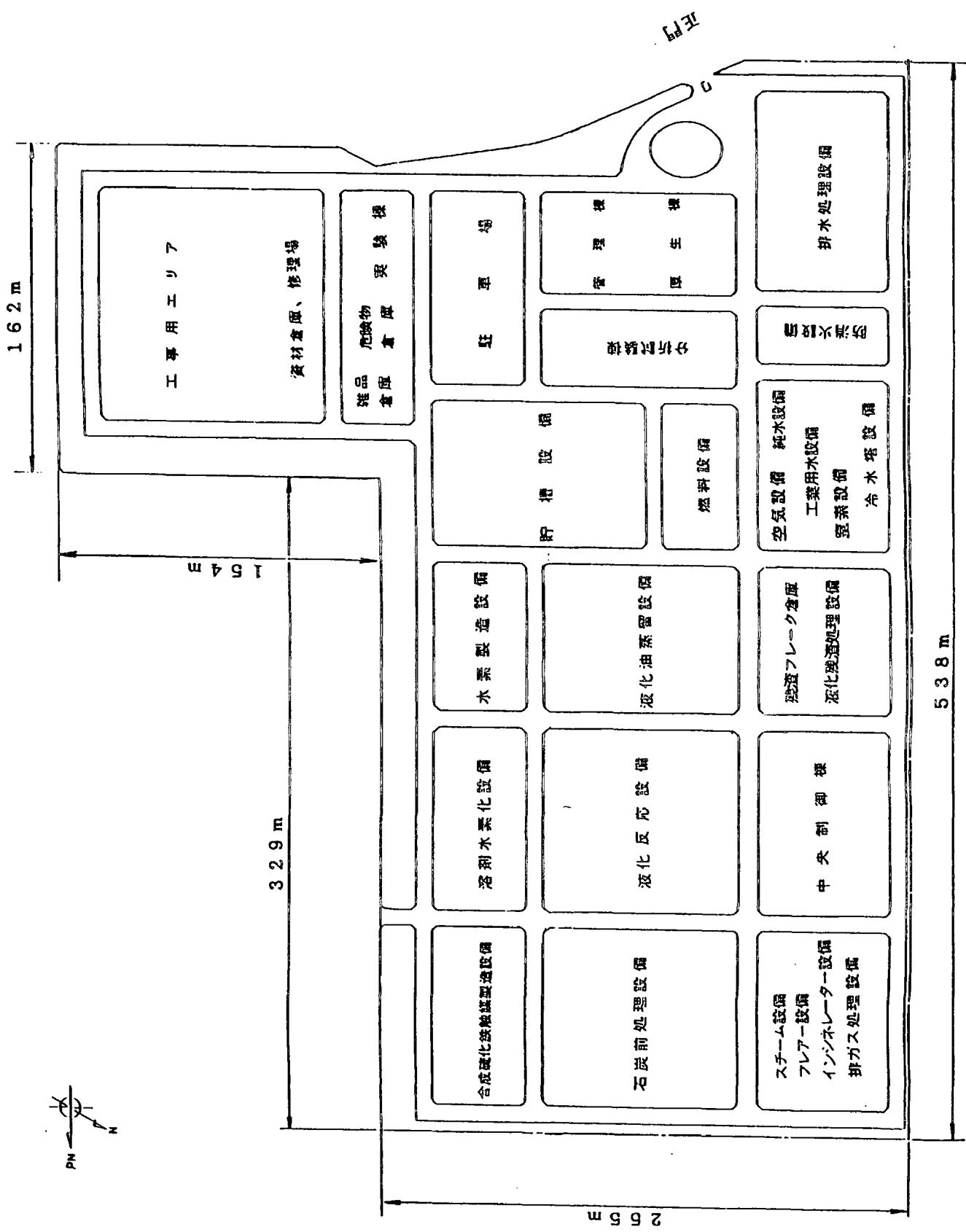
2．付帯設備

- | | |
|-----------------|----------------|
| (1)水素製造設備 | (2)合成硫化鉄触媒製造設備 |
| (3)排水処理設備 | (4)防消火設備 |
| (5)燃料設備 | (6)液化残渣処理設備 |
| (7)残渣フレーク倉庫 | (8)窒素設備 |
| (9)インシネレーター設備 | (10)排ガス処理設備 |
| (11)フレイヤー設備 | (12)受配電設備 |
| (13)プラント共通設備 | (14)その他工場付帯設備 |
| (15)総合仮設設備 | (16)分析試験設備 |
| (17)貯槽設備 | (18)空気設備 |
| (19)工業用水設備 | (20)純水設備 |
| (21)冷水塔設備 | (22)スチーム設備 |
| (23)B/L外配管設備 | (24)中央制御棟 |
| (25)計測制御設備 | (26)非常用発電設備 |
| (27)運転データ処理システム | (28)管理棟、分析試験棟 |

図1 全体工程表

日本コールオイル㈱

技 術 開 発 項 目	63年度	元年度	2年度	3年度	4年度	5年度	6年度	7年度	8年度	9年度
液体炭化技術開発 全体スケジュール	設計フェーズ				建設フェーズ	建設フェーズ		運転フェーズ		
1 設 計										
2 官 庁 申 請										
3 調 達 (機器、資材等)										
4 現 場 工 事 土木 工事 建築 工事 配管 工事 電気 工事 計装 工事 保温、塗装 工事										
5 運 転 運転要領書作成および運転訓練 試験 運転 運転 (開放点検、改造計画、設計、製作および工事)										



150 t / 日規模液化石油ガスプラントのプロットプラン

平成 2 年度第 1 回瀝青炭液化部会資料

資料 2-1-9-(1)

試験調査概要

液化溶剤性能の適性化に関する試験調査

平成 2 年 8 月 8 日

日本コールオイル株式会社
三菱重工業株式会社

平成元年度 試験調査結果概要

<液化溶剤性能評価>

1. 研究目的

NEDOL法遡青炭液化プロセスに適した液化溶剤の評価指標 (NSQ I : NEDOL SOLVENT QUALITY INDEX)を提案, 評価する。

2. 研究内容

63年度研究では次式に示すNSQ Iを提案した。

$$R=0.312[A] +0.353[B] +0.415[C] +0.294[D] \\ +0.841[E] +2.219[F] +0.986[G] +K \cdots \cdots \textcircled{1}$$

ただし, [A] ~ [G] は部分水素化縮合芳香族の供与性水素濃度 (wt%) である。

本年度研究ではワンドアン炭平衡溶剤を対象に,

(1) 溶剤性状と液化特性の相関

(2) ワンドアン炭平衡溶剤におけるNSQ Iの算出

を実施した。

3. 研究成果

(1) ワンドアン炭平衡溶剤におけるNSQ Iは次式でまとめられる。

$$R=0.312[A] +0.353[B] +0.415[C] +0.294[D] \\ +0.841[E] +2.219[F] +0.986[G] +0.593$$

(2) 液化率を与える①式のK値は炭種毎に相違する石炭固有の値であり, 太平洋炭及びバートルリバー炭平衡溶剤についてはNSQ Iによる評価を行い, 次のK値を得た。

ワンドアン炭平衡溶剤	K 0.593
太平洋炭循環溶剤	K 0.541
バートルリバー炭平衡溶剤	K 0.384

(3) 今後は上記石炭の他に更に炭化度が異なる石炭の溶剤を選定し, 石炭化度とK値の相関を検討し, NSQ Iをより広範囲の石炭で使用できる石炭液化溶剤の評価指標としたい。

<異種石炭溶剤相溶性>

1. 研究目的

NEDOL法遡青炭液化プロセスにおける溶剤種と液化用石炭種が相違した際のスラッジ生成有無についての評価および液化特性への影響を把握する。

2. 研究内容

ワンドアン炭平衡溶剤および太平洋炭溶剤とワンドアン炭, 太平洋炭, バートルリバー炭およびイリノイNo.6炭の組合せにより異種石炭溶剤相溶性試験を実施し,

(1) 浮遊残渣物と粒径の関係

(2) スラリー粘度

(3) 石炭液化特性

について検討した。

3. 研究成果

(1) 今回実施した溶剤種と石炭種の組合せ条件下においては, スラッジの生成は認められなかった。

(2) 特定の溶剤種と石炭種の組合せ条件下においては, 石炭の液化反応機構に起因する粘度の上昇により流動阻害が起こる可能性がある。

平成 2 年度 試験調査実施概要

1. NSQ I 構成因子に関する試験調査

(1) 試験調査方法

液化溶剤のキャラクタリゼーションを行い、併せてこの溶剤を用い石炭液化テストを実施して溶剤性状と液化特性の相関評価を行い、NSQ I を提案、評価する。

1) 液化溶剤の調製

イリノイNo.6 炭平衡溶剤のナローカット

2) 液化溶剤のキャラクタリゼーション

一般分析、機器分析、キャラクタリゼーション

3) 石炭液化テスト (ミニオートクレープ使用)

石炭液化テストおよび溶剤性状と液化特性の相関評価

(2) 原 料

石 炭 ----- ワンドアン炭, イリノイNo.6 炭, バトルリバー炭

溶 剤 ----- イリノイNo.6 炭平衡溶剤,

クレオソート油水素化溶剤及びクレオソート油未水素化溶剤

触 媒 ----- 合成硫化鉄触媒

(3) 液化テスト条件

スラリー濃度 ----- 40wt%

圧 力 ----- 170kg/cm²G H₂

温 度 ----- 450°C

反 応 時 間 ----- 60分

溶 剤	イリノイNo.6 炭 平 衡 溶 剤	同 左 分 留 成 分					クレオソート油 水素化溶剤	クレオソート油 未水素化溶剤
		全留分	1	2	3	4	5	全留分
石 炭								
イリノイNo.6 炭	○	50/50 75/25	○ ←○ ←○	○ ←○ ←○	○ ←○ ←○	○ ←○ ←○	○	○
ワンドアン 炭	○	-	-	-	-	-	○	○
バトルリバー炭	○	-	-	-	-	-	○	○

*1) 50/50 : 各留分/全留分 (wt/wt)
*2) 75/25 : 各留分/全留分 (wt/wt)

2. 異種石炭溶剤の相溶性に関する試験調査

(1) 試験調査方法

溶剤種と石炭種が相違する反応条件において、粘度上昇及び液化率の影響等について検討する。

1) 反応テスト (ミニオートクレープ使用)

溶剤種と石炭種の各種組合せにおける反応テスト

2) スラッジ生成量及び粘度測定

溶剤種と石炭種の各種組合せにおける粘度上昇の相関評価

3) 液化率の測定

溶剤種と石炭種の各種組合せにおける液化率の影響評価

(2) 原 料

1) 石 炭 ----- ワンドアン炭, イリノイNo.6 炭, バトルリバー炭

2) 溶 剤 ----- イリノイNo.6 炭平衡溶剤, イリノイNo.6 炭未平衡溶剤

3) 触 媒 ----- 合成硫化鉄触媒

(3) 反応テスト条件

スラリー濃度 ----- 40wt%

圧 力 ----- 170kg/cm²G

温度及び反応時間

温度 (°C) 時間 (分)	330	350	400	450
5	○	○	○	-
10	○	○	○	-
60	-	-	-	○

試験調査概要

スラリー予熱炉に関する試験調査

平成 2年 8月 8日

日本コールオイル(株)

N K K

(1) コーキング物発生量の
温度、時間による変化

スラリーの流れがよどむ状況で、予熱炉管壁付近のスラリー温度が470℃以上になるとコーキング反応が急激に進む

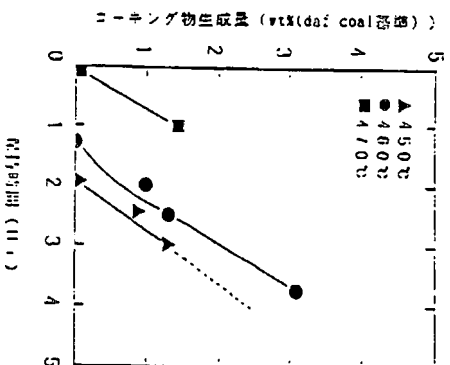


図1 コーキング物発生量と温度、
時間との関係

イリノイNo.6炭、40%スラリー

(3) 炭種の影響

スラリー中の石炭について、H/Cの低い石炭、即ち、芳香族炭素含有率が高く、芳香族環数の大きい石炭ほどコーキングしやすい

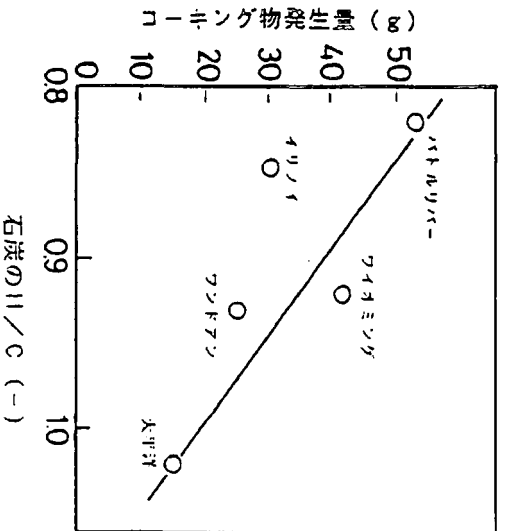
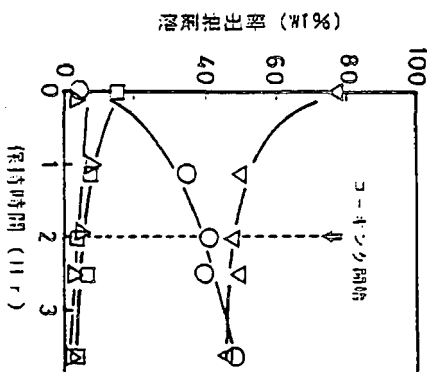


図3

コーキング発生に対する炭種の影響
40%スラリー、反応温度470℃、
保持時間2.25hr

(2) コーキング発生時の石炭
スラリーの状況

スラリー中のH/F不溶分が35～40%に達するとコーキングが始まり同時に管壁温度が上昇する



	key
IIS	▽
III-BS	□
BI-IIIIS	△
IIII	○

図2

コーキング試験時の石炭スラリーの
溶剤抽出率の保持時間による変化
反応温度460℃、イリノイ
No.6炭、40%スラリー

(4) 溶剤種の影響

アントラセン濃度などが増加して溶剤全体の水素供与性が減少すると重縮合が促進されコーキングしやすくなる

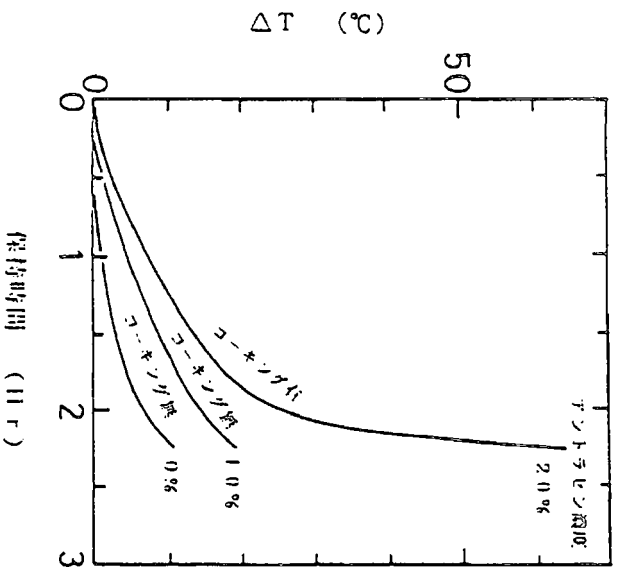


図4

コーキング発生に対する溶剤中の
アントラセン濃度の影響
イリノイNo.6炭、40%スラリー、
反応温度460℃
△T：管壁とスラリーとの温度差

平成2年度試験調査概要（案）

- (1) 窒素ガス雰囲気下でのコーキング試験
- (2) 予めコーキングしたテストピースを用いたコーキング試験
- (3) 水素ガス流通下でのコーキング試験
 - (3-1) コーキング発生に対する気相中の水素濃度の効果検討実験
 - (3-2) コーキング発生に対する圧力の効果検討実験
 - (3-3) コーキング発生に対する炭種の効果検討実験

試験調査概要

石炭スラリー性状に関する試験調査

平成2年8月8日

日本コールオイル（株）
三井造船（株）

1、平成元年度の成果

150t/d規模遷青炭液化パイロットプラントの石炭前処理設備に於ける石炭スラリー性の試験調査として、平成元年度はワンプラス炭を用いて、石炭スラリーの粘度変化及び固形粒子の沈降性に影響する因子について検討した。

[得られた主な結果]

1) スラリー-粘度試験

① ワンプラス炭-ワンプラス炭平衡溶剤の石炭スラリー-粘度は、温度が高くなると溶剤の粘度が低下するので、一般的には減少する。しかし石炭粒径が小さく(250mesh) またスラリー-粘度が高くなる(50wt%) と、逆に高温において(80～130℃) 粘度が増加するケースがあった。

② 石炭スラリー-粘度は攪拌時間の経過と共に増加し、長時間(192時間) 石炭スラリーを攪拌すると、その粘度は一定の割合で徐々に上昇し続ける。温度及びスラリー-粘度が高いほど、また石炭粒径が小さい程この増加割合が大きい。

③ 石炭スラリー-粘度は石炭粒径が小さい程、また石炭スラリー-粘度が高い程増加する。とくに温度、スラリー-粘度が高いときに石炭粒径を小さくする(250mesh) と急激な粘度上昇がみられる。

④ ワンプラス炭-水素化クレオソート油溶剤の石炭スラリー-粘度は平衡溶剤のそれに比較して大きい。スラリー-体積濃度と比粘度(スラリー-粘度/溶剤粘度) の関係で検討すると、初期の比粘度(攪拌時間10分) は大差ない。しかし、攪拌時間の経過と共に水素化クレオソート油のスラリー-粘度は大幅に増加し、両者の差は大きくなる。(水素化クレオソートの方が石炭との親和性が強いと考えられる。)

2) 固形粒子の沈降性試験

① ワンプラス炭-ワンプラス炭平衡溶剤スラリーに於ける固形粒子の沈降性は大きく、短時間(30min)の間に急激な沈降が起きる。

② 固形分(石炭+触媒)の沈降性は石炭の粒径が大きいほど、また石炭スラリー-温度が高い程大きい。灰分の沈降性は固形分のそれと類似の傾向を示すが、鉄分(主に触媒)については槽内の上下方向の濃度分布が30分間では変化がなく、触媒の沈降はほとんど起きてないと考えられる。

[パイロット運転に対する反映]

平成元年度の試験調査の結果、パイロットプラント運転に対する以下の知見を得た。

- 1) 150t/d規模瀝青炭液化パイロットプラントの石炭前処理設備の機器設計条件での石炭スラリー粘度はmax. 1000cpであり、ワンドアン炭スラリーに於いてそれ以下の粘度に保つにはスラリーの温度、濃度、石炭粒径、攪拌滞留時間等の各因子の管理が重要である。
一定濃度、温度の条件下でできるだけ低粘度の石炭スラリーとしたい場合は、石炭の粒径を大きくすることが有効であり、それにより石炭の粉碎動力の節約にもなるが、石炭粒子の沈降性に留意する必要がある、また液化反応への影響も考慮する必要がある。
- 2) スタートアップ時には平衡溶剤ではなく、水素化クレオソート油等のスタートアップ溶剤が使用されると考えられるが、それらはワンドアン炭との親和性が大きく、平衡溶剤に比べ石炭スラリー粘度の上昇が予想される。従ってワンドアン炭の高濃度スラリーの運転においては、スタートアップ初期では急速なスラリー濃度のアップを行わず石炭からの溶剤に入れ替るのを待つ運転方法の採用、あるいは石炭との親和性の小さいスタートアップ溶剤（faの小さい溶剤）の使用が必要である。
- 3) 緊急時に於いて石炭スラリーの石炭液化設備での受け入れができない（石炭スラリーの送出がウェイティングになる）場合、あるいは石炭前処理設備で緊急停止を必要とする場合等においてのワンドアン炭スラリーに関する運転管理上の条件（長期攪拌時間の影響、固形粒子の沈降性等）を把握した。

2、平成2年度の試験計画

1) 試験目的

①150t/d規模P、Pの石炭前処理設備に於けるイリノイ#6炭(リバーキング)の石炭スラリー性状の把握を目的として、イリノイ#6炭石炭スラリーの粘度変化及び固形粒子の沈降性に影響する因子について検討する。

②上記に加えて、ワンプアソ炭とイリノイ#6炭を組み合わせた溶剤種の影響の検討、及び同心二重円筒型回転粘度計を用いた剪断速度に対する剪断応力の測定により、標準条件に於ける石炭スラリーの流動特性についての検討を行う。

2) スラリー-粘度試験

①溶剤種の影響
イリノイ#6炭……イリノイ#6炭平衡溶剤、及び水素化クロソート油溶剤
ワンプアソ炭 ……イリノイ#6炭平衡溶剤
②石炭粒径の影響
100, 150, 200, 250 mesh……イリノイ#6炭
③スラリー-濃度の影響
40, 45, 50 wt%

④攪拌(保持)時間の影響
長期RUN: 10分~168時間, その他のRUN: 10分~30時間
⑤スラリー-温度の影響
30, 50, 80, 130℃

⑥補完試験(剪断応力の測定)

イリノイ#6炭……イリノイ#6炭平衡溶剤、ワンプアソ炭……ワンプアソ炭平衡溶剤

3) 固形粒子の沈降性試験

①石炭粒径の影響
150, 250 mesh……イリノイ#6炭
②スラリー-温度の影響
50, 130℃
③静置時間の影響
1~30分

4) 平成2年度試験調査の工程

	平成2年							平成3年		
	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
1、試験準備										
1) 原料の粒度調整, 分析			—							
2) 予備試験		—								
2、スラリー粘度試験			—	—	—	—	—	—		
3、固体粒子沈降性試験							—	—		
4、データ整理, まとめ								—	—	

平成2年度第1回瀝青炭液化部会資料

瀝青炭液化パイロットプラントによる研究

その他の試験調査

平成2年8月8日
日本コールドオイル株式会社

平成2年度研究内容

(石炭および石炭液化残渣のハンドリング等に関する調査研究)

I. 試験調査

1. 石炭液化残渣利用水素製造試験調査

- (1) 低石炭化度遡青炭 (海外炭) 液化残渣およびその熱分解残渣の水素製造原料としての特性、ハンドリング性の検討を実施する。
- (2) 低石炭化度遡青炭 (海外炭) 液化残渣の熱分解生成油の水素化処理および使用済触媒の性状分析を実施する。
- (3) 低石炭化度遡青炭 (海外炭) 液化残渣の熱分解生成油およびその水素化処理油の性状分析や評価試験を実施する。

2. 前処理試験調査

- (1) 原料中の鉄化合物除去技術試験調査
石炭5炭種および液化残渣一試料について磁気特性および回分式装置による繰り返し磁選データを取得する。
- (2) 石炭のキャラクタリゼーションと物理的脱灰性に関する試験調査
石炭5炭種について、①水中造粒法による分離性と基礎性状、に関するデータを取得する。
②石炭前処理の最適組合せについて総合的な検討を行う。
- (3) 二号炭のガス化技術試験調査
新たな1炭種の二号炭について、ガス化反応性と灰物性に関するデータを取得する。また、小型ガス化炉を用いたガス化データを取得する。

平成 2 年度 研究 内容

(石炭および石炭液化残渣のハンドリング等に関する調査研究)

3. 石炭輸送・保管試験調査

- (1) 新たな 2 炭種について海上輸送安定性チェックのための低温酸化に関する基礎データを取得する。
- (2) 新たな 1 炭種について輸送船ハッチを模した実験容器を用い、充填方法を変えて石炭自然発熱試験調査を実施するとともに、実寸ハッチでの計算機シミュレーションを実施する。
- (3) 新たな 2 炭種について低温酸化に関する基礎データを用い、貯蔵時の発熱シミュレーションを実施する。

4. 自然発火防止試験調査

- (1) 評価可能な最小規模の貯炭において、3 パイルのフィールドテストを行い、散布剤 B に対する実際の効果を試験する。
- (2) フィールドテストと既取得データに基づき、幅広い炭種についてフィールドテストの推測を行う。
- (3) フィールドテストに引き続き、局部冷却効果の検討を行う。
- (4) 自然発火防止および炭塵飛散防止に関する管理マニュアルの指針 (案) を作成する。

石炭液化残渣利用水素製造試験調査工程表

No	項目	平成2年度												備考
		7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月				
1	基礎試験 予備試験 製造試験													試験開始月相 100g 小型還元槽試験有り 95kg 還元槽試験有り
	コークー半炭分製法による 油分除去回収試験開始 (新日鐵)													
2	粒子物性・粉砕性 小型力入化反応性 大型力入化反応性 生成炭の高温物性													2 減炭還元槽月相 小型力入化新設 還元炭力入化有 (100kg/回)
	炭分製造のガス化試験開始 (新日鐵)													
3	水素化処理試験 油等分析・使用炭調整 報告書作成													
	炭分製造の評価・有効利用 (A) (住友金属鉱山)													
4	炭分製造・水素化処理油 の評価試験 液化性能評価試験 報告書作成													還元槽力入化有 (200ml) オートクラフ
	炭分製造の評価・有効利用 (B) (三菱重工業)													

石炭前処理試験調査工程表

	2年7月	8月	9月	10月	11月	12月	3年1月	2月	3月
1. 水素製造原料中の鉄化合物除去 技術試験調査	原料磁気特性の把握				高勾配磁選試験				
2. 石炭のキャラクタリゼーション と脱灰性に関する試験調査	水中造粒法による分離性と基礎 性状に関する試験				3段階処理による分離性と基礎 性状に関する試験				
3. 二号炭のガス化技術試験調査	ガス化反応性の検討		灰物性の検討		小型ガス化炉による試験				

石炭輸送・保管試験調査 工程表

	平成2年						平成3年		
	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(1) 海上輸送安全性チェックのための基礎データ取得									
(2) 実験容器による石炭自然発熱試験調査									
(3) 貯炭時の発熱シミュレーションの実施									

平成2年度 自然発火防止試験調査 工程表

No	実 施 項 目	1990年												1991年		
		6	7	8	9	10	11	12	1	2	3					
①	計画の立案 1)試験・解析内容の検討 2)管理基準 3)業務分担	↕↕	↕↕													
②	見積書作成	↕↕														
③	ラボスケールテスト（散布剤Bの選定・ 自然発火・濡れ性評価等）	↕				↕↕										
④	実パイルにおける昼夜のパイル内温度差の確認 1)千葉パルクターミナルとの打ち合わせ 2)試験準備・実施・まとめ		↕			↕↕										
⑤	フィールドテスト（小名浜） 1)石炭の手配・小名浜到着 2)機材の手配・準備 3)パイルの積み付け・散布剤Bの散布 4)フィールドテスト 5)局部冷却試験 6)後片づけ	↕↕	↕↕			↕↕				↕↕	↕↕					
⑥	管理マニュアルの指針の検討											↕				
⑦	データ解析											↕		↕		
⑧	成果報告書作成													↕↕	↕↕	

2 度新エネ石開第 264号
平成 2 年 1 月 1 3 日

殿

新エネルギー・産業技術総合開発機構

逕 青 炭 液 化 部 会

部会長 真田 雄三

平成 2 年度第 2 回逕青炭液化部会 開催の件

拝啓、時下ますますご清祥の段、お慶び申し上げます。

さて、掲題の件につきまして下記により開催致しますので、御多忙中とは存じ
ますが御出席下さいますようお願い申し上げます。

記

1. 日時 : 平成 2 年 1 2 月 1 0 日 (月) 1 3 : 3 0 ~ 1 6 : 2 5
2. 場所 : N E D O 3 0 F 3 6 0 会議室
3. 議題 : 平成 2 年度研究進捗報告
4. 連絡先 : 新エネルギー・産業技術総合開発機構 石炭技術開発室

☎ (0 3 - 9 8 7 - 9 4 4 7) 福山、白石

以 上

平成２年度第２回瀝青炭液化部会スケジュール

- | | | |
|--|--------------|---------------|
| 1. 挨拶 | | (13:30～13:35) |
| 2. 議題 | | |
| (1) 前回議事録確認 | 資料 2-2-1 | (13:35～13:40) |
| (2) パイロットプラント支援研究の進捗状況 | | |
| ① 1 t/d P S Uによる研究 | 資料 2-2-2 | (13:40～14:00) |
| (新日本製鐵, 三井石炭液化, 日本コールオイル) | | |
| ② 最適石炭精製技術の開発 (住友石炭鉱業) | 資料 2-2-3 | (14:00～14:20) |
| ③ 液化用炭の最適前処理技術の開発 | | |
| および留出油分布の改善 (住友金属工業) | | |
| ④ 溶剤水添触媒の研究 | 資料 2-2-5-(1) | (14:40～14:55) |
| (住友金属鉱山, 千代田化工建設) | | |
| | 資料 2-2-5-(2) | (14:55～15:10) |
| | －休憩－ | (15:10～15:25) |
| ⑤ 石炭液化条件の研究 (三井造船) | 資料 2-2-6 | (15:25～15:45) |
| (3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究 | | |
| ① 150 t/d P Pの進捗状況およびスラリー予熱炉に関する技術検討結果 | | |
| (日本コールオイル) | | |
| | 資料 2-2-7 | (15:45～16:20) |
| 3. 部会長まとめ | | (16:20～16:25) |

以 上

1. 日 時 平成2年8月8日 10:30 ~16:15

2. 場 所 尚友会館 NEDO分室 会議室

3. 出席者 (敬称略)

部会長 真田 (北大)

委 員 小郷 (大阪市大)、佐藤 (公資研)、柴田 (九工試)、西嶋 (化技研)、
伊藤 (北大)、諸岡 (九大)、吉田 (北開試)、
坂西 (九大、持田委員の代理)

NEDO 上田、福山、倉田、平野、桑原、白石

委託先 N C O L -----岡村、松本、和田、松尾、西林、

住 金 -----林、近田、平野

新 日 鐵 -----田淵、佐藤

三井石炭液化 -----久保、船木、杉山、野上、山際

住 友 石 炭 -----松尾、大高、平井

住 金 鉱 山 -----鈴木、金原、白石

千 代 田 -----横田

三 井 造 船 -----松尾、加藤、谷道、津久井、

NCOL 試験調査先 三 菱 重 工 -----春木、

N K K -----松原、横須賀、山口

(アンダーラインは発表者)

4. 挨拶

研究の概要、予算の状況についても説明があった。

5. 会議事内容

(1) 資料2-1-1 前回議事録確認

内容にコメントがある場合には、事務局(NEDO)に連絡することとした。

(2) パイロットプラント支援研究の進捗状況

①資料2-1-2 1t/dP S Uによる研究 (新日本製鐵、三井石炭液化、N C O L)

Q : 流出カルシウムの絶対量は。

A : ワンドアン炭中の灰分は約 10 %、灰分中の C a は約 10 % であるので石炭 1 t に対し、C a は約 10 k g となる。

Q : 液化反応塔の運転終了時の開放するまでの処置は。

A : 系内を油で洗浄し、系内の油を抜き出した後、開放している。

Q : 液化反応塔内壁の付着物の状況は。

A : 1 ~ 1.5 mm、主成分は C a である。

Q : 米国では液化油収率 70 % という報告もあるが、P S U では。

A : 各条件の組合せの試算結果では 60 % を超える結果も得られているが、実績はない。

②資料2-1-3 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 (住友金属工業)

Q : ワンドアン炭とバトルリバー炭の場合で粉碎粒度の影響が異なるのは。

A : 石炭の膨潤分解過程における粒子分割径が炭種によって異なるためと想定される。

Q : 粉碎による石炭の変化はないか。また膨潤過程の石炭粒子径の相違は確認できるか。

A : 粉碎後の石炭は全量実験に用いるので、石炭の変化の問題はない。また膨潤過程の粒子径の変化は顕微鏡観察からは見出せなかった。

Q : 段温度液化法ではどのように温度差をつけるのが良いと考えられるか。

A : 実験結果から前段が低温、後段が高温が有利なように思えるが、顕著な差はない。

Q : f a はどこまで下げるのが最適か。

A : リサイクル使用を考えると、f a の平衡値にそれ程大きな自由度はないと思われる。

③資料2-1-4 最適石炭精製技術の開発 (住友石炭鉱業)

Q : 石炭中の C a を前処理でどこまで取ることができるか。

A : C a の形態による。出来るだけ減らすのを目標にしている。

④資料2-1-5 液化用炭の最適前処理技術の開発 (住友金属工業)

Q : 前処理による有害成分除去効果を確認する方法はあるか。

A : 残渣中の有害成分濃度、形態等について分析を行い、効果を確認したい。

⑤資料2-1-6 (1) 溶剤水添触媒の研究 (住友金属鉱山)

Q : n-パラフィン分解触媒の再生品の平均細孔半径が大きくなっているが、ゼオライトの結晶構造が変化しているためか。

A : 表に示した平均細孔半径とはゼオライトの細孔ではなく、担体アルミナの持つ細孔である。また、XRDで観察する限り、ゼオライトの結晶構造が変化しているとは考えられない。

Q : ゼオライトの改良により予定通り強酸点を減少させたものが出来たようだが、同時に活性低下も心配される。なぜCaを選んだのか。他の方法は考えられなかったのか。

A : Caを選定したのは効果ありという特許を参考にしたためである。まず、そのトレースにより実際の溶剤で何が効くのか確認する必要がある。そのうえで次の改良点を探索していくつもりである。

資料2-1-6 (2) 溶剤水添触媒の研究 (千代田化工建設)

Q : KF-153Sと開発触媒の寿命の推定で、通油直後の反応温度の差があり過ぎるのでは無いか。両者の触媒活性からみると逆転していると思うが。

A : この触媒寿命の推定では、触媒活性の経時変化を直線近似で取り扱っているので触媒活性の安定する数100時間までの活性は考慮していない。厳密に表現すれば御指摘のように反応温度が逆転するはずである。

Q : 硫化剤の添加は触媒活性金属の硫化状態を保つということのみでなく、反応雰囲気中のH₂Sとしても効果があると思うが。

A : 硫化剤の添加と触媒活性の関連性については、詳細な検討は今後の課題である。

⑥資料2-1-7 石炭液化条件の研究 (三井造船)

Q : 脱灰すると、スラリー濃度を上げられるか。

A : 脱灰するとスラリー粘度が上がる。その意味では60%は難しい。

Q : スラリー濃度50%では問題はないか。

A : ワンドアン炭では問題ない。

(3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究

①資料2-1-8 150t/d P Pの進捗状況

Q : 水素源は。

A : 住友金属からCOGの供給を受け、PSAで分離する。

②資料2-1-9 (1) 液化溶剤性能の適性化に関する試験調査（三菱重工業）

Q：攪拌器に付着するかしないかを溶剤性能の評価に考慮しているか。

A：その点は考慮していない。今後の課題である。

Q：自己溶剤スラリーの粘度曲線のピークはどこにあるか。

A：粘度のピークは300～380℃にあり、この温度域では石炭によってはスラリー粘度上昇が懸念される。イリノイNo6炭でも自己溶剤の場合問題がないと思うので、今後この点を詰めてみたい。

③資料2-1-9 (2) スラリー予熱炉に関する試験調査（NKK）

Q：テストピースについたコークスは偏光顕微鏡でみたか。

A：見た。メソフェーズが出ている。

Q：スラリー予熱炉の温度は。

A：出口温度で420～430℃である。ここで長く滞留するとコーキングする可能性がある。

⑤資料2-1-9 (3) スラリー性状に関する試験調査（三井造船）

Q：濃度が高くなると粒子径影響が大きくなると思うが、粉碎後の粒子径に関して考慮しているか。

A：粒子径の違うものを混合して粒度分布を合わせている。

Q：触媒と石炭で沈降性の違いはないか。

A：ストークスの式から終末速度を出すと大差ない。

⑤資料2-1-9 (4) その他の試験調査（NCOL）

(4) 瀝青炭液化プラントに関するトピックス（NEDO）

DPイメージ、経済性、CO₂ 問題に関するトピックスを紹介した。

6. 部会長まとめ

以上

平成 2 年度第 2 回瀝青炭液化部会資料

1 t / d プロセスサポートユニット

(P S U) による研究

平成 2 年 1 2 月 1 0 日

新 日 本 製 鐵 株 式 會 社
三 井 石 炭 液 化 株 式 會 社
日 本 コ ー ル オ イ ル 株 式 會 社

I. 研究の進捗状況

1. 平成2年度実施内容

研究計画	本年度はP S Uの設備改修、研究計画の作成、運転研究、環境調査および技術調査を実施する。 1. P S U設備建設、点検補修 平成2年度分設備工事、高圧ガス保安検査、自主検査、第一種圧力容器の性能検査等の定期検査ならびに補修を実施する。 2. 運転研究計画の作成 3. 運転研究の実施 NEDOLプロセスの総合運転性を確認するため、イリノイNo. 6炭による50日×2Runの運転を実施し、解析を行った。 4. 環境調査の実施 プラントの運転に伴う周辺環境への影響調査を実施する。 5. 技術調査 プラント運転のための石炭液化に関する技術調査を実施する。
成果	1. P S U設備建設、点検補修 保安検査、定期自主検査のための機器開放、および各運転後に開放検査、補修を実施した。 2. 運転研究計画の作成 平成2年度研究実施詳細計画の検討、長期研究計画の検討、各種標準書の見直し整備を実施した。 3. 運転研究の実施 イリノイNo. 6炭を対象に50日のスラリー運転を実施した。また、平成1年度運転研究において発生した各種問題点の対策を実施し、その効果を確認した。 1) Run0201 液化反応条件が液化生成物収率に及ぼす影響のデータ取得 2) 平成1年度運転研究において発生した各種問題の対策を実施 ・減圧蒸留塔改修後の性能確認 ・液化残渣軟化点上昇対策 4. 環境調査の実施 イリノイNo. 6炭による運転時の排水、臭気、振動等についての調査を実施した。 5. 技術調査 プラント運転のための石炭液化に関する技術調査を実施した。 1) 石炭液化装置運転に係わる液化油蒸留分離技術等の調査 2) 溶剤水素化触媒の劣化についての調査 3) P S U来訪の海外技術者との技術交流 および各国の石炭液化研究状況の調査

II. 運転研究の概要

平成2年度は、イリノイNo.6炭による50日×2Runの運転を計画し実施中である。前回の瀝青炭液化部会では、ワンドアン炭による第4回目（Run0104）の運転研究の結果について報告した。今回は、すでに運転を終了したRun0201について報告する。

1. 運転目的

- 1) イリノイNo.6炭を用いた液化反応温度の影響調査
- 2) 炭種変更に伴う運転ノウハウの取得
- 3) 減圧蒸留塔改修後の性能試験調査

2. 運転条件

液化 反 応 工 程	原料石炭 液化触媒 反応温度 [°C] 反応圧力 [kg/cm ² G] 溶剤／石炭 触媒添加量 [wt%] 反応時間 [hr] G／L [Nℓ/kg] 循環ガス水素濃度 [vol%]	イリノイNo.6炭 合成硫化鉄 435, 450 170 1.5 3.0 1.0 700 85
溶 剤 水 素 化 工 程	触媒 硫化剤 反応温度 [°C] 反応圧力 [kg/cm ² G] G／L [Nℓ/kg] 循環ガス水素濃度 [vol%] 循環溶剤の f a	KF153S DMDS 250 ~ 355 100 500 97 0.55

3. 運転結果

1) 運転結果の概要

運転期間		H 2. 6. 11～8. 8
目的		・ 液化条件の影響調査 液化反応温度：435, 450℃ ・ 炭種変更に伴う運転ノウハウの取得 ・ 減圧蒸留塔改修後の性能試験調査
確認事項	液化反応条件の影響	液化反応工程の温度の影響を確認した。
	機器性能	減圧蒸留塔改修後の性能を確認した。
	運転技術	・ スラリー加熱器での差圧上昇の管理指標の確立 ・ 溶剤水素化反応塔の触媒劣化防止の管理指標の確立
懸案事項		・ スラリー加熱器での差圧上昇 ・ 突沸による減圧蒸留塔のデミスター閉塞 ・ 液化反応系油水分離ラインでの塩化アンモニウム析出による閉塞
対 策		・ スラリー加熱器の油洗浄およびバーニングの実施 ・ 減圧蒸留塔のデミスター洗浄の実施 ・ 油水分離ラインへの定期的な注水の実施

2) 収率に及ぼす反応温度の影響

液化反応温度を435、450℃と変更し、各反応温度で物質収支を取得した。
この結果から、以下のことが判った。(図1参照)

- ・ 液化油収率および生成ガス収率は温度の上昇とともに増加する。
 - ・ 残渣収率は温度の上昇とともに減少する。
 - ・ 435℃から450℃の範囲ではワンプ炭と同様の傾向が認められた。
- 。標準条件の450℃ではワンプ炭より液化油収率は低い。

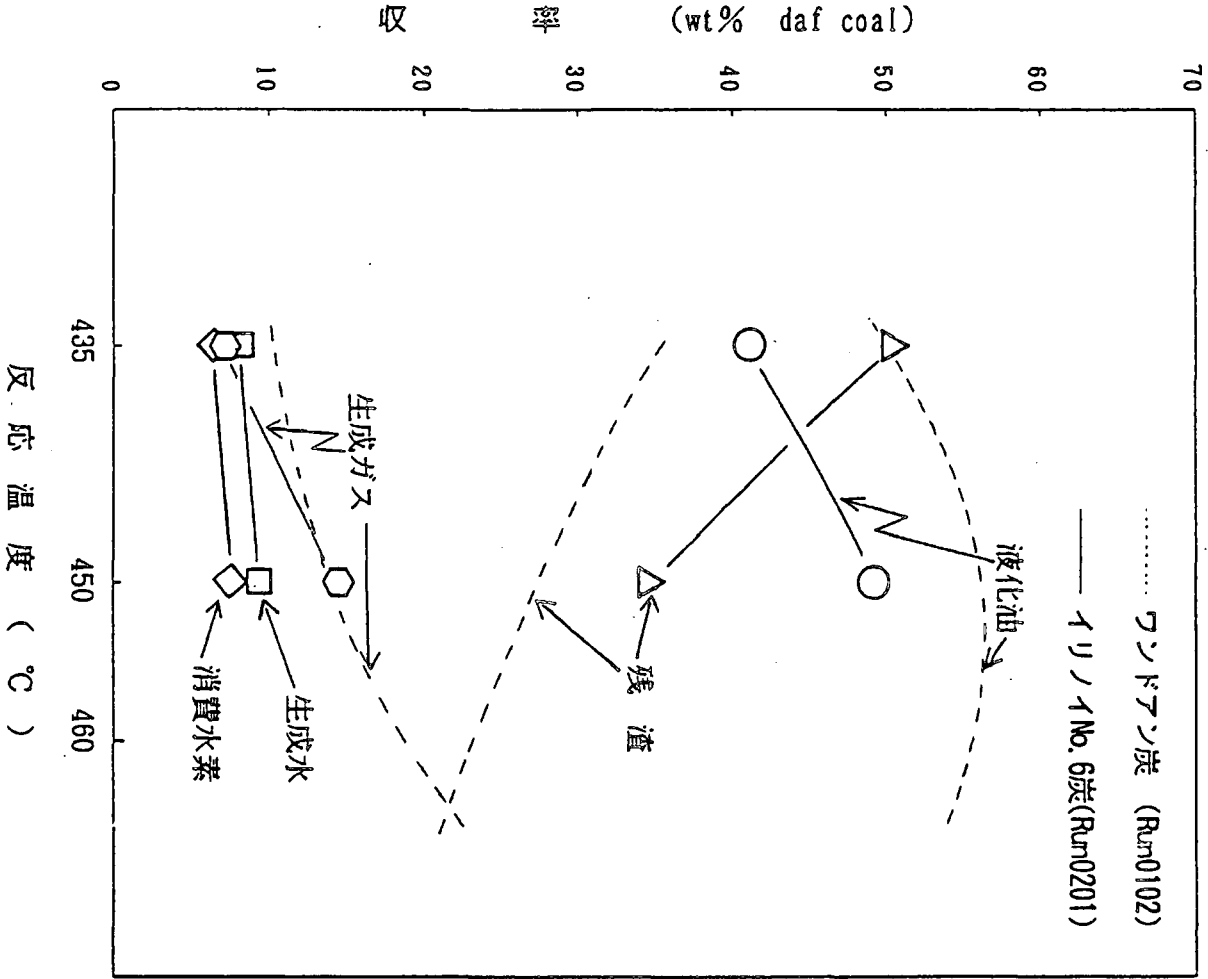


図-1 生成物収率に及ぼす液化反応温度の影響

石炭 170 kg/cm²G
反応圧力 170 kg/cm²G
触媒添加量 3 wt% dry coal

3) 液化反応塔内固形物抜き出しについて

イリノイNo. 6炭を用いた反応塔固形物の蓄積状況および反応温度による影響を調査した。

- ・ ワンドアン炭と同じ固形物抜き出し条件で実施した結果、抜き出し量はほぼ変わらなかったが固形物濃度は低くなった。

↓

固形物抜き出しの結果、ワンドアン炭と比較してイリノイNo. 6炭では固形物量が減少している事が、判明した。

- ・ 反応温度435, 450 °Cでは液化残渣中へのCa流出率がほぼ100%であり、抜き出し固形物へはCaがほとんど流出していなかった。(図-2)

↓

イリノイNo. 6炭では含有Ca量が少ないこともあり、反応温度435, 450 °Cでは固形物生成に対する温度の影響はほとんどなかった。

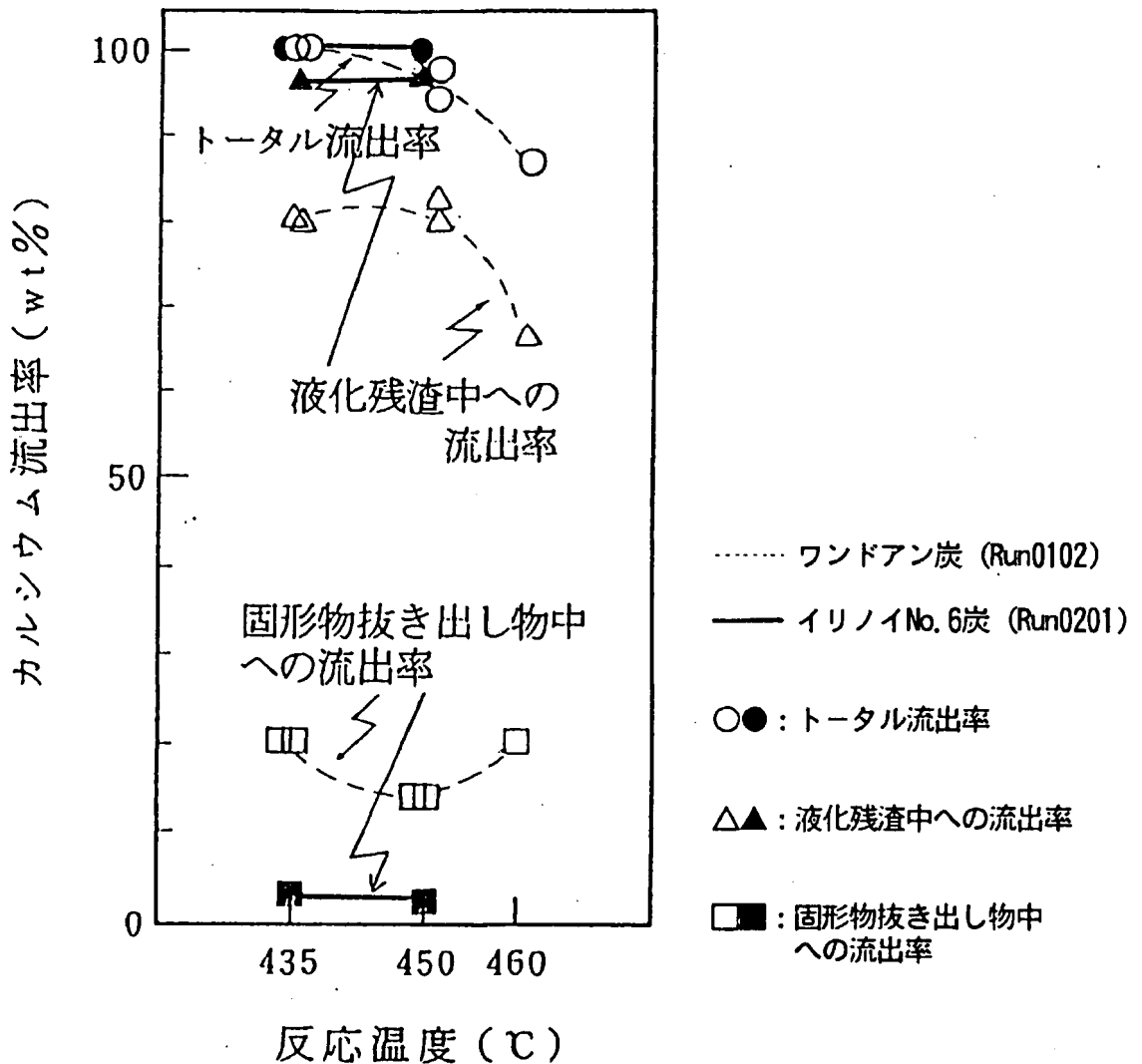


図-2 反応温度に対するカルシウム流出率

4) イリノイNo. 6炭性状に起因する問題点と今後の対応

イリノイ炭の性状の特徴	問題点	今後の対応
・石炭中の塩素が多い (表-1)	・塩化アンモニウムの生成、析出による油水分離槽廻り配管の閉塞	・当該配管への水の定期的な注入
・石炭の粘結性が高い。 ・石炭中の灰分が多い。 (表-1)	・石炭中の灰分を多く含むスラリーが沈降、滞留していたことによるスラリー加熱器差圧上昇の発生	・スラリー加熱器差圧管理基準の設定
	・固形物抜き出しによる系内圧変動により多量のスラリーが一気に流れたことによるスラリー加熱器閉塞の発生	・差圧上昇時に油洗浄、バーニングの実施
	・高灰分濃度による液化残渣の粘度上昇のため、高軟化点残渣の抜き出し不調 (図-3, 図-4)	目標軟化点を180℃から160℃へ変更

表-1 石炭の分析

項 目	分 析 値						
	固定炭素	灰分	C	H	N	Cl	FSI
ワンドアン炭	44.2%	9.9%	77.1%	6.42%	1.15%	350PPm	0
イリノイNo. 6炭	48.0%	12.2%	77.9%	5.65%	1.47%	920PPm	5/2

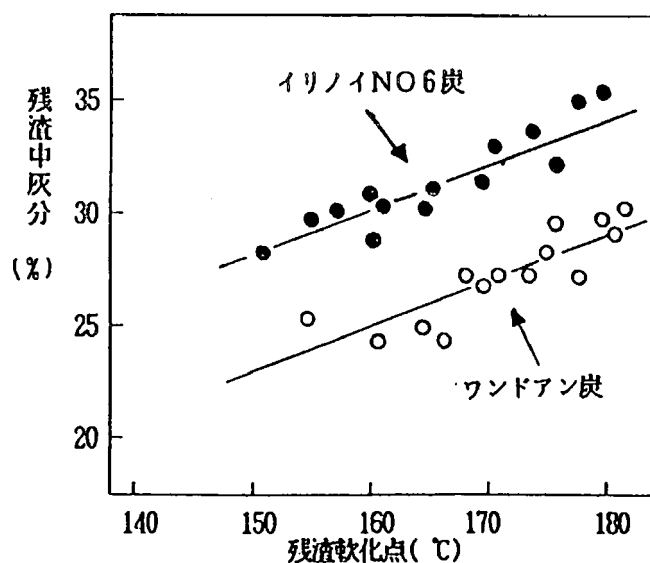


図-3 残渣軟化点と灰分

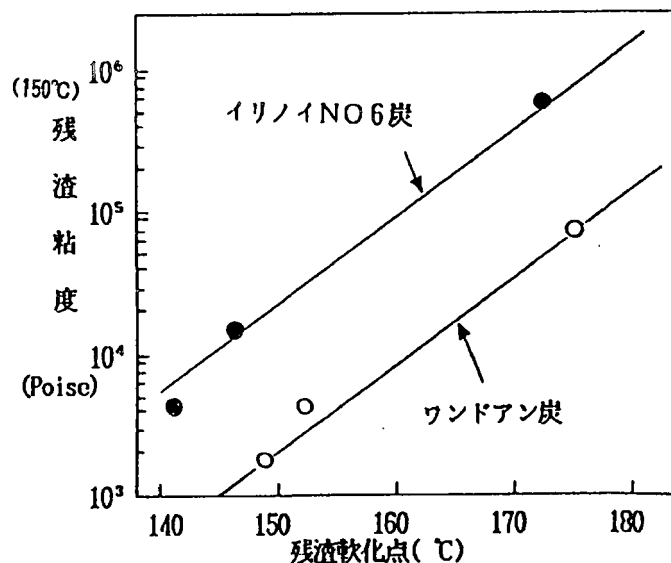


図-4 残渣軟化点と粘度

Ⅲ. 今後の運転研究

1. 運転研究計画

Run No.	原料	運転期間	運転目的
Run 0202	イリノイNo. 6炭 合成硫化鉄	石炭装入 運転期間 50日	炭種の差による影響調査 反応条件の影響調査 ・反応温度 460℃ ・反応圧力 150～190 kg/cm ² G ・触媒添加量 1～3 wt%
保全運転	水素化溶剤	18日	設備保全

2. 運転スケジュール

	H2. 4	5	6	7	8	9	10	11	12	H3. 1	2	3
石炭装入運転			○ — Run0201 — ○				○ — Run0202 — ○				○ — 保全運転 — ○	

平成2年度第2回瀝青炭液化部会資料

『最適石炭精製技術の開発』

平成2年12月10日

住友石炭鉱業株式会社

1. 平成2年度の研究内容

- (1) 「油添造粒」装置の運転
- (2) 造粒特性の把握

2. 平成2年度計画

	平成2年										平成3年		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12		1	2	3
(1) 「油添造粒」装置の運転													
(a) 装置改修													
(b) 試運転・運転													
(2) 造粒特性の把握													
(a) 油性状等の影響													
(b) 廃水性状の把握													
(c) 連続装置支援(ワット・エレベーター)													
(3) 報告書作成													

〓: 計画
 〓: 実績

3. 進捗状況

(1) 油添造粒装置の運転

平成1年度に建設した水中油添造粒装置の改良と追加工事を行い、その連続試運転を行ったので報告する。

(a) 装置改修工事

①改良装置及び内容

- ・高速ミキサー：モーター出力アップ
邪魔板の取り付け
内部テフロンコーティング
デイスパーザー取り付け
- ・造粒器：モーター出力アップ
邪魔板の取り付け
オーバーフロー出口の取り付け
洗浄水の追加
- ・造粒剤タンク：攪拌機取り付け

ヒーター取り付け

②追加装置

- ・スラリー加熱装置
- ・試薬タンク、送液ポンプ及び計量器
- ・洗浄スクリーン

(b) 試運転及び運転

太平洋炭と太平洋炭水添前循環溶剤を使用して全系のコンピュータ操作による自動運転と手動運転を行い、各装置の作動を確認した。

各装置の単独運転を行い、作動状況とポンプ流量の検査と実施した。この結果高速ミキサーのデイスパーザーの構造による攪拌不良と洗浄スクリーンの石炭目詰まりが確認され、改良を行った。

イリノイ炭とワンドアン炭水添循環溶剤を使用して液化特性試験試料を製造した。

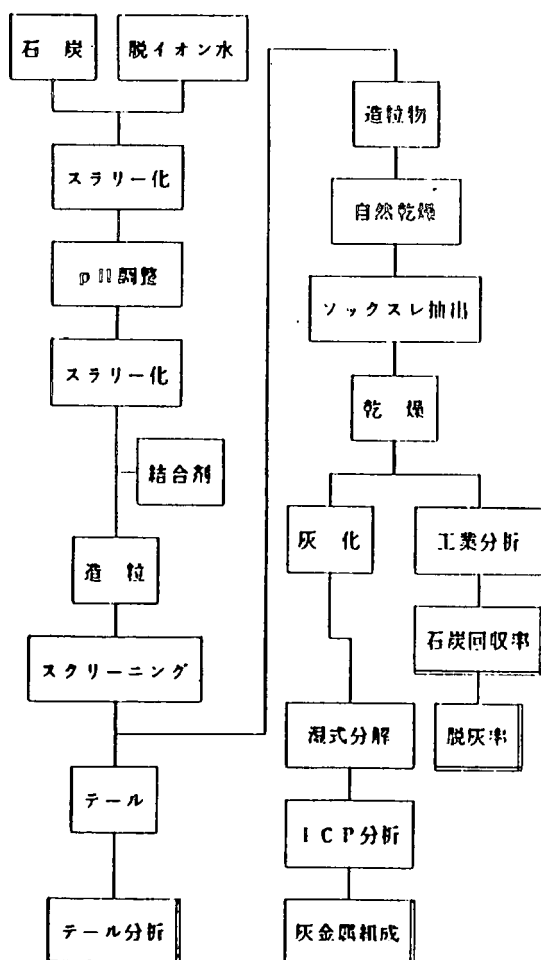
第1表 運転条件および結果

項目	試験範囲	Run-02	Run-04
スラリー濃度 (%)	@ 2.0	1.9.8	2.0.0
油添加率 (%)	2.0~4.0	2.9.1	3.8.8
造粒温度 (°C)	@ 5.0	5.0	5.0
高速機回転数 (rpm)	1.00.0~3.00.0	1.00.0	1.00.0
高速機攪拌時間 (min)	@ 8	8	8
造粒機回転数 (rpm)	5.00~1.00.0	1.00.0	1.00.0
造粒機攪拌時間 (min)	@ 3.0	3.0	3.0
pH	6.9~1.1	1.1.0	6.9
石炭平均粒径 (μ)		3.0.5	3.0.5
油回収率 (%)		9.6.8	8.1.9
石炭回収率 (%.daf)		9.8.9	9.9.9
脱炭回収率 (%.daf)		3.5.7	3.4.9
製品分析結果 (気乾A-3)		未脱油炭 : 脱油炭	未脱油炭 : 脱油炭
水分 (%)		4.7 : 4.9	4.9 : 6.1
油分 (%)		2.3.8	2.5.9
灰分 (%)		— : 7.0	— : 6.8
揮発分 (%)		— : 3.9.0	— : 3.9.0

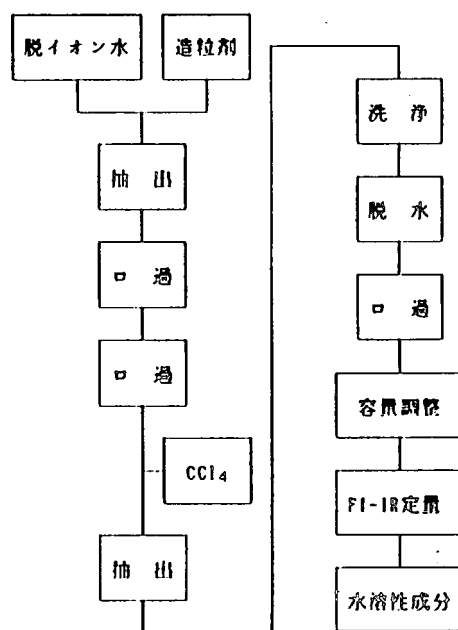
(2) 造粒特性の把握

第2表 試料炭の性状

	灰分	平均粒径(μ) (MEDIAN)
太平洋炭	14.5	52
ワイオミング炭	6.1	25
ワシントン炭	12.0	28
セレホン炭	4.6	33



第1-2図 実験及び分析フロー

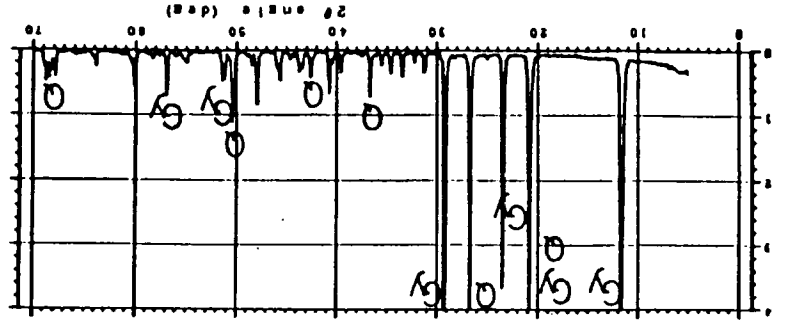


第1-1図 水溶性成分分析フロー

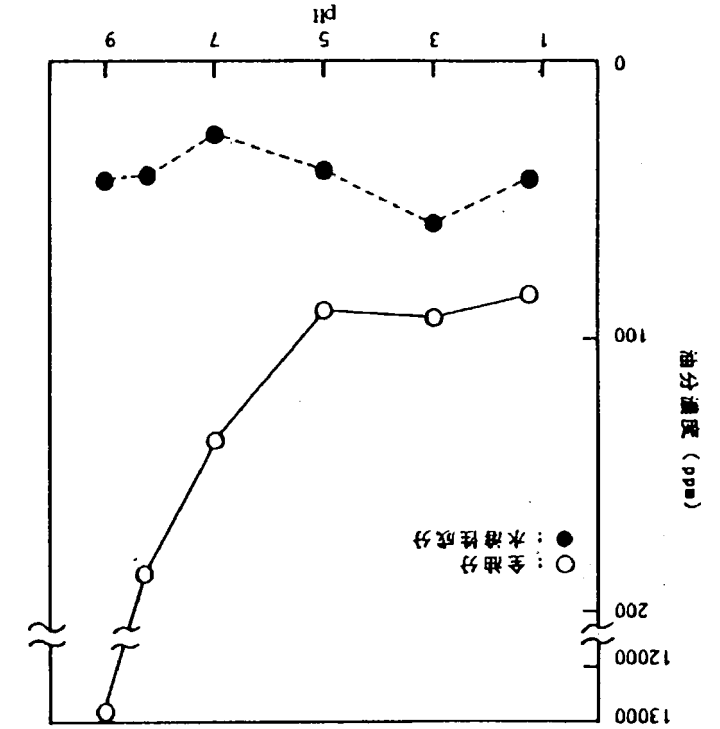
第3表 石炭液化油留分の水溶性成分(%)

油種類	太平洋炭 (T)	ワシントン炭 (W)	ワイオミング炭 (B)	ワシントン炭 (I)
RS	0.78	1.23		(○)
HRS	0.52	0.08		(○)
RN		0.38		(○)
LN		1.24		(○)
HvN		5.43		(○)
GO		2.45		(○)
HL0			○	
LO			3.09	
MO			1.05	

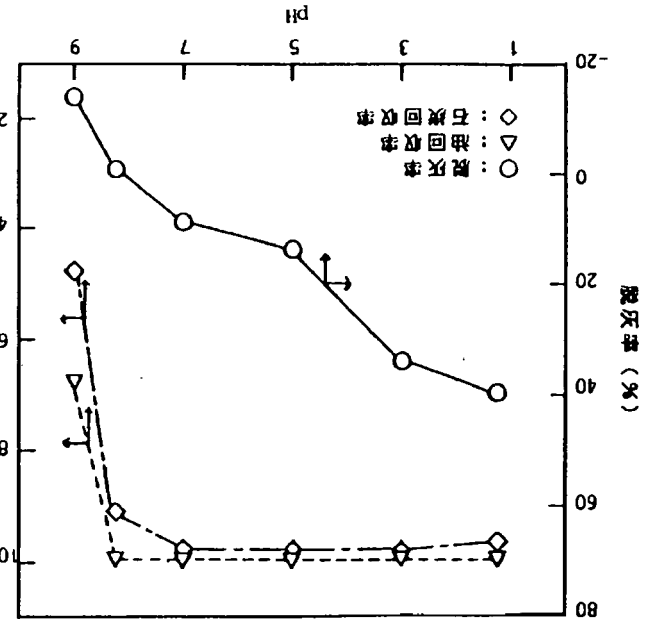
RS : 未水添循環溶剤 HRS : 水添循環溶剤
 RN : 水素化ナフサ LN : 軽質ナフサ
 HvN : 重質ナフサ GO : 常圧軽油
 HL0 : 水素化軽質油 LO : 軽質油
 MO : 中質油



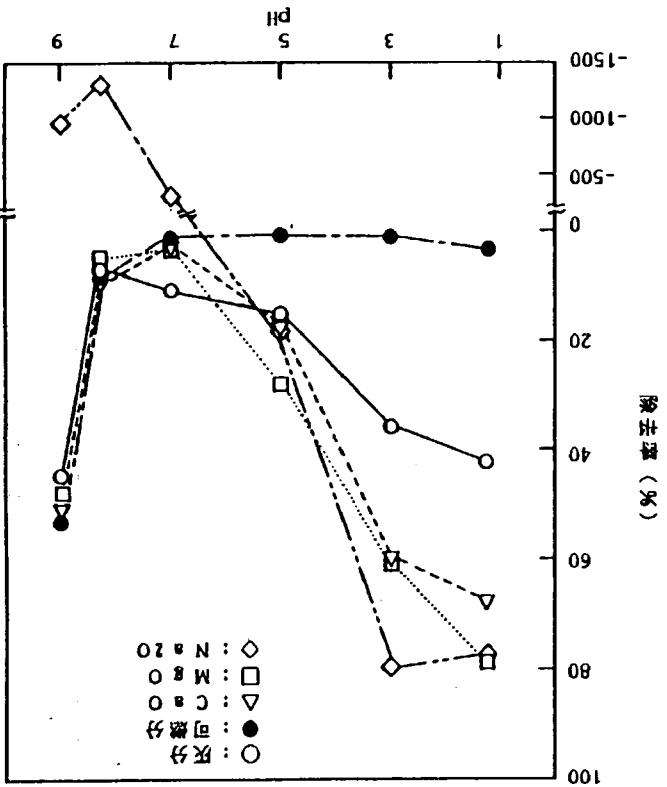
第 3 図 S-Li-OH と S-Li-OH 油分濃度の関係
条件：油添加率40%, X線-濃度20%, 処理温度50℃
(7-イオミソク炭/太平洋炭水素循環溶剤)
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度 μ 2.4



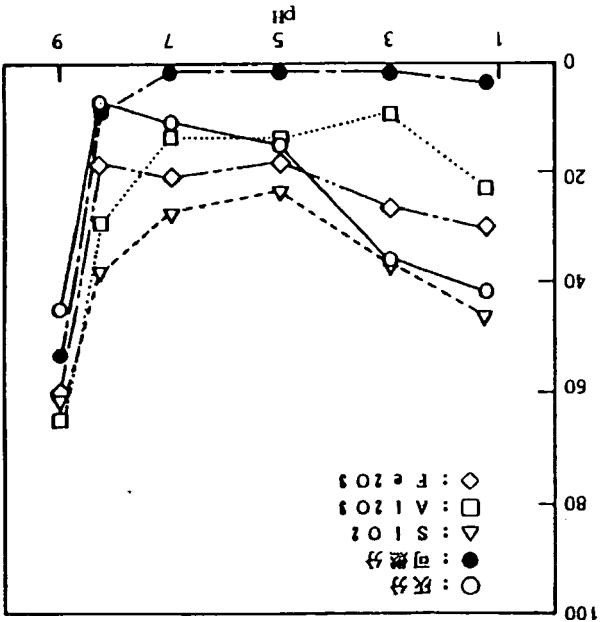
第 2 図 S-Li-OH と S-Li-OH 回収率及び油分濃度の関係
条件：油添加率40%, X線-濃度20%, 処理温度50℃
(7-イオミソク炭/太平洋炭水素循環溶剤)
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度 μ 2.4



第 1 図 S-Li-OH と S-Li-OH 回収率及び pH の関係
条件：油添加率40%, X線-濃度20%, 処理温度50℃
(7-イオミソク炭/太平洋炭水素循環溶剤)
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度 μ 2.4

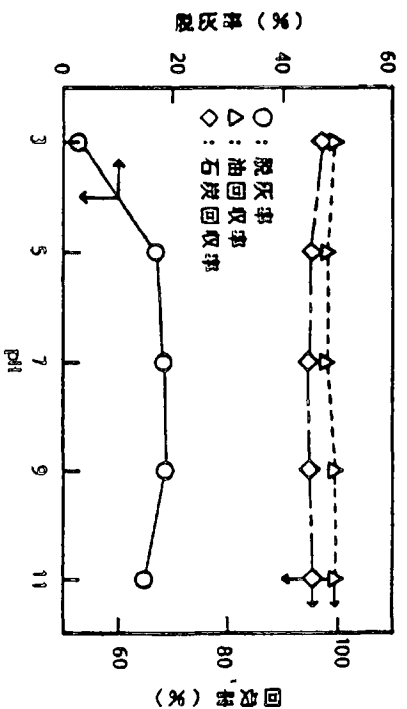


第 4 図 S-Li-OH と S-Li-OH 回収率及び pH の関係
条件：油添加率40%, X線-濃度20%, 処理温度50℃
(7-イオミソク炭/太平洋炭水素循環溶剤)
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度 μ 2.4

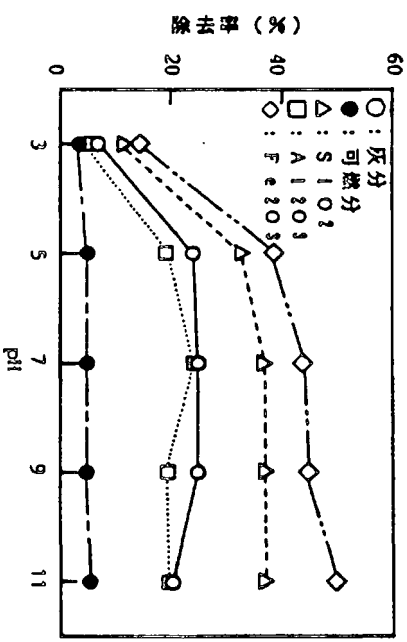


第 5 図 S-Li-OH と S-Li-OH 回収率及び pH の関係
条件：油添加率40%, X線-濃度20%, 処理温度50℃
(7-イオミソク炭/太平洋炭水素循環溶剤)
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度 μ 2.4

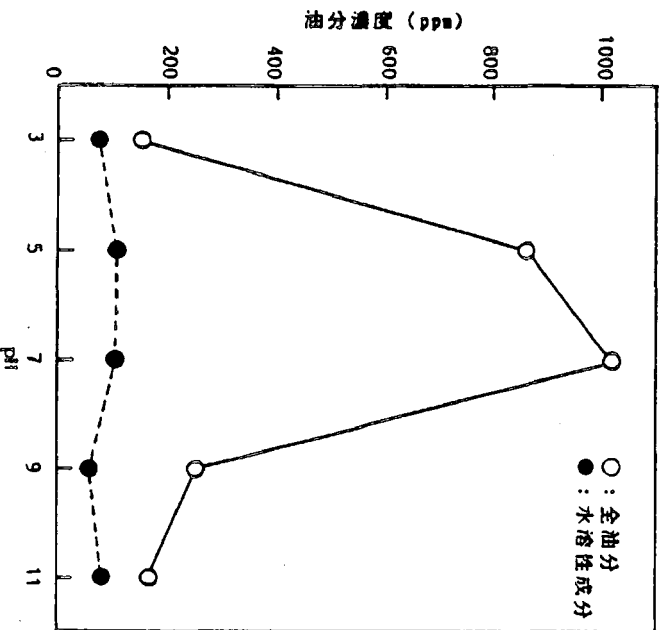
第 6 図 S-Li-OH と S-Li-OH 回収率及び pH の関係
条件：油添加率40%, X線-濃度20%, 処理温度50℃
(7-イオミソク炭/太平洋炭水素循環溶剤)
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度 μ 2.4



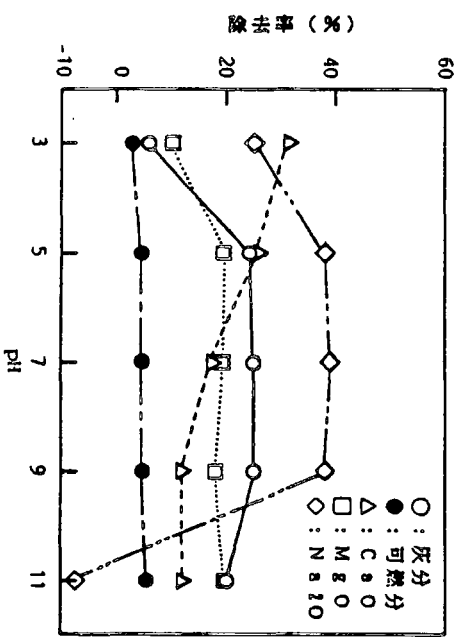
第 7 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(太平洋炭/太平洋炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, 33 γ -濃度20%, 処理温度50 $^{\circ}$ C
回転数1600rpm, 時間30min, 粘度 m. s. 52 μ



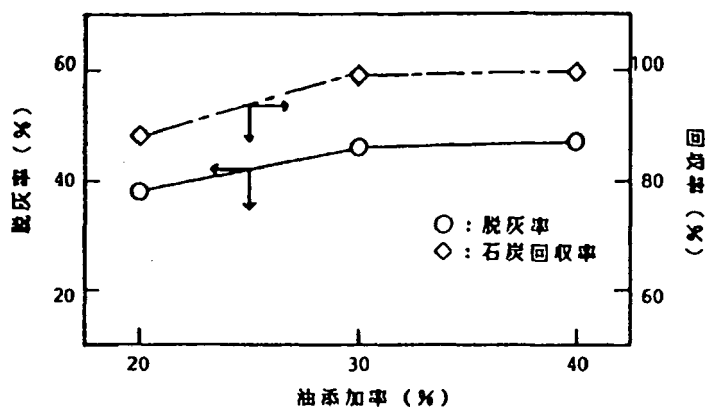
第 9 図 スラリー pH と除去率の関係
(太平洋炭/太平洋炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, 33 γ -濃度20%, 処理温度50 $^{\circ}$ C
回転数1600rpm, 時間30min, 粘度 m. s. 52 μ



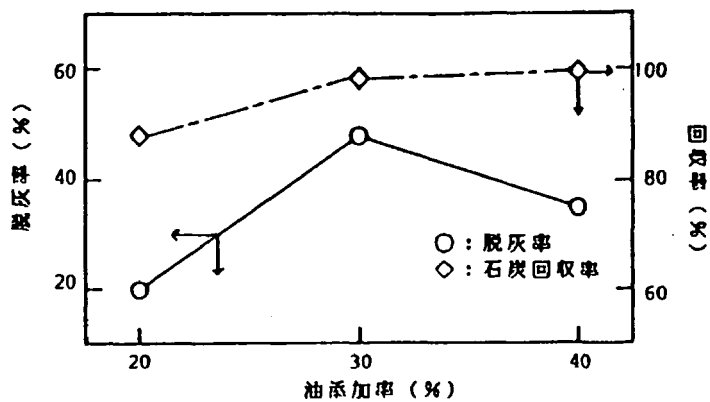
第 8 図 スラリー pH と油分濃度の関係
(太平洋炭/太平洋炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, 33 γ -濃度20%, 処理温度50 $^{\circ}$ C
回転数1600rpm, 時間30min, 粘度 m. s. 52 μ



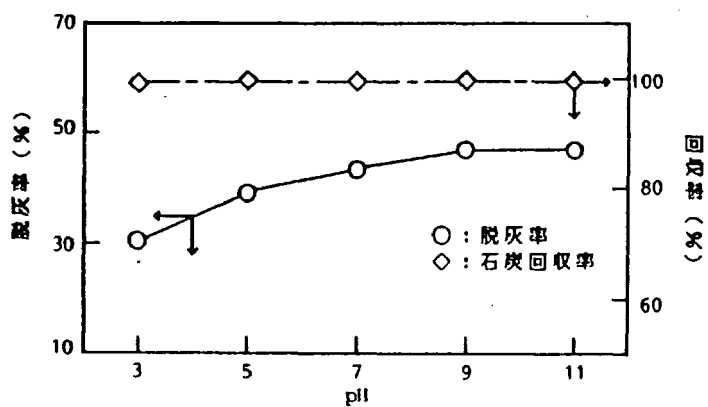
第 10 図 スラリー pH と除去率の関係
(太平洋炭/太平洋炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, 33 γ -濃度20%, 処理温度50 $^{\circ}$ C
回転数1600rpm, 時間30min, 粘度 m. s. 52 μ



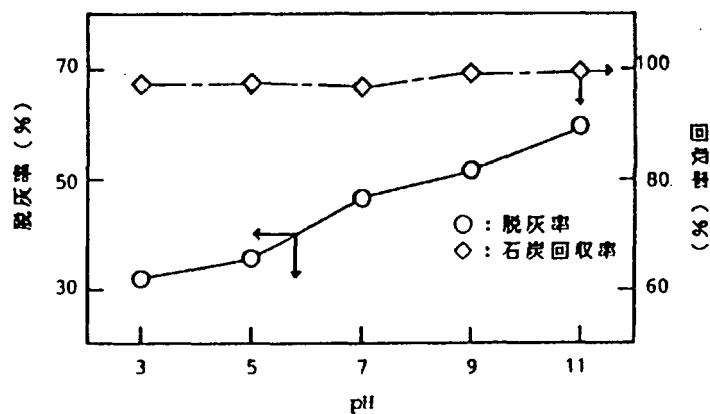
第 11 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(ワンドアン炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: NpH9.1, 濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 28 μ



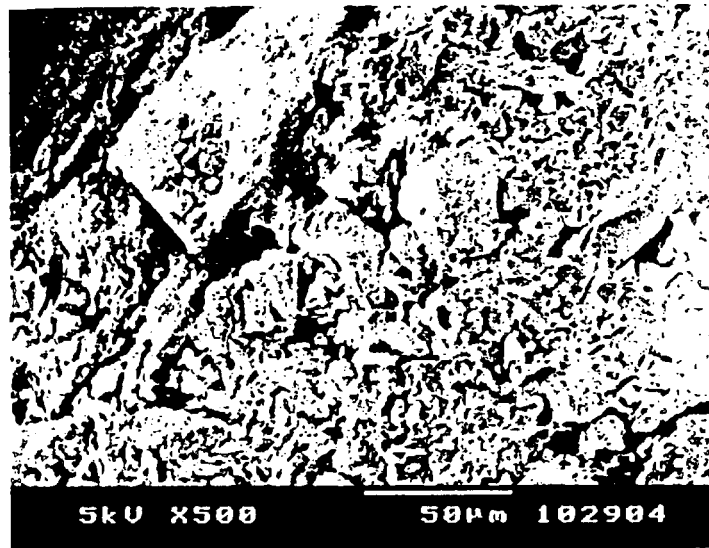
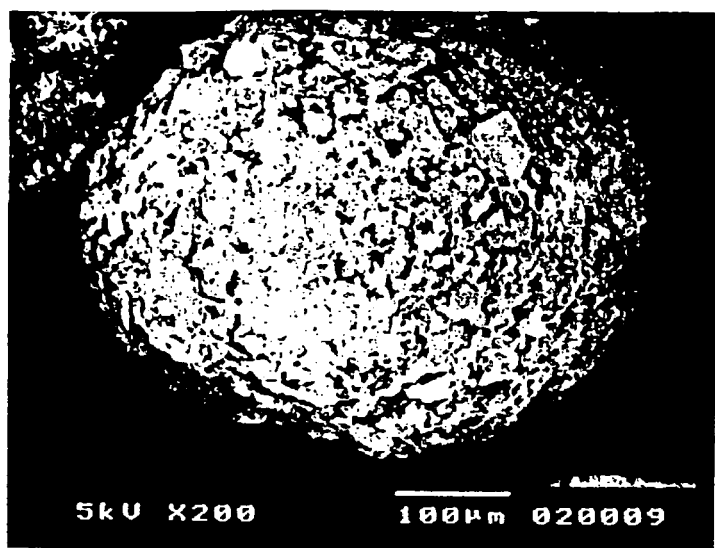
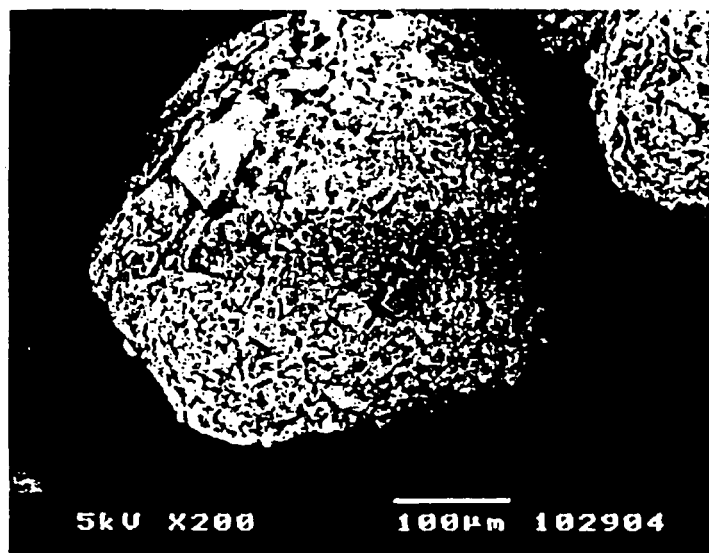
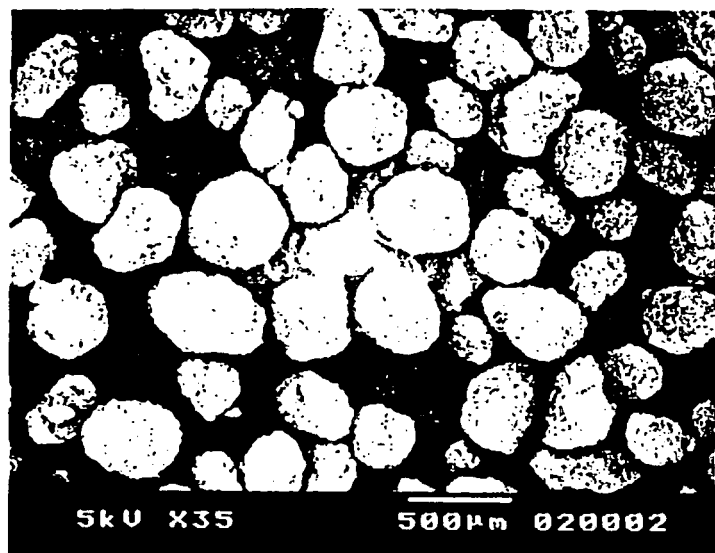
第 13 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(セレホン炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: NpH5.4, 濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 33 μ



第 12 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(ワンドアン炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, 濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 28 μ



第 14 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(セレホン炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, 濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 33 μ



造粒炭SEM写真（ワンプ炭）

平成2年度第2回瀝青炭液化部会資料

液化用炭の最適前処理技術の開発

および

留出油分布の改善に関する研究

平成2年12月10日

住友金属工業株式会社

1. NEDOLプロセスにおける留出油分布の改善に関する研究

(1) 研究目標

プロセスの最適化および性能の向上を図るため、NEDOLプロセスにおける液化留出油分布の改善に関する基礎的検討を行い、関連研究への基礎資料とする。

今年度は、対象炭種にイリノイNo.6炭（リバーキング）を用いた。

(2) 研究日程

表 1に示す。

(3) 研究進捗状況

① オートクレーブによる検討

擬似溶剤－合成硫化鉄触媒系において、反応温度、圧力、時間、触媒量の影響を調査した。（図 1～4） 得られた結果について反応条件と生成物収率との関係を重回帰分析し、従来のワンドアン炭、およびバトルリバー脱灰炭の結果と比較検討した。

（表 3～5）

これらの結果を整理すると以下の様になる。

- ・ 反応温度上昇の影響

水素消費量、ガスおよび液収率が増加し、残渣が減少する。

- ・ 反応圧力上昇の影響

水素消費量および液収率が増加し、残渣が減少する。

- ・ 反応時間延長の影響

反応温度上昇の場合と同様の傾向が認められる。

- ・ 触媒添加量増加の影響

水素消費量および液収率が増加し、残渣が減少する。

- ・ 炭種による相違

イリノイNo.6炭は、従来の2炭種に比べてガス収率が少なく、残渣が多い。また、NEDOL標準条件下における液収率はワンドアン炭と同程度と推算された。

② 小型連続装置による検討

擬似溶剤－合成硫化鉄触媒系において反応時間の影響を調査し、ワンドアン炭の結果と比較検討した。

その結果、水収率および残渣量に若干差が認められるものの、全般的にはイリノイNo.6炭とワンドアン炭は同様の液化挙動を示すと考えられた。

表 1 平成 2 年度 研究日程

(NEDOL プロセスにおける留出油分布の改善に関する研究)

H2年4月	5	6	7	8	9	10	11	12	H3年1月	2	3
				オートクレーブによる検討							
				小型連続装置による検討							

表 2 平成 2 年度 研究日程

(液化用炭の最適前処理技術の開発)

H2年4月	5	6	7	8	9	10	11	12	H3年1月	2	3
				液化油による精製石炭の液化特性の把握							
循環溶剤性状 (n-パラフィン) に及ぼす混合炭効果の把握											
混合炭による助触媒硫黄削減策の検討											
				混合炭による適用炭種拡大に関する基礎検討							

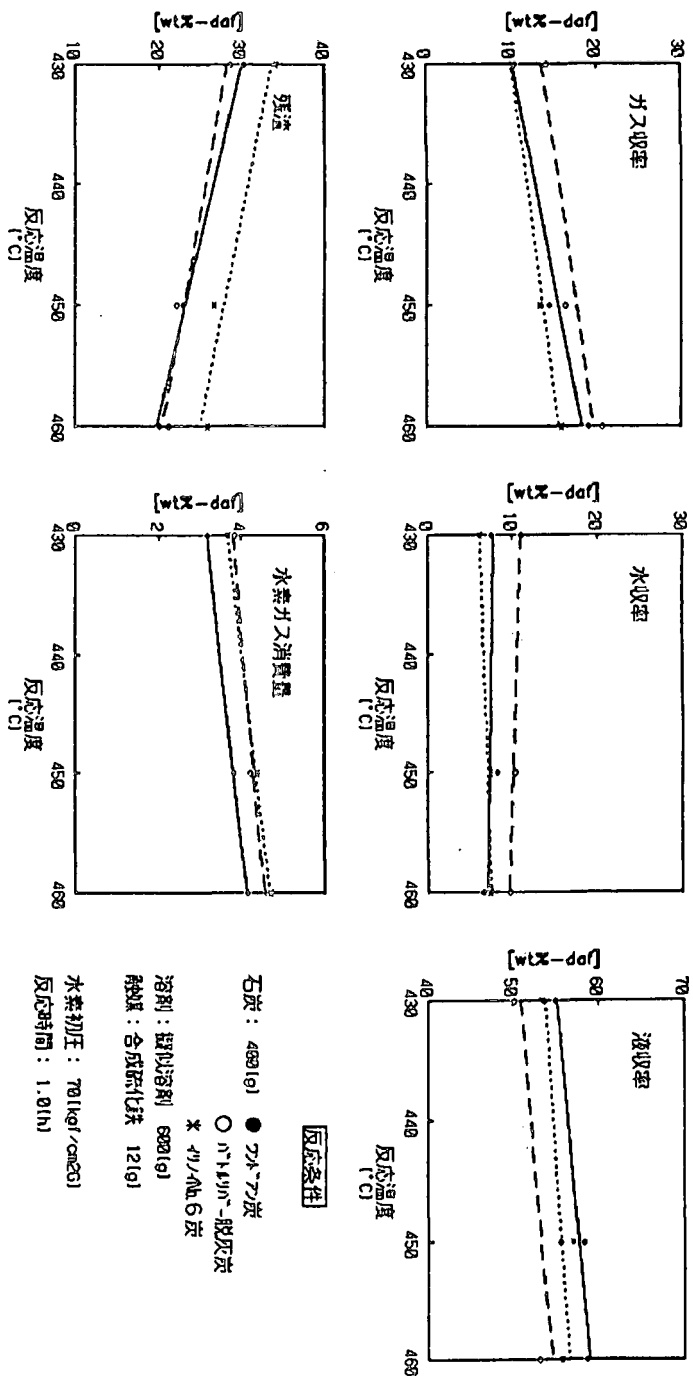


図 1 反応温度の影響 (オートクレーブ実験)

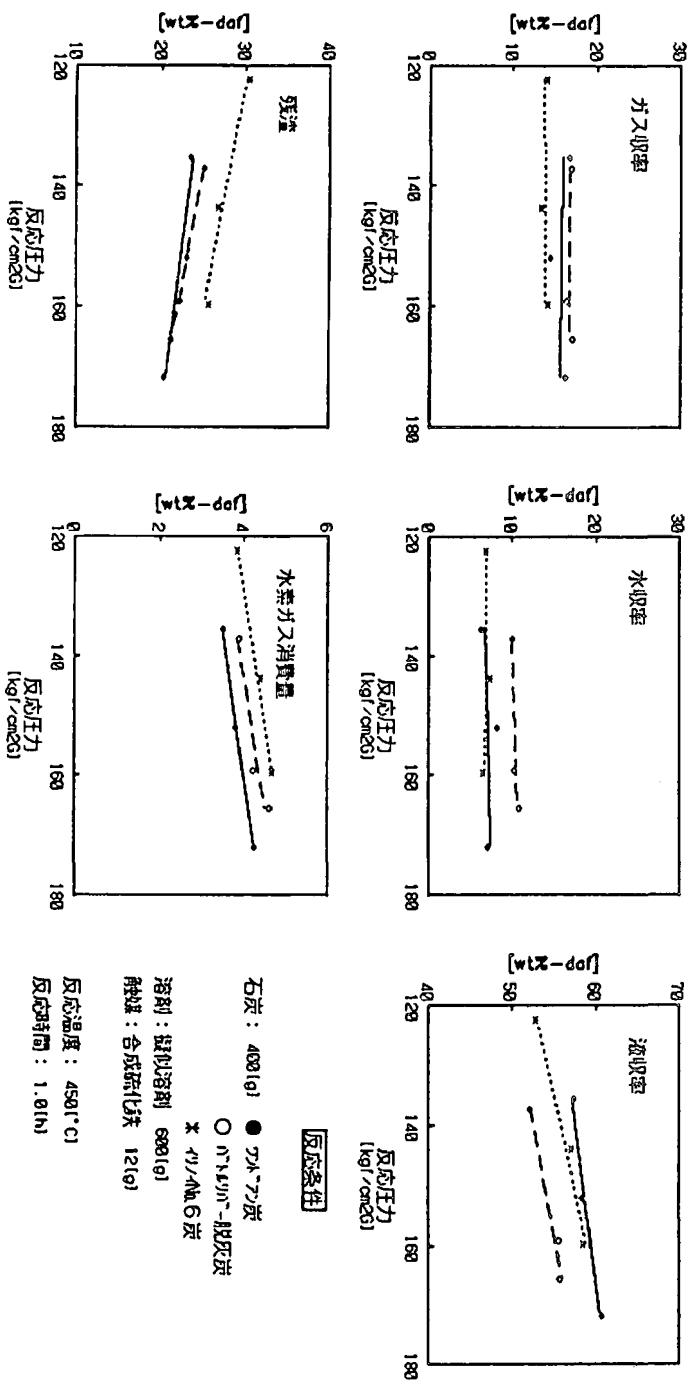


図 2 反応圧力の影響 (オートクレーブ実験)

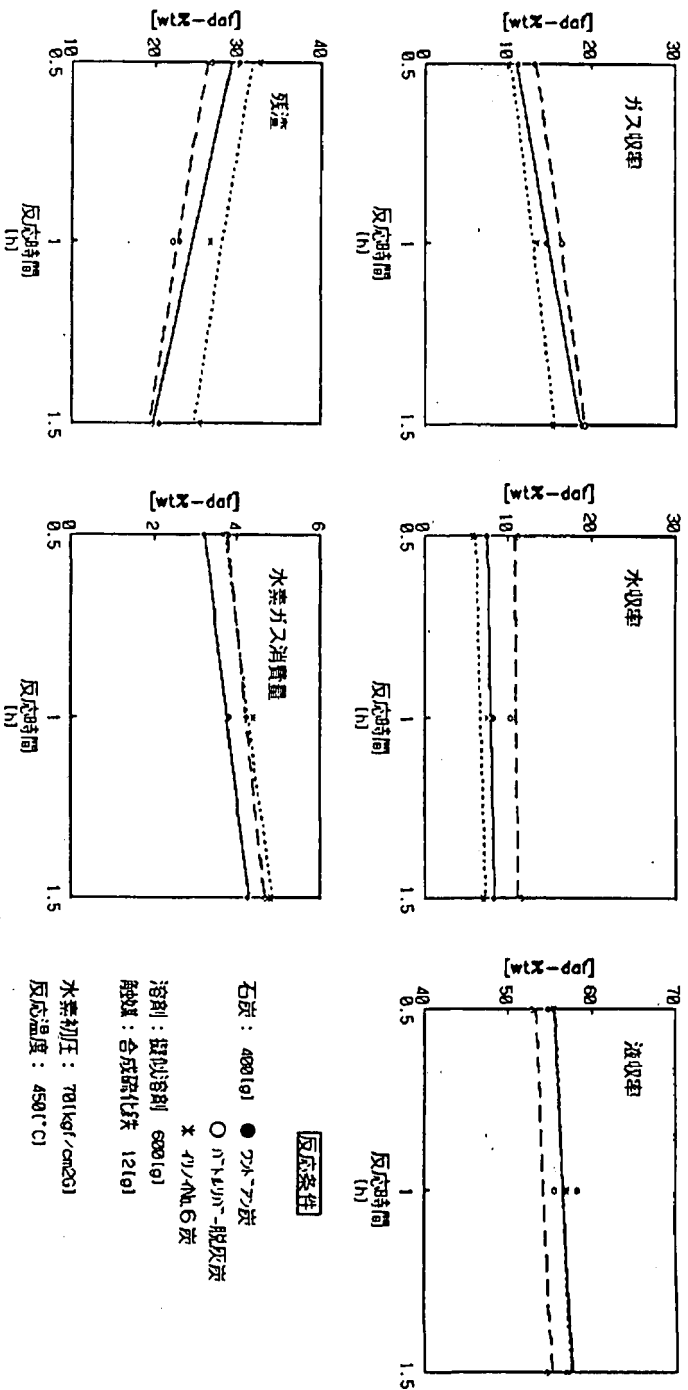


図 3 反応時間の影響 (オートクレーブ実験)

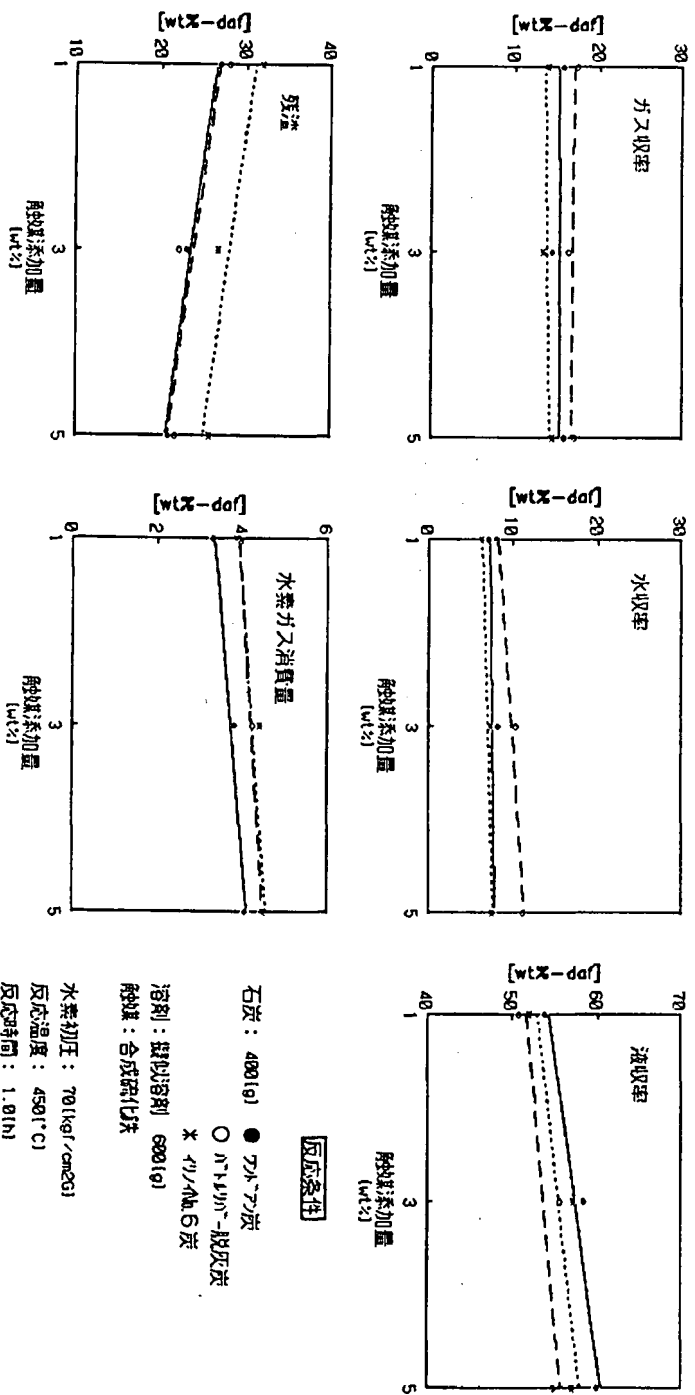


図 4 触媒添加量の影響 (オートクレーブ実験)

2. 液化用炭の最適前処理技術の開発

(1) 研究目標

前処理炭、混合炭等の液化特性を評価することによって、液化用炭の前処理に関する技術開発を効率的に推進し、瀝青炭液化プロセスの経済性向上に役立てる。

(2) 研究日程

表 2に示す。

(3) 研究進捗状況

① 液化油による精製石炭の液化特性の把握

液化油による精製石炭の検討用基礎データとして、供試原炭（イリノイNo.6炭；リバーキング）の液化特性を調査した。

② 循環溶剤性状（n-パラフィン）に及ぼす混合炭効果の把握

循環溶剤中のn-パラフィンの蓄積に着目して、オートクレープリサイクル実験を行った。石炭としては、循環溶剤中にn-パラフィンの蓄積傾向が認められているワンドアン炭と、相対的に蓄積傾向が認められていないイリノイNo.6炭（リバーキング）との混合炭を用いた。

現在は、得られた生成物について分析中である。

③ 混合炭による助触媒硫黄削減策の検討

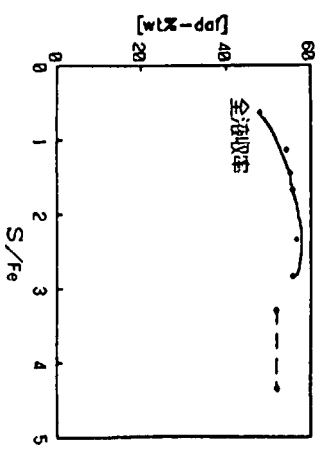
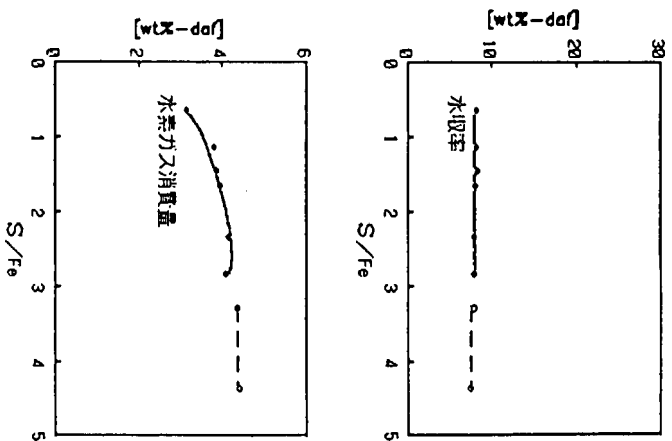
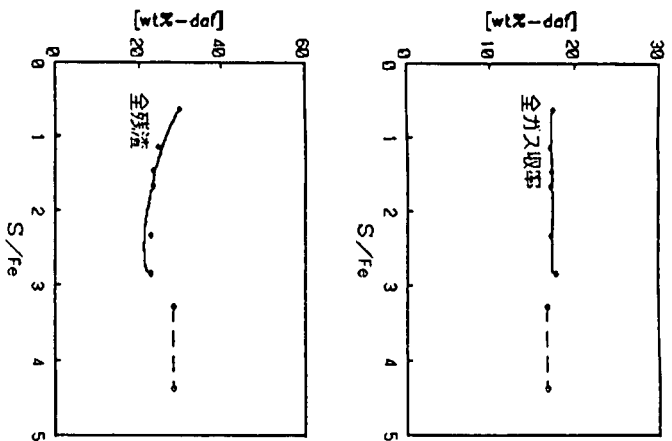
相対的に硫黄含有量の多いイリノイNo.6炭（リバーキング）と、硫黄含有量の少ないワンドアン炭を用いて、助触媒として添加する硫黄の量と液収率との関係を調査した。（図 5～6）

その結果、添加硫黄および石炭中の硫黄を含む系内の全硫黄と鉄との原子数比（S/Fe）が2以下の場合、S/Feの増大に伴って液収率が増加するため、系内の全硫黄が助触媒効果を示すと考えられた。

現在は、石炭中の硫黄の形態、および鉄の量と液収率の関係について調査中である。

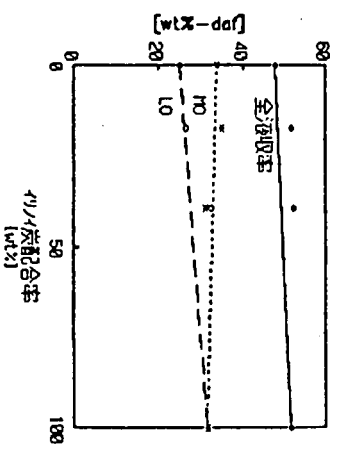
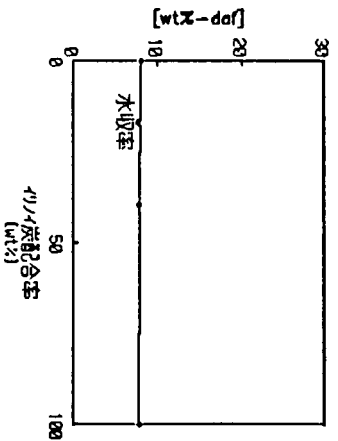
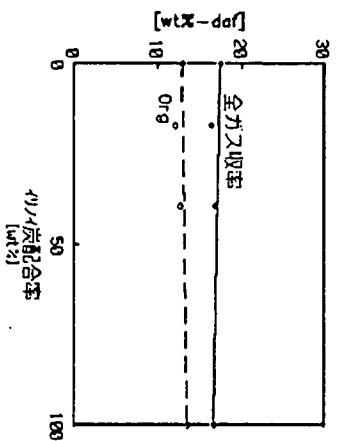
④ 混合炭による適用炭種拡大に関する基礎検討

混合用原炭を入手し、試料調製および性状分析を実施中である。



反応条件

石炭：400[g] (● フォーフ炭、○ 41/4炭)
 溶剤：類似溶剤 600[g]
 触媒：CGS 12[g]
 オートクレーブ容積：5[l]
 水素初圧：70[kgf/cm²G]
 反応温度：450[°C]
 保持時間：1.0[h]



反応条件

石炭：400[g] (基準炭= フォーフ炭)
 溶剤：類似溶剤 600[g]
 触媒：CGS 12[g]
 硫黄：8[g]
 オートクレーブ容積：5[l]
 水素初圧：70[kgf/cm²G]
 反応温度：450[°C]
 保持時間：1.0[h]

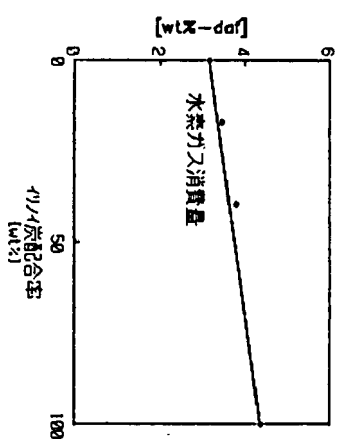
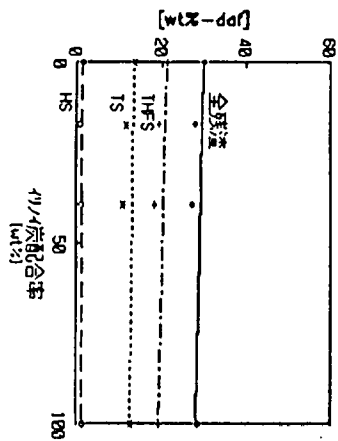


図 5 系内全硫黄の影響

図 6

硫黄高含有炭の配合効果

資料 2-2-5-(1)

平成2年度第2回瀝青炭液化部会資料

平成2年12月10日(月)

住友金属鉱山株式会社

平成2年度研究内容の詳細

テーマ名 (溶剤水添触媒の研究)

計 画	水素化触媒については触媒の改良と改良触媒の工業適用性評価を行う。 また、n-パラフィン分解触媒は触媒の改良と軽度水素化前処理の検討を行う。
研究課題	1) イリノイ炭溶剤水素化触媒の改良・開発 イ) 平成元年度試作触媒の初期活性テストを実施する。 ロ) イリノイ炭溶剤水素化触媒の改良・開発を行う。細孔構造を中心に検討する。 2) n-パラフィン分解触媒の改良 イ) 平成元年度に酸性点・酸強度のマイルド化を行った高シリカゼオライトを用いて触媒を試作する。

1. イリノイ炭循環溶剤水素化触媒の改良

標準触媒 (KF-153S) よりも水素化活性が高く、かつ性能の安定性の良い触媒の開発研究を昭和61年度より継続している。

昭和62年度において調製されたCH-62-03はイリノイ炭循環溶剤に対して優れた高活性安定性のあることがわかっている。本触媒の性状は、KF-153Sとはシリカを含まない点、そして平均細孔径が大きい点で異なっている。長期安定の原因を調べるためには、安定性に対する触媒物理性状、活性金属担持量及び、担体金属量の影響を調べておくことが肝要である。

本研究によって、広い炭種を対象とした長寿命の触媒開発が可能となることが期待される。

本年度では、平成元年度で調製した種々の触媒に加えて、新たに触媒調製を行い、これらの触媒の初期活性テストを行った。これにより、千代田化工建設での長期テストに備えるべく触媒活性スクリーニングデータとしたので報告する。

表1 活性評価のための触媒の一覧

触媒番号	触 媒 組 成		触 媒 物 性		
	活性金属 / wt-%	担体構成	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均孔径 (Å)
KF-153S	NiO-MoO ₃ / 3-15	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	266	0.52	39
CH-62-03	NiO-MoO ₃ / 3-15	Al ₂ O ₃	193	0.59	72
CH-01-01	NiO-MoO ₃ / 7-20	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	206	0.41	46
CH-01-02	NiO-MoO ₃ / 7-20	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	165	0.40	56
CH-01-03	NiO-MoO ₃ / 3-15	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	299	0.58	43
CH-01-04	NiO-MoO ₃ / 3-15	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	201	0.56	57
CH-01-05	NiO-MoO ₃ / 4-20	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	273	0.52	44
CH-01-06	NiO-MoO ₃ / 4-20	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	184	0.51	60
CH-02-01	NiO-MoO ₃ / 3-15	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	170	0.51	65
CH-02-02	NiO-MoO ₃ / 3-15	Al ₂ O ₃	144	0.60	103

CH-01;平成元年度調製の触媒, CH-02;平成2年度調製の触媒
触媒物性;窒素吸着による測定値を示した。

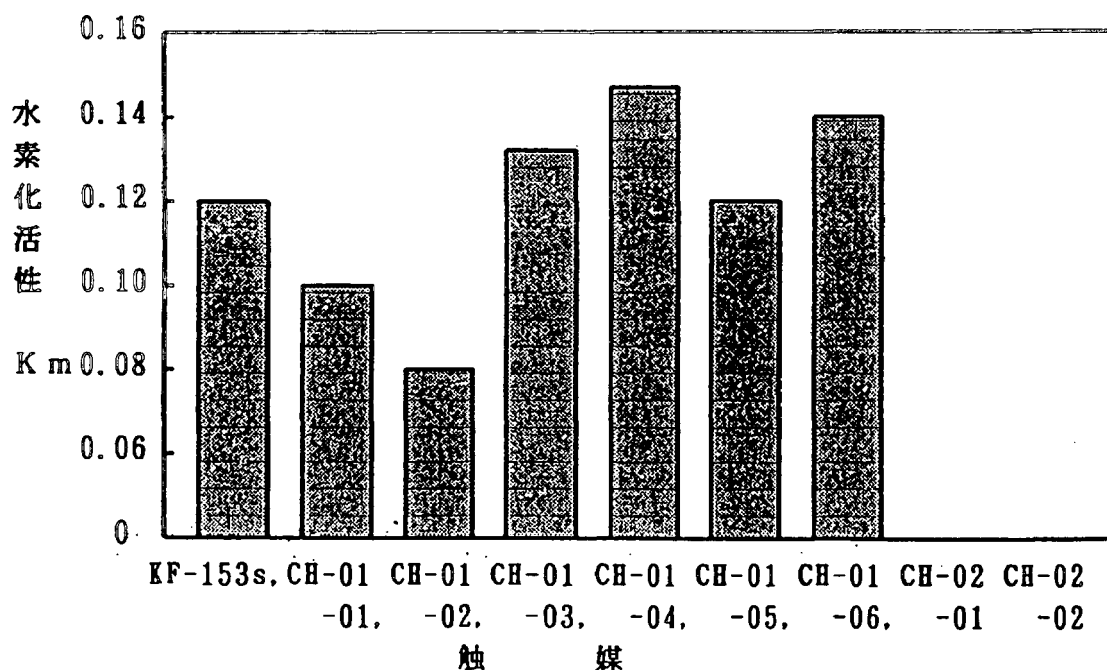


図1 各触媒のイリノイ炭循環溶剤の水素化活性
K m ; 一次反応としたときの反応速度定数

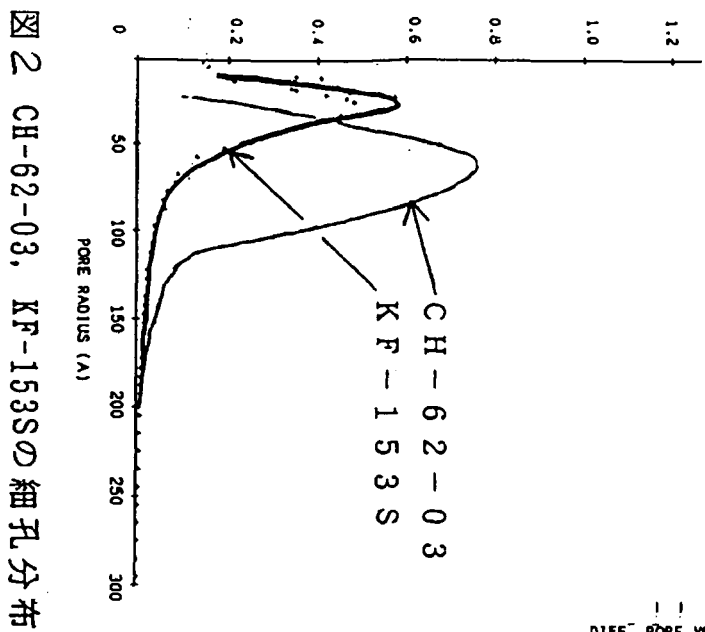


図 2 CH-62-03, KF-153S の細孔分布

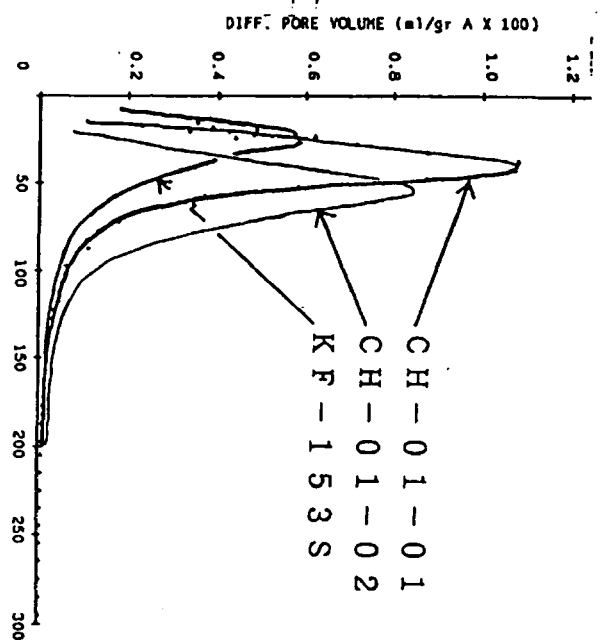


図 3 CH-01-01, CH-01-02 の細孔分布

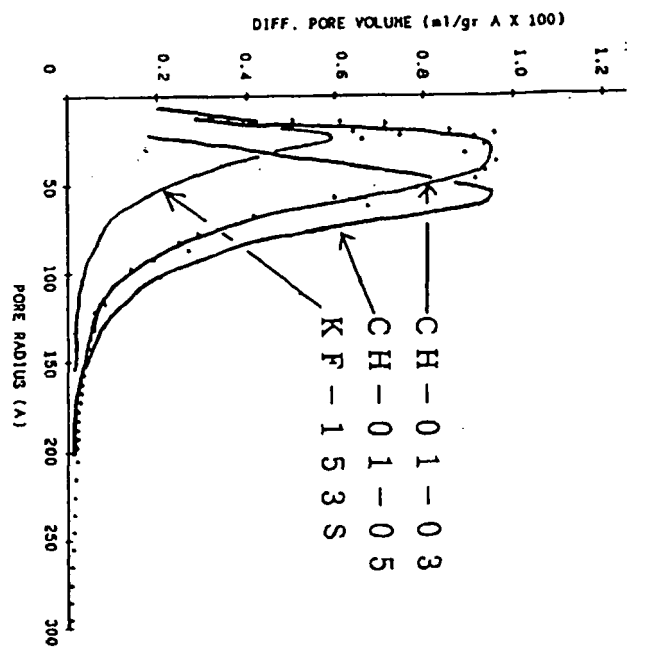


図 4 CH-01-03, CH-01-05 の細孔分布

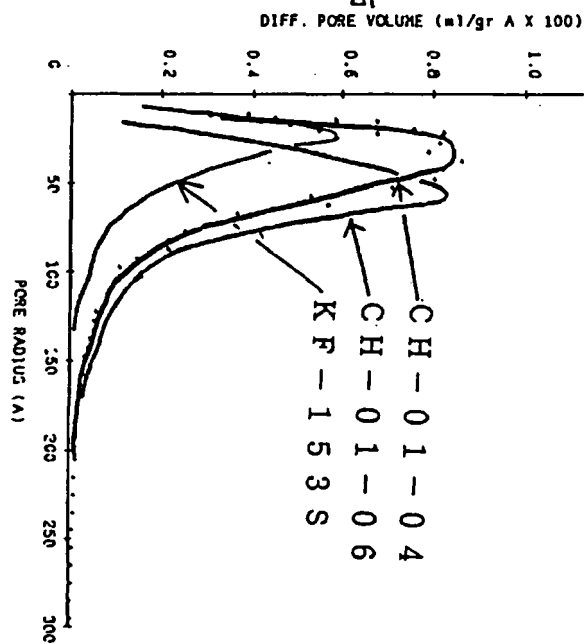


図 5 CH-01-04, CH-01-06 の細孔分布

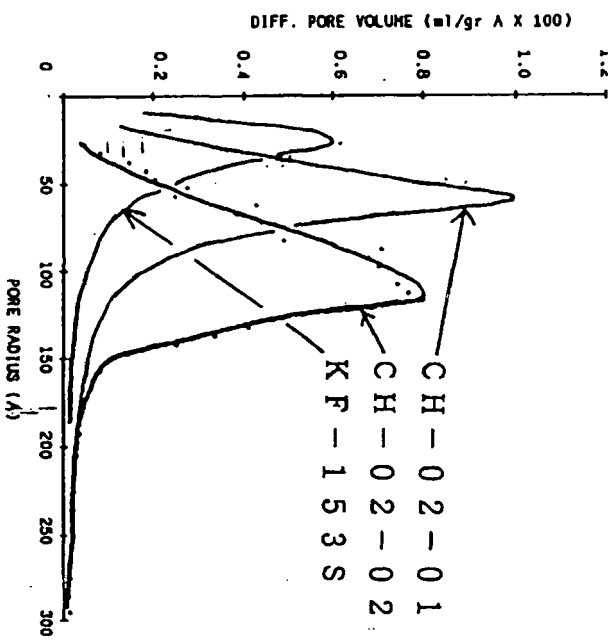


図 6 CH-02-01, CH-02-02 の細孔分布

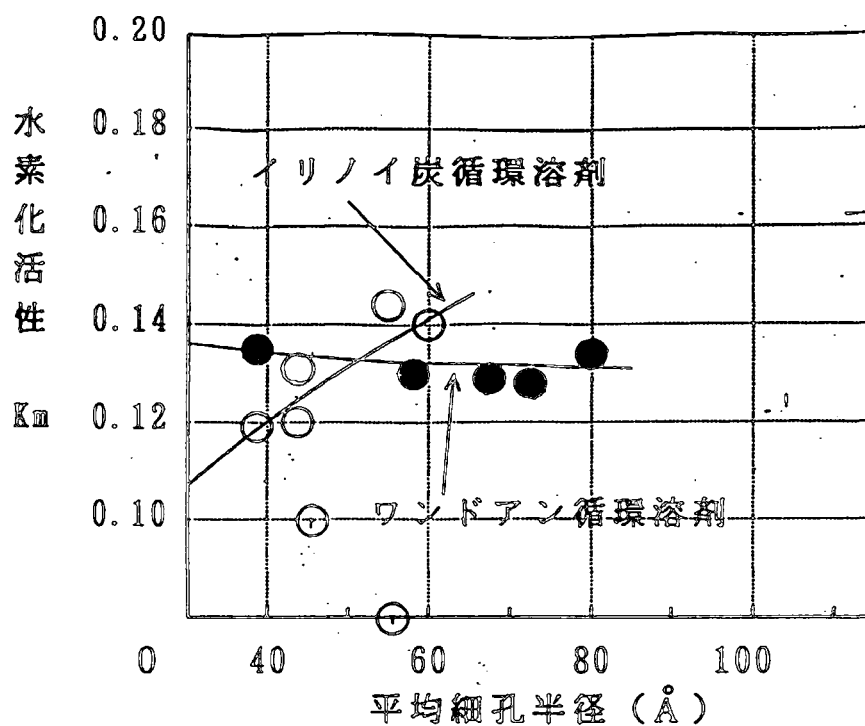


図7 イリノイ炭及びワンドアン炭循環溶剤の水素化活性に対する触媒の平均細孔径の影響

K_m ; 反応次数を1次としたときの速度定数

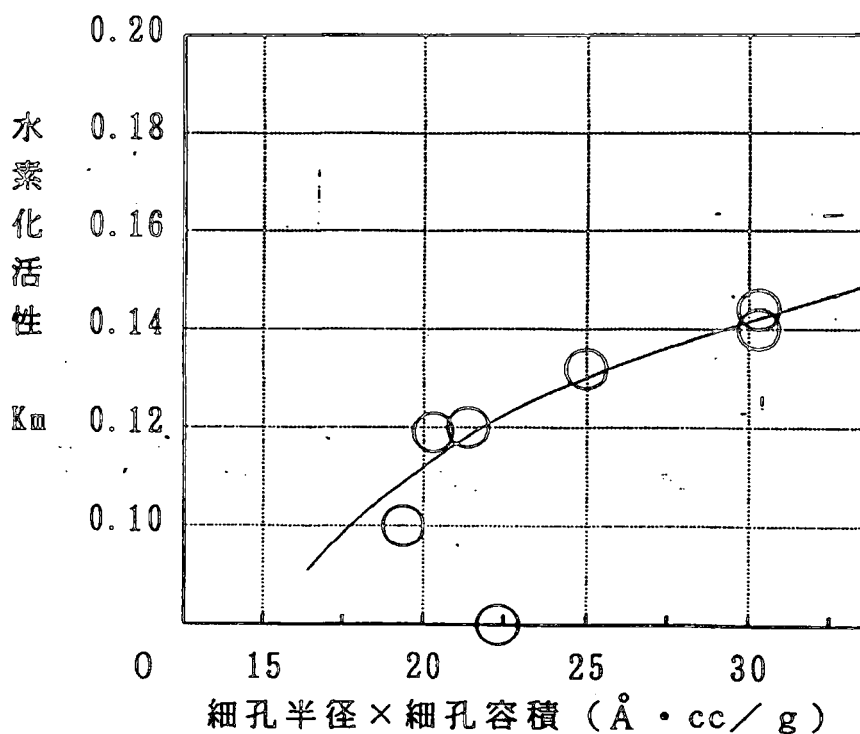


図8 イリノイ炭循環溶剤の水素化活性に対する触媒の細孔性状の影響

K_m ; 反応次数を1次としたときの速度定数

2. n-パラフィン分解触媒

昭和63年度では、ゼオライトが循環溶剤中の塩基性窒素分に被毒され、n-パラフィン分解活性が低下することがわかった。そこで平成元年度より、ゼオライト（ペンタジル型）を改質することにより、ゼオライトの酸性点および強度をマイルドにする試みがなされてきた。本年度も引き続きゼオライト改質を行い、活性安定性に対する効果を調べる。

改質方法は以下の方法にしたがって行った。

本年度は平成元年度に調製したゼオライトのうち、最も最適に改質されたとされるゼオライトの再現試作を行い、性状確認を行った結果を示す。改質方法は以下の要領で行った。

— カルシウムを添加した修飾ゼオライトを調製し、強酸点を抑制する。

Ca原料に酢酸Caを用いたSiO₂/Al₂O₃モル比；50、 $\frac{Ca}{Al}$ モル比；1.2のCa含有ペンタジル型ゼオライト

触媒調製用カルシウム修飾型ゼオライトの調製

平成元年度に調製したゼオライト4点より、強酸性質が改質されされていると考えられるサンプルを選んだ。図3には平成元年度に調製されたゼオライトのアンモニアTPDスペクトルを示し、標準型ゼオライト（昭和63年度調製）のスペクトルと比較した。図から、脱離温度450℃にみられるピークが適度に減少したゼオライト（CC-01）を最適サンプルとして選んだ。現在までに触媒調製用として、本ゼオライトの再現試作（5Kg）を行った。試作は日本化学産業株式会社によって行われた。図4にはゼオライト再現試作物（CC-02）のTPDスペクトルを示し、CC-01と比較した。試作ゼオライトのスペクトルはCC-01とほぼ相似しており、再現ができたと考えられる。

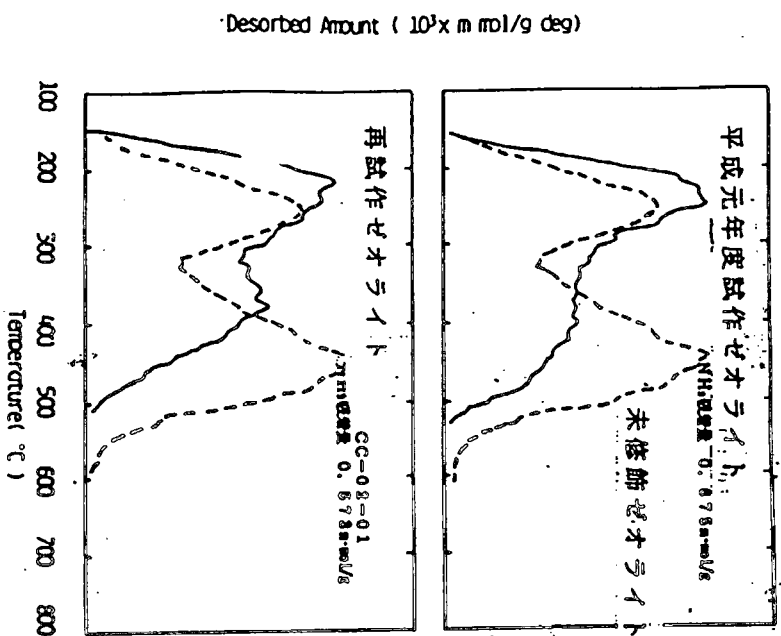


図9

試作ゼオライトのNH₃-TPD曲線

注) 点線は未修飾ゼオライト(B-27)スペクトルを示す。

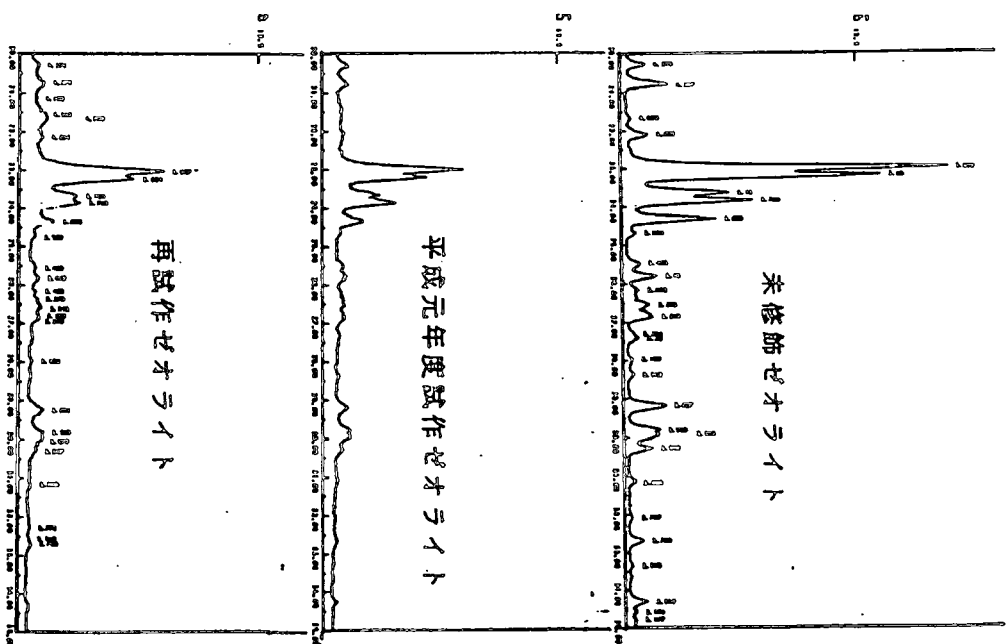


図10

試作ゼオライトのXRDパターン
($20^\circ < 2\theta < 35^\circ$)

まとめ

イリノイ炭溶剤水素化触媒開発

- 1 イリノイ炭循環溶剤の水添活性に対して、最適な触媒細孔径及び容積は、KF 153 Sのものよりも大きい。
- 2 活性金属担持量の増加は水添活性に対して、負の効果を示す。

n-パラフィン分解触媒改良

窒素耐被毒性、酸点改質ゼオライトとして、カルシウム修飾型ゼオライトの再現試作の結果再現性よく、強酸性の抑制されたものが調製された。

平成 2 年度第 2 回瀝青炭液化部会資料

『溶剤水添触媒の研究』

平成 2 年 1 2 月 1 0 日

千代田化工建設（株）

1. 水素化触媒の改良・開発とその工業適用評価

ロ) 改良・開発水素化触媒の適用性評価

改良・開発された水素化触媒についてワイドNo.6炭循環溶剤を原料に、同一水素化処理条件で約 6 0 0 時間の水素化処理テストを実施する。このテスト結果とKF-153Sの性能を比較することにより、触媒改良効果を確認する。

ハ) 原料溶剤の性状分析

ニ) 原料溶剤への硫化剤の最適添加料の検討

ワンドアン炭循環溶剤を原料油に用い、KF-153Sで硫化剤添加料の異なる水素化処理テストを実施し、触媒活性変化に対する影響を検討する。

2. n-パラフィン分解触媒の改良と再生法の検討

ロ) 軽度水素化処理の検討

軽度水素化処理条件とn-パラフィン分解触媒の活性劣化についての関連性を究明するための水素化テストを実施する。

ハ) 原料溶剤の性状分析

開発水素化触媒の適用性評価

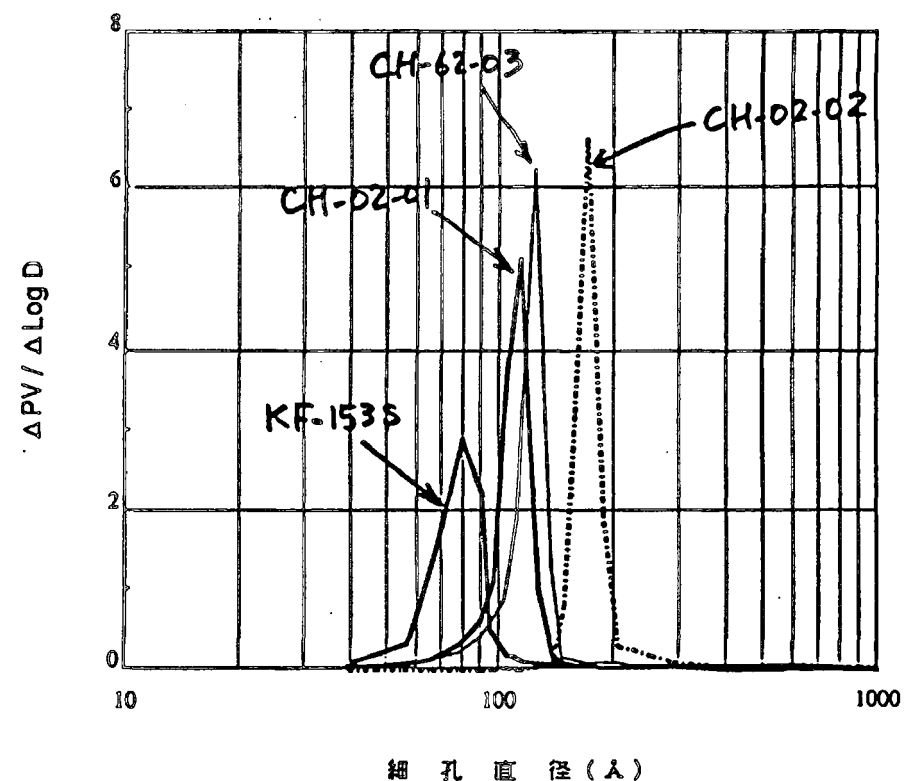
原料油の一般性状分析結果

軽度水素化前処理済み1/1No.6炭循環溶剤

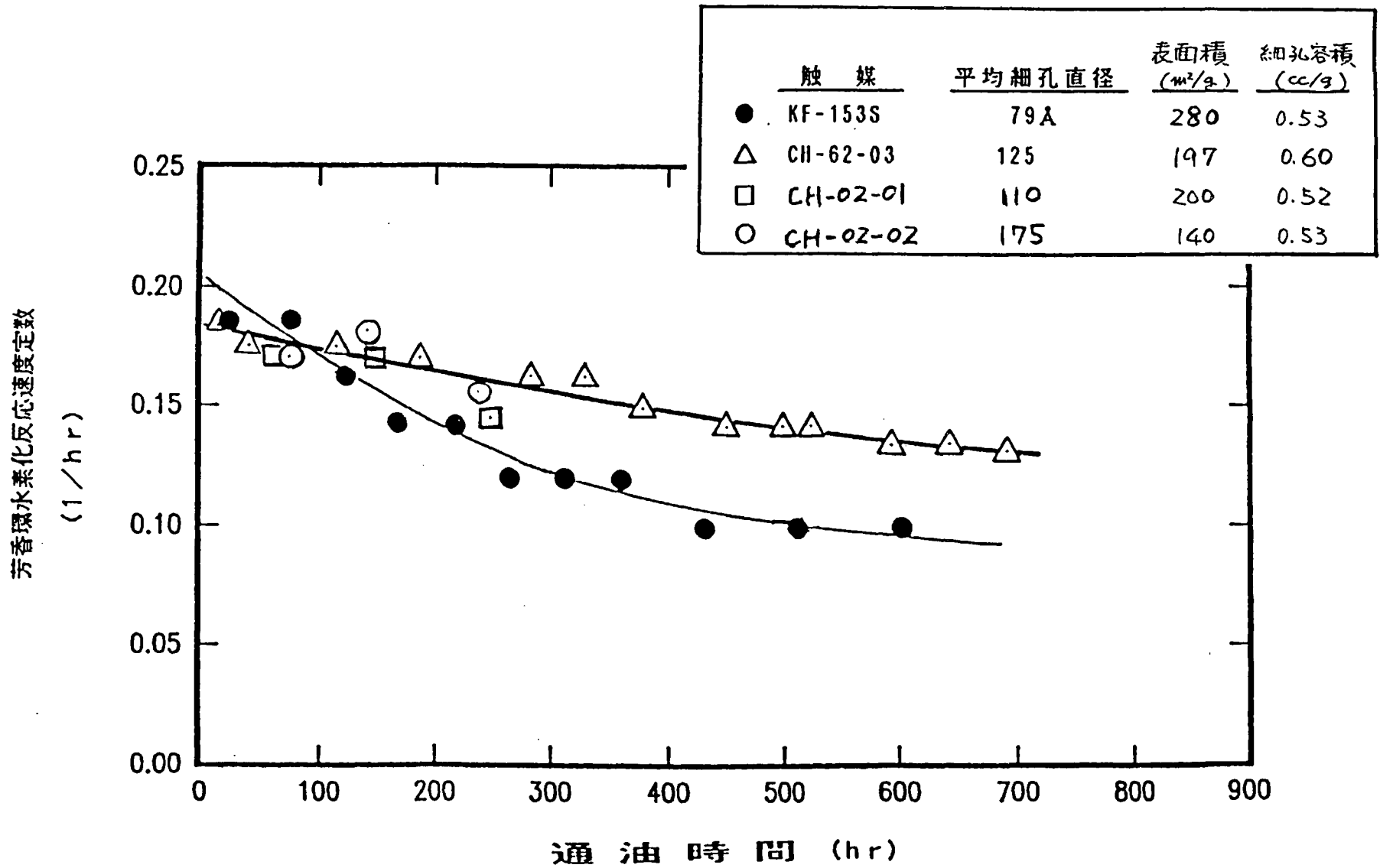
試料番号		平成元年度 分析値	平成2年度 分析値
		E	F
比重	(d25/4℃)	1.0133	1.0137
粘度	@30℃ (cst)	18.8	18.9
	@50℃ (cst)	8.2	8.3
コンラドソン残留炭素	(wt%)	0.29	0.28
ヘプタン不溶分	(wt%)	0.17	0.15
トルエン不溶分	(wt%)	tr.	tr.
キノリン不溶分	(wt%)	tr.	tr.
スラッジ様懸濁物質	(wt-ppm)	9~15	10~20
灰分	(wt%)	<0.01	<0.01
芳香族指数	(-)	0.58	0.58
水素/炭素	(原子比)	1.21	1.21
炭素	(wt%)	89.00	89.03
水素	(wt%)	9.08	9.10
硫黄	(wt%)	0.05	0.05
窒素	(wt%)	0.41	0.40
塩基性窒素	(wt%)	0.26	0.26
酸素	(wt%)	1.5	1.5
鉄	(wt-ppm)	<1	<1
顕微鏡観察		スラッジ無し	スラッジ無し

注) 原料油 F は、約1年間貯蔵した原料油 E を濾紙(孔径 3μ)を用いて濾過したもの。

触媒	KF-153S	CH-62-03	CH-02-01	CH-02-02
組成				
NiO (wt%)	3	3	3	3
MoO ₃ (-)	15	15	15	15
SiO ₂ (-)	5	-	5	-
Al ₂ O ₃ (-)	Balance	→	→	→
表面積 (m ² /g)	280	197	200	140
細孔容積 (cc/g)	0.53	0.60	0.52	0.53
平均細孔直径 (Å)	79	125	110	175
充填密度 (g/cc)	0.79	0.70	0.79	0.70



改良水素化触媒の物性



水素化処理テストの経過 (改良水素化触媒の適用性評価)

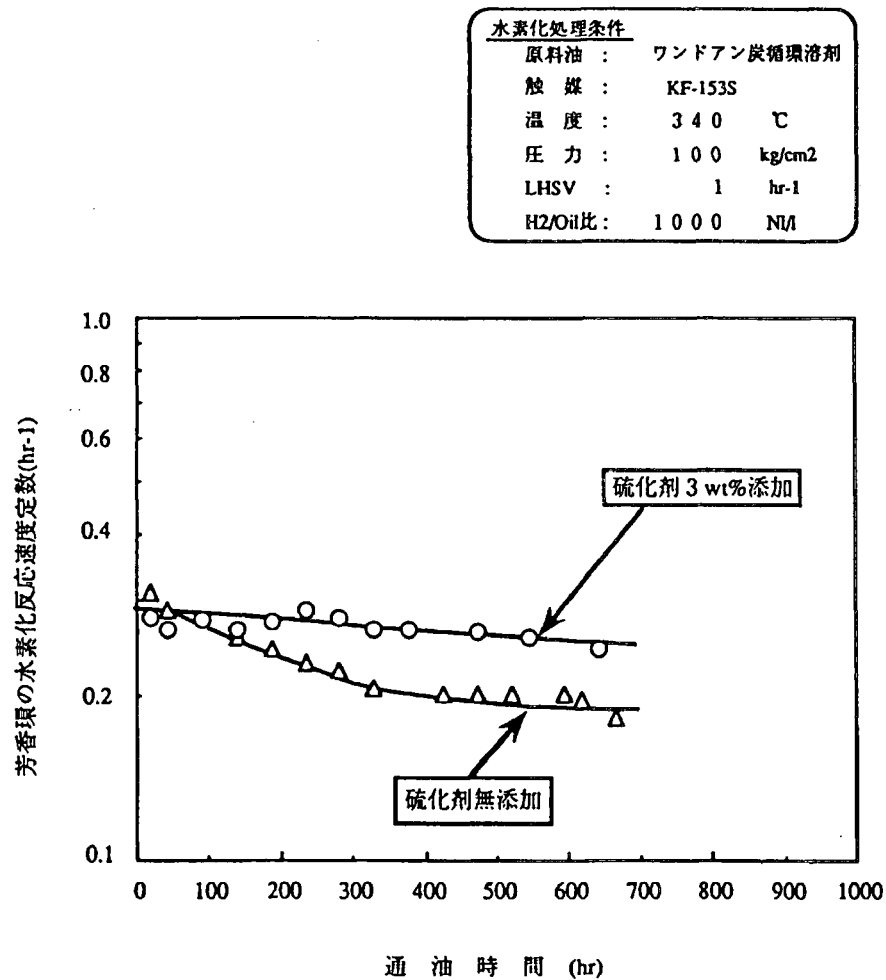
原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討

原料油の一般性状分析結果

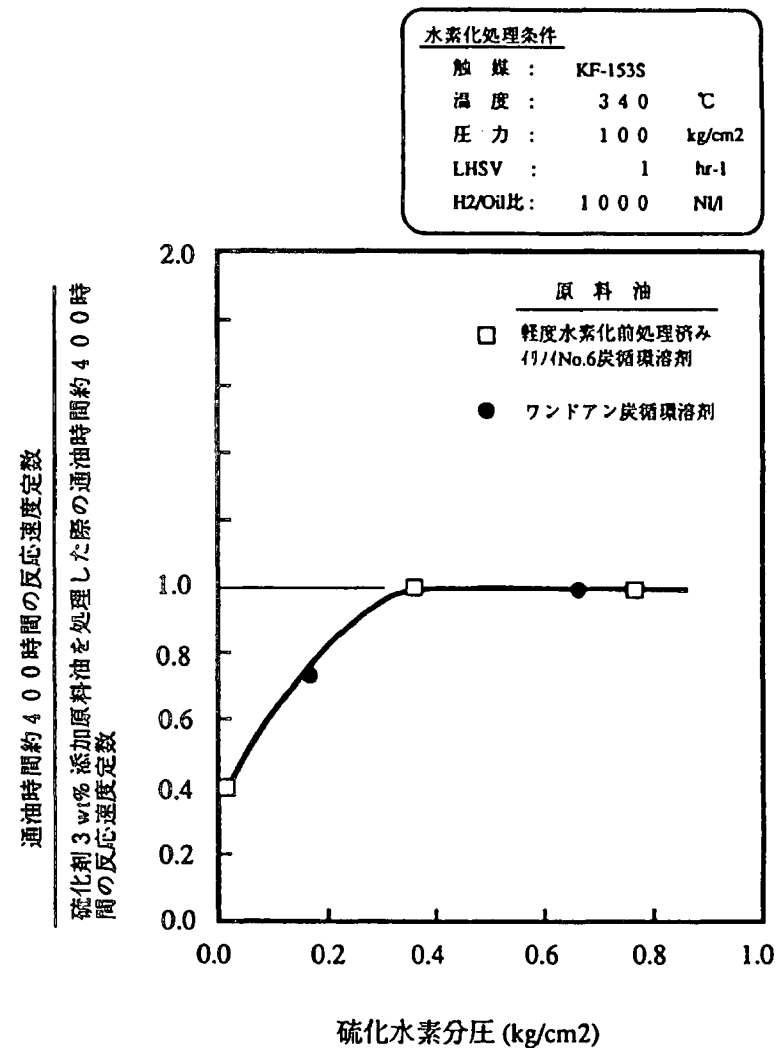
(参考データ)

原料石炭種		ワンドアン炭	ワンドアン炭
試料番号 ^{*1}		0104	1大/日PDU602-2
比重	(d25/4℃)	1.0061	0.9616
粘度	@30℃ (cst)	18.8	10.7
	@50℃ (cst)	8.04	5.6
コンラドソン残留炭素	(wt%)	0.48	0.76
ヘプタン不溶分	(wt%)	0.45	0.29
トルエン不溶分	(wt%)	0.02	0.03
キノリン不溶分	(wt%)	<0.01	<0.01
スラッジ様懸濁物質	(wt-ppm)	50~60	430
灰分	(wt%)	<0.01	0.01
水分	(wt%)	0.05	—
平均分子量	(-)	測定せず	229
芳香族指数	(-)	0.60	0.48
水素/炭素	(原子比)	1.191	1.36
全n-パラフィン含有量	(wt%)	15.5	14.1
nC22+パラフィン含有量	(wt%)	4.3	4.5
炭素	(wt%)	88.20	88.98
水素	(wt%)	8.82	10.21
硫黄	(wt%)	0.27	0.16
窒素	(wt%)	0.49	0.22
塩基性窒素	(wt%)	0.26	0.12
酸素	(wt%)	2.1	0.9
鉄	(wt-ppm)	10	3
蒸留性状			
C5~200℃	(wt%)	tr.	0.8
200~220℃	(wt%)	0.6	3.0
220~350℃	(wt%)	66.4	65.2
350℃+	(wt%)	33.0	31.0

*1 4桁の数字は1/日PSUのラン番号を示す。



水素化処理テストの経過
(原料溶剤への硫黄剤の最適添加量の検討)



硫化水素分圧と触媒活性の関係
(芳香環水素化反応)

軽度水素化処理の検討（n-パラフィン分解触媒の適用）

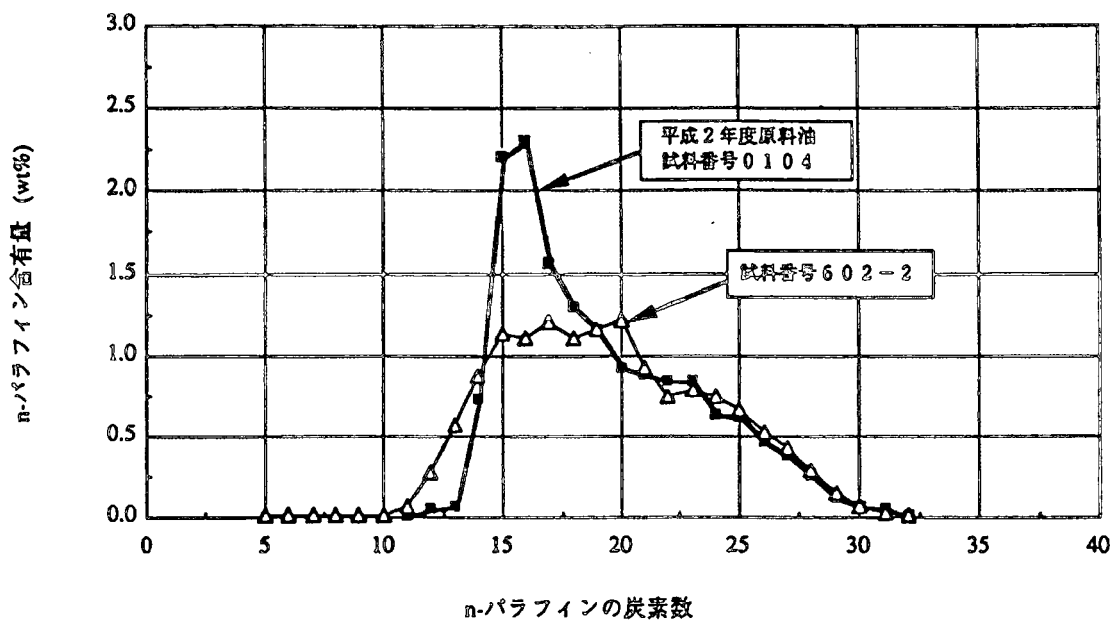
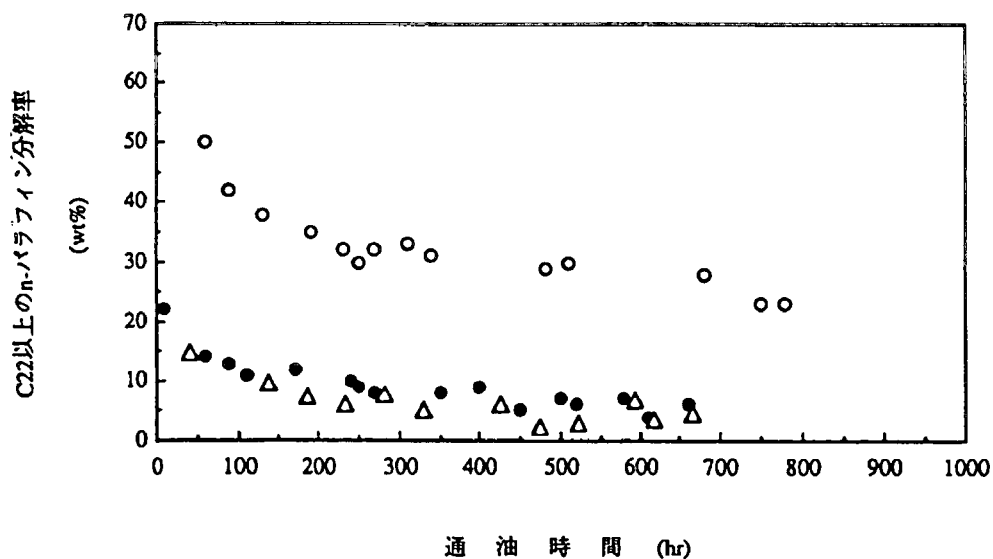


図 ワンドアン炭循環溶剤の炭素数別n-パラフィンの分布

水素化処理条件		●	○	△
原料油	ワンドアン炭循環溶剤	昭和61年 602-2	昭和61年 602-2	平成2年 0104
触媒	CN-62-03	無し	軽度水素化処理	濾過
温度	380℃			
圧力	100 kg/cm ²			
LHSV	1 hr ⁻¹			
H ₂ /Oil比	1000 N/A			
テスト実施年度		昭和61年	昭和61年	平成2年
原料油		602-2	602-2	0104
前処理		無し	軽度水素化処理	濾過
性状				
C22+n-p (wt%)		4.5	4.5	4.3
C5+n-p (wt%)		14.1	14.1	15.5
スラッジ様				
懸濁物質 (wt-ppm)		430	—	50~60
顕微鏡観察		スラッジ有り	無し	若干有り



水素化処理テストの経過（軽度水素化前処理の検討）

石 炭 液 化 技 術 開 発
瀝 青 炭 液 化 技 術 の 開 発

(パイロットプラントの支援研究)

－ 小 型 装 置 に よ る 研 究 －

< 石 炭 液 化 条 件 の 研 究 >

平成 2 年 度 第 2 回 瀝 青 炭 液 化 部 会

平成 2 年 1 2 月 1 0 日

三 井 造 船 株 式 会 社

表-1 平成2年度BSU運転工程及び試験内容

1. 5～6月運転 (5/14～6/6, 24日間運転：実施済)

← RUN 8300		RUN 8400		RUN 8500		RUN 8600 →	
		X		X		X	
<u>触媒量の低減化</u>							
RUN 8300 触媒量：1 wt%		RUN 8400 触媒量：3 wt%		RUN 8500 触媒量：0.5wt%		RUN 8600 触媒量：0wt%	

2. 6～7月運転 (6/27～7/20, 24日間運転：実施済)

← RUN 8700		RUN 8800		RUN 8900 →	
		X		X	
<u>反応器温度差</u>		<u>脱灰炭高濃度スラリー</u>			
RUN 8700		RUN 8800		RUN 8900	
第1反応器：440℃		液化工程：460℃		液化工程：460℃	
第2反応器：460℃		水素化工程：360℃		水素化工程：360℃	
		石炭濃度：45%		石炭濃度：50%	

3. 10月運転 (10/8～10/31, 24日間運転：実施済)

← RUN 9000		RUN 9100		RUN 9200		RUN 9300 →	
		X		X		X	
<u>反応器温度差</u>		<u>高濃度スラリー (G/L)</u>					
RUN 9000		RUN 9100		RUN 9200		RUN 9300	
第1反応器：460℃							
第2反応器：440℃		G/L:1200		G/L:1600		G/L:1200	
		新水素		5		7	
		循環		5		3	

RUN 9300: RUN 9200からRUN 9300へ条件変更時、液化工程循環コンプレッサー不調につき、新水素 7, 循環 3にて実験を継続

RUN No.	試験目的 (プロセス性能向上に関する検討)		実験条件	
RUN 8800	1. 石炭スラリー の高濃度化 条件下の試験	脱灰炭を用い、 より高濃度で 液化工程温度 を上げた試験	石炭：ワンドアン炭 脱灰炭 液化工程：460℃ 水素化工程：360℃ その他：標準条件	石炭濃度：45%
RUN 8900		同上	同上	石炭濃度：50%
RUN 9100		高濃度で液化 試験を行い G/Lの影響を 検討する	石炭：太平洋炭 石炭濃度：50% 液化工程：460℃ 水素化工程：350℃	G/L:1200 新水素 5, 循環 5
RUN 9200				G/L:1600 新水素 5, 循環 8.6
RUN 9300				G/L:1200 新水素 7, 循環 3
RUN 8700	2. 液化工程に おける反応器 温度差の影響 把握 (留出油分布の 改善に関する 研究結果の 検討)	液化工程第1反 応器温度450℃ 以下、第2反 応器温度を450℃ 以上の試験 (Low - High)	石炭：太平洋炭 第1反応器：440℃ 第2反応器：460℃ その他：標準条件	
RUN 9000		液化工程第1反 応器温度450℃ 以上、第2反 応器温度を450℃ 以下の試験 (High - Low)	石炭：太平洋炭 第1反応器：460℃ 第2反応器：440℃ その他：標準条件	
RUN 8300	3. 触媒量の 低減化	イリノイNo.6炭 中の有効な触媒 成分による触媒 量低減化の検討	石炭：イリノイNo.6炭 その他：標準条件	触媒量：1 wt%(SIS)
RUN 8400		同上	同上	触媒量：3 wt%(SIS)
RUN 8500		同上	同上	触媒量：0.5 wt%(SIS)
RUN 8600		同上	同上	触媒量：0 wt%(SIS)

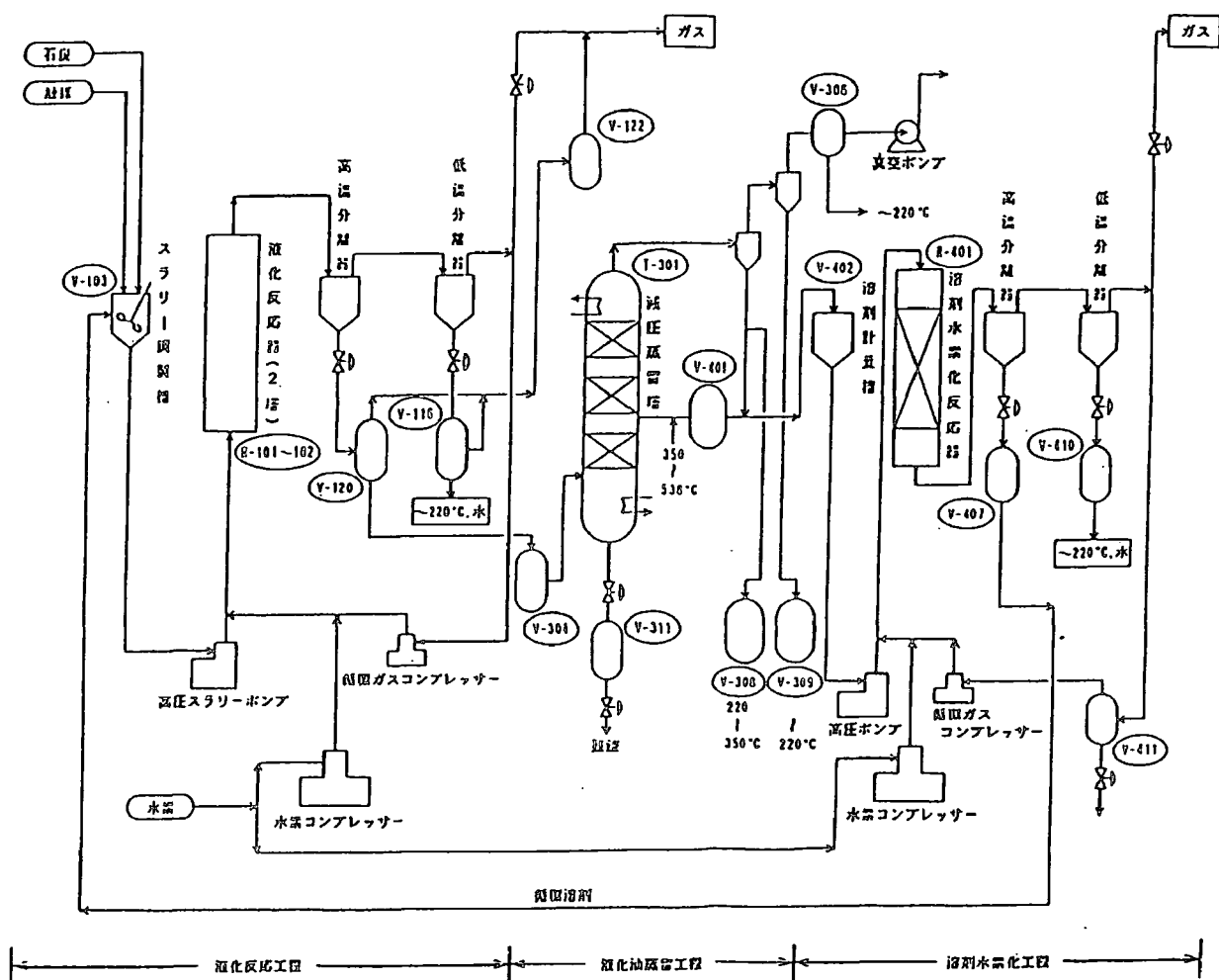


図-1 BSU実験装置フロー

表-2 試料炭分析値

石炭名		イリノイ#6炭 (リバーキング炭)	太平洋炭	ワンドアン炭 (脱灰炭)	太平洋炭
工業分析	気乾水分 (wt%)	1.6	1.3	1.1	1.2
	(dry basis) (wt%)				
	VM	39.6	49.2	49.7	49.0
	FC	48.9	40.4	45.6	40.6
	ASH	11.5	10.4	4.7	10.4
元素分析	(daf basis) (wt%)				
	C	77.8	77.1	77.6	77.0
	H	5.61	6.53	6.05	6.55
	N	1.40	1.21	0.95	1.11
	S*	3.38	0.21	0.28	0.20
	O (diff.)	12.02	15.11	15.31	15.30
備考		RUN8300-RUN8600	RUN8700	RUN8800, RUN8900	RUN9000-RUN9300

* dry base

表-3 B S U 実験結果 (全工程)

Run No	8349~64	8405~20	8549~64	8601~08	8769~72	8853~56	8921~24
炭種	リバーキング炭	リバーキング炭	リバーキング炭	リバーキング炭	太平洋炭	ワンド7ン炭	ワンド7ン炭
液化反応温度							
第一反応器 °C	450	450	450	450	440	460	460
第二反応器 °C	450	450	450	450	460	460	460
触媒濃度 (drycoal-wt%)	1	3	0.5	0	3	3	3
スラリー濃度 WT%	40	40	40	40	40	45	50
水素化反応温度 °C	350	350	350	350	350	360	360
水素消費量	-6.93	-7.07	-5.66	-5.4	-6.12	-6.46	-6.20
生成ガス	15.8	15.94	15.64	15.4	16.72	19.80	19.77
C ₁	4.19	3.95	4.24	4.26	4.55	5.02	4.85
C ₂ ~ C ₄	8.00	7.77	7.86	7.79	8.43	9.65	9.55
CO _x	1.35	1.28	1.44	1.46	2.86	4.05	4.19
H ₂ S	2.26	2.93	2.09	1.89	0.88	1.08	1.19
生成水	10.66	11.30	11.53	11.73	12.74	12.87	12.04
生成油	51.40	53.59	49.57	47.34	57.14	60.28	59.92
C5~220 °C	25.56	25.40	24.13	22.74	25.83	26.70	26.45
220 ~ 350 °C	23.77	25.59	22.32	23.51	29.40	30.60	29.81
350 ~ 538 °C	2.07	2.60	3.12	1.09	1.91	2.98	3.66
残渣	29.07	26.24	28.92	30.93	19.52	13.51	14.47
HS OIL	12.79	12.54	11.29	13.84	2.34	6.19	6.34
アスファルテン	8.59	7.15	9.97	8.75	13.59	3.70	4.68
プレアスファルテン	0.85	0.59	0.02	1.14			
未反応炭	6.84	5.96	7.64	7.20	3.59	3.62	3.45
合計	100	100	100	100	100	100	100
循環回数	12~15	2~5(17~20)	12~15	1~2(16~17)	17	13	19
備考		前RUNに 継続		前RUNに 継続			前RUNに 継続

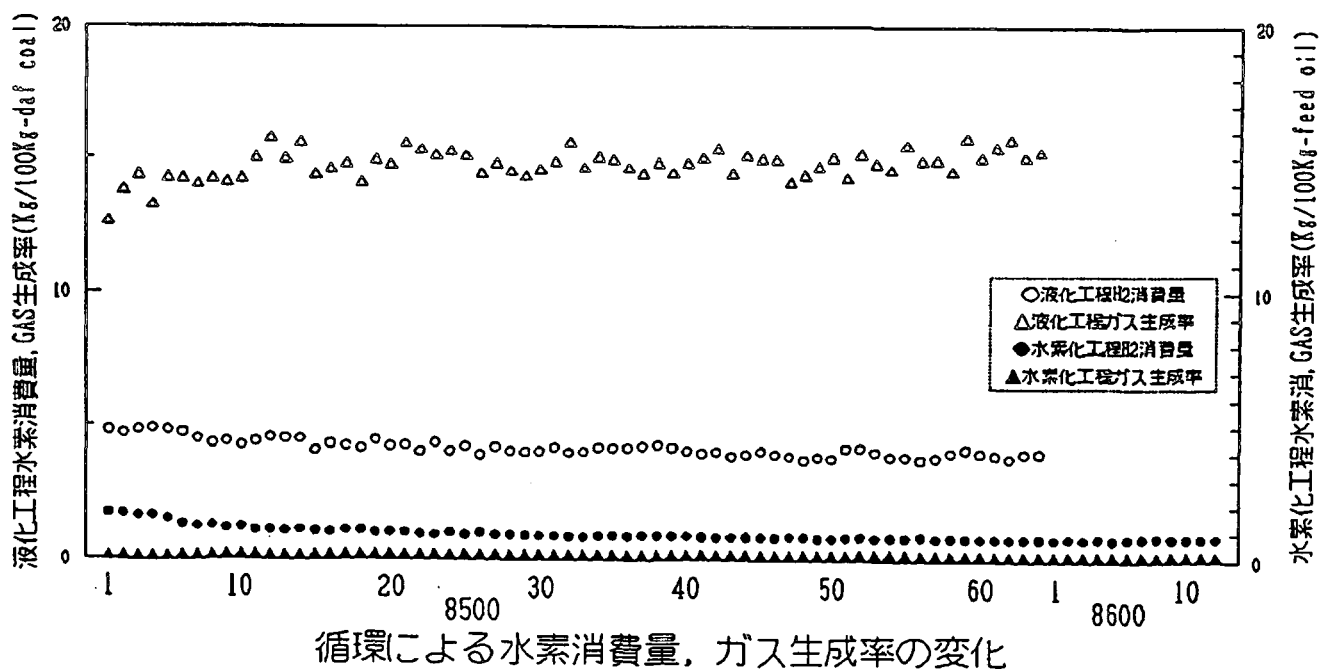


図-2 (RUN8500, 8600) リバーキング炭, 触媒濃度0.5, 0wt%

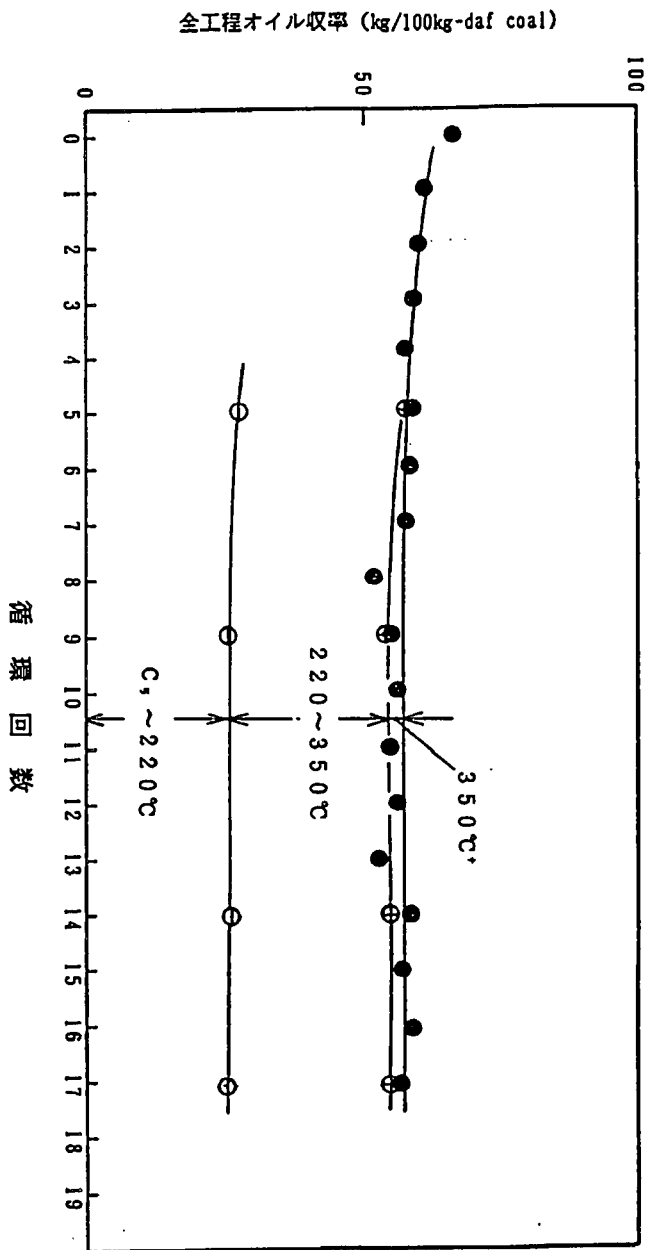


図-3 循環によるオイル収率の変化,
(RUN8700, 太平洋炭)

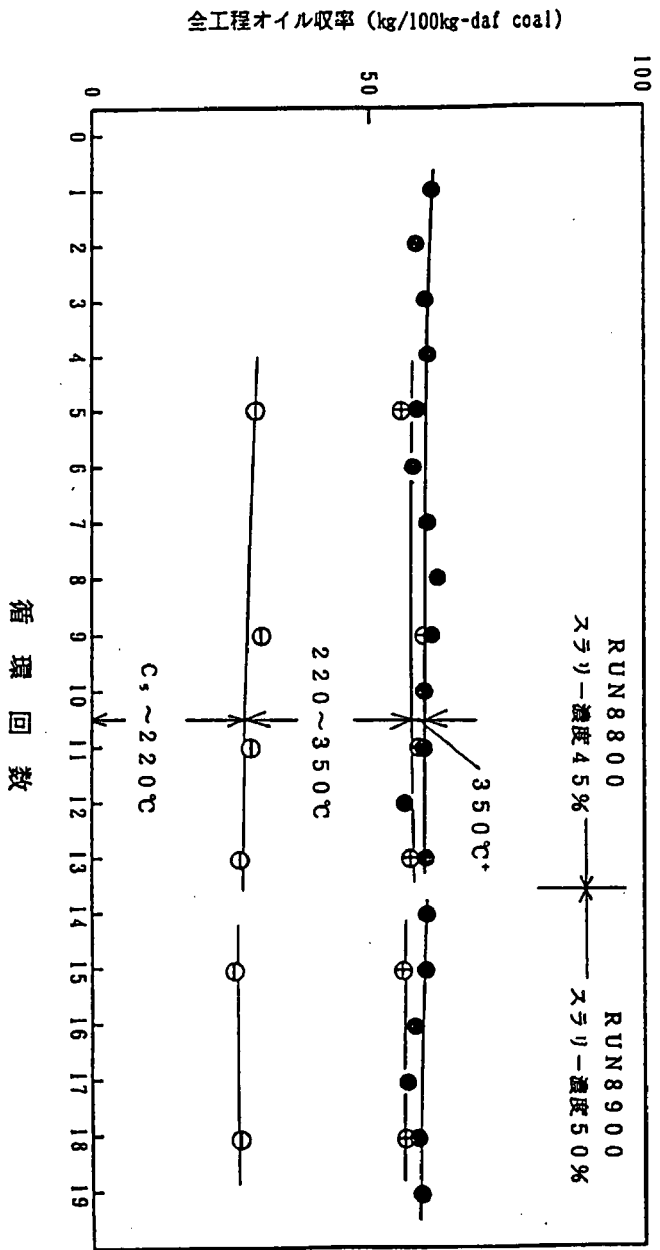


図-4 循環によるオイル収率の変化
(RUN8800, 8900ワンドアン脱灰炭)

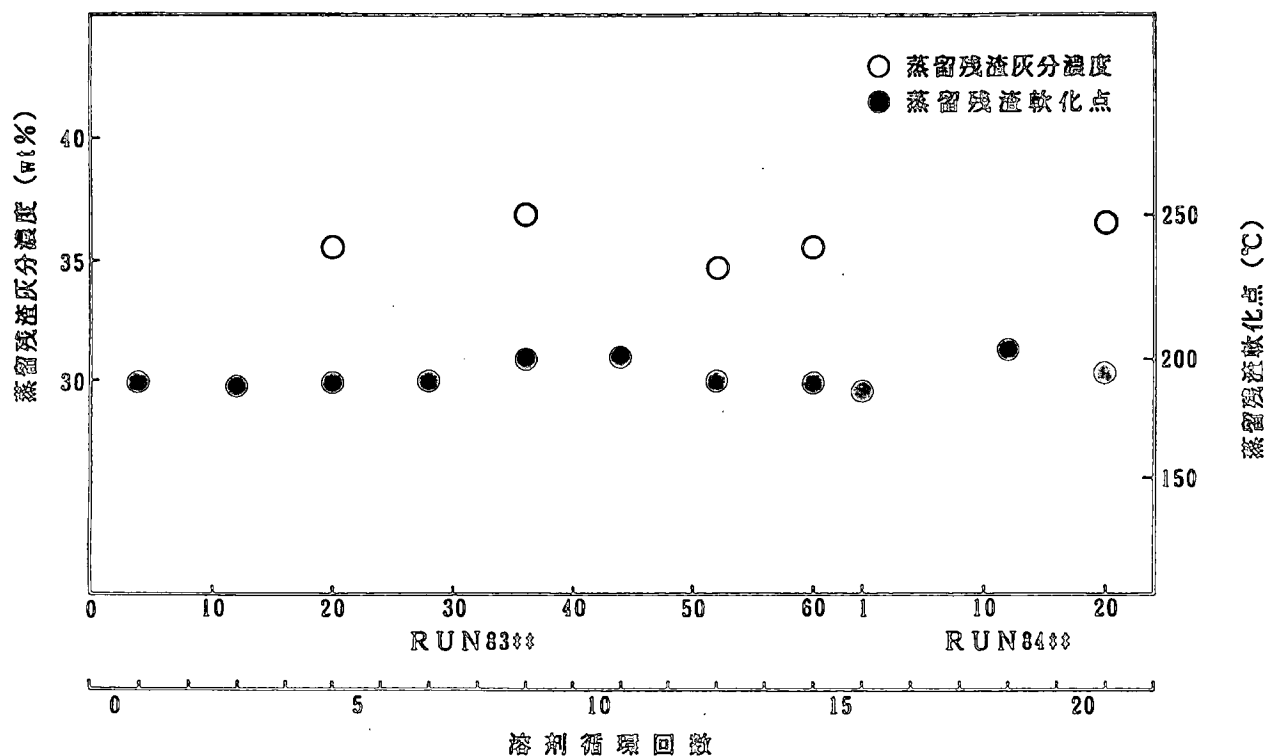


図-5 蒸留残渣軟化点及び灰分濃度の変化
(RUN 8300, 8400, リバーキング炭, 触媒濃度 1.3wt%)

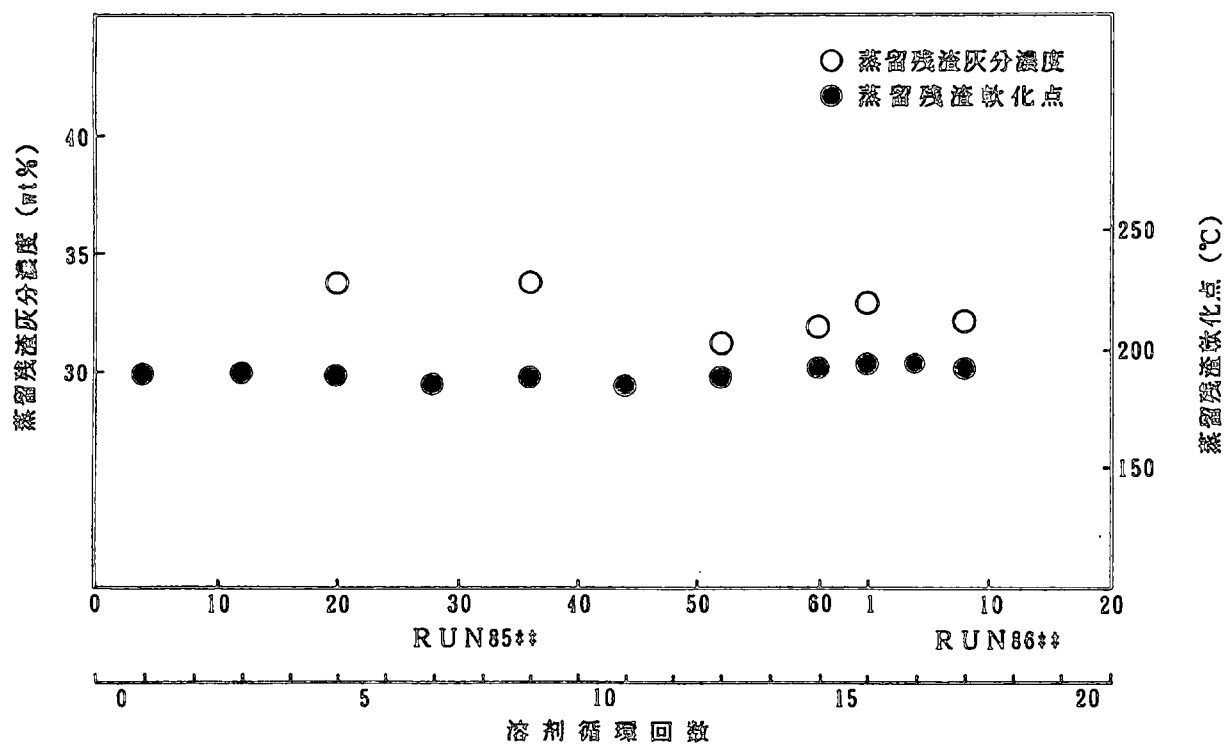


図-6 蒸留残渣軟化点及び灰分濃度の変化
(RUN 8500, リバーキング炭, 触媒濃度 0.5, 0 wt%)

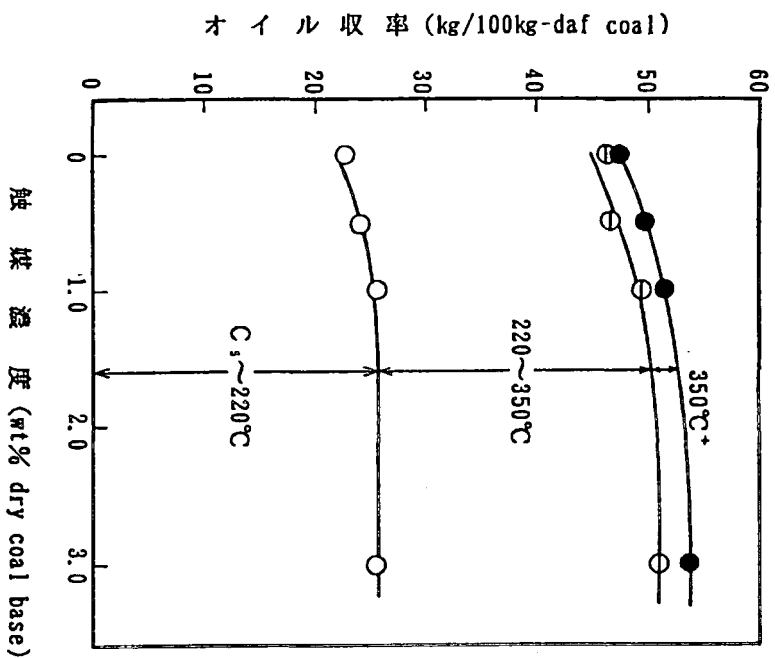


図-7 触媒濃度とオイル収率の関係
(リバーキング炭)

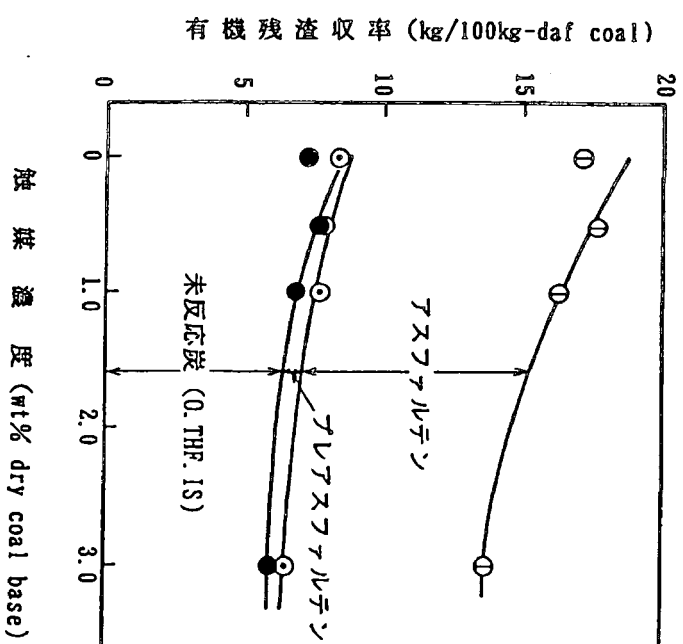


図-8 触媒濃度と有機残渣収率の関係
(リバーキング炭)

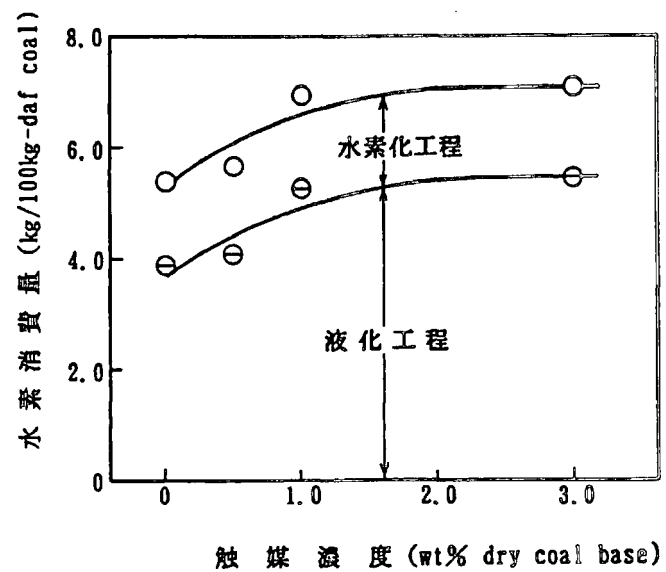


図-9 触媒濃度と水素消費量の関係
(リバーキング炭)

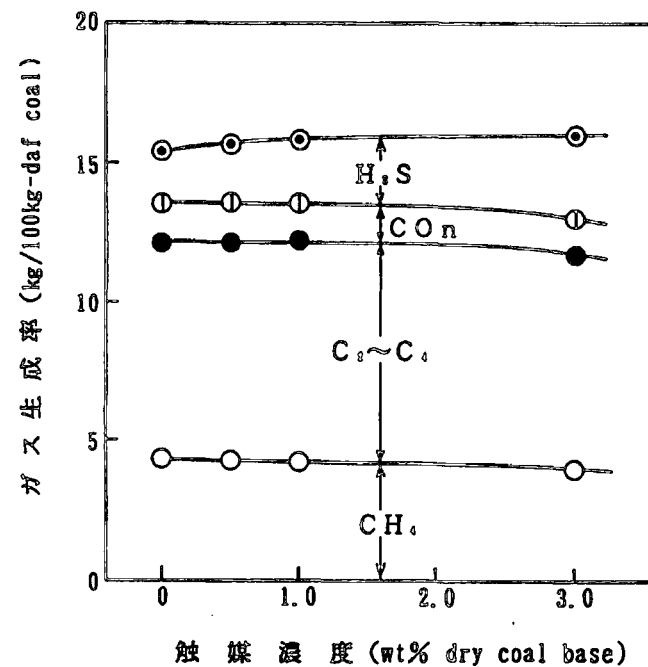


図-10 触媒濃度とガス生成率の関係
(リバーキング炭)

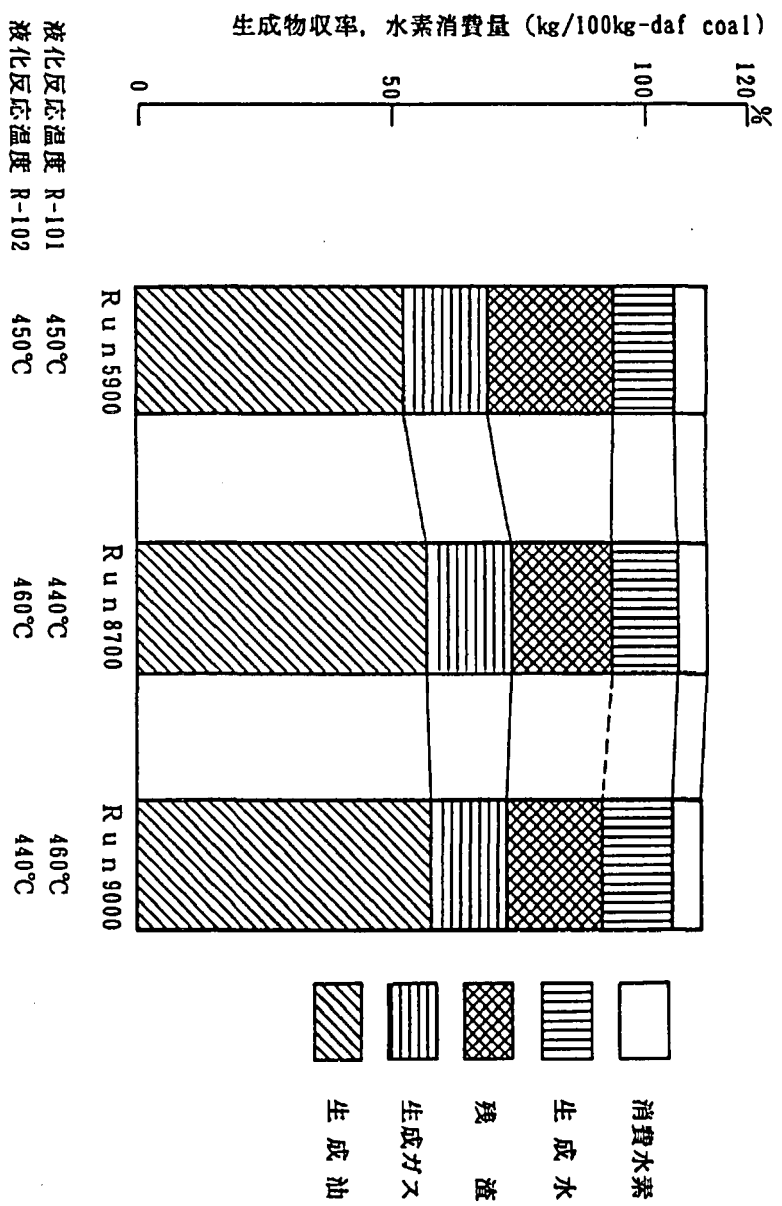


図-1 1段温度差における収率分布の比較

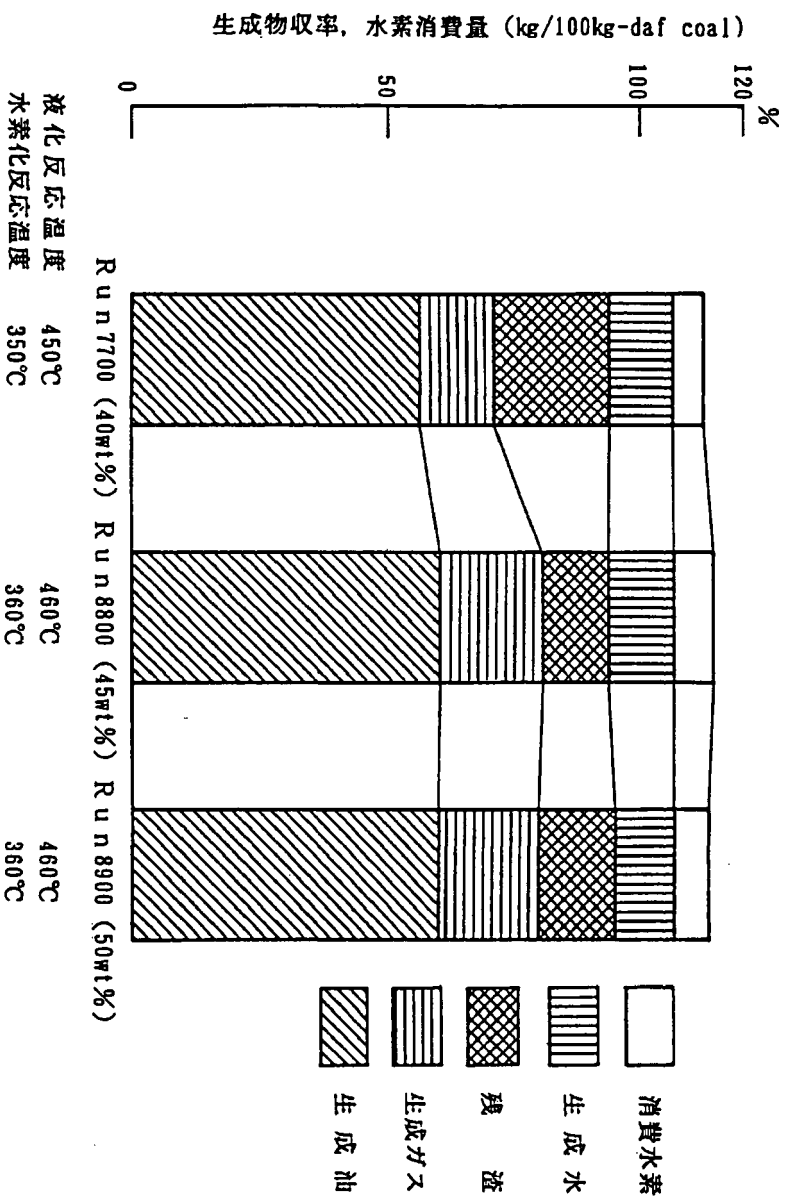


図-12 ワンブリアン脱灰炭の収率分布

平成 2 年 度 第 2 回
瀝 青 炭 液 化 部 会

1 5 0 t / 日 規 模 パ イ ロ ッ ト プ ラ ン ト
進 捗 状 況

平成 2 年 1 2 月 1 0 日

日 本 コ ー ル オ イ ル 株 式 会 社

I. 平成2年度研究開発項目

1. 研究計画

- (1) 研究課題の解決・具体化
- (2) 基盤・支援研究成果の研究計画等への反映
- (3) 設計・建設の全体工程計画
- (4) 運転計画の検討
- (5) プロジェクト管理システムの整備
- (6) 環境技術

2. 設備計画

- (1) 設計関連業務
- (2) プロットプランの詳細検討
- (3) 官庁申請業務に係る準備作業

3. 詳細設計

主要4設備および付帯設備（平成2年度実施分）

4. 調査

- (1) 試験調査
 - 1) 液化溶剤性能の適正化に関する試験調査
 - 2) スラリー予熱炉に関する試験調査
 - 3) 石炭スラリー性状に関する試験調査
- (2) 環境調査
- (3) 技術調査

II. 150t/日規模瀝青炭液化パイロットプラントの全体工程表

図－1に全体工程表を示す。

Ⅲ. 150t/日規模瀝青炭液化パイロットプラントの設備構成

1. 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

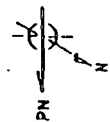
2. 付帯設備

- | | |
|------------------|-----------------|
| (1) 水素製造設備 | (2) 合成硫化鉄触媒製造設備 |
| (3) 排水処理設備 | (4) 防消火設備 |
| (5) 燃料設備 | (6) 液化残渣処理設備 |
| (7) 残渣フレーク倉庫 | (8) 窒素設備 |
| (9) インシネレーター設備 | (10) 排ガス処理設備 |
| (11) フレアー設備 | (12) 受配電設備 |
| (13) プラント共通設備 | (14) その他工場付帯設備 |
| (15) 総合仮設設備 | (16) 分析試験設備 |
| (17) 貯槽設備 | (18) 空気設備 |
| (19) 工業用水設備 | (20) 純水設備 |
| (21) 冷水塔設備 | (22) スチーム設備 |
| (23) B/L外配管設備 | (24) 中央制御棟 |
| (25) 計測制御設備 | (26) 非常用発電設備 |
| (27) 運転データ処理システム | (28) 管理棟、分析試験棟 |

図 1 全 体 工 程 表

日本コールオイル機

技 術 開 発 項 目	6 3 年 度	元 年 度	2 年 度	3 年 度	4 年 度	5 年 度	6 年 度	7 年 度	8 年 度	9 年 度
通 商 技 術 化 技 術 開 発 全 体 ス ケ ジ ニ ー ル	設計フェーズ				建設フェーズ	建設フェーズ		運転フェーズ	運転フェーズ	
1 設 計										
2 官 庁 申 請										
3 調 達 (機器、原材料)										
4 現 場 工 事 土 建 築 資 材 運 搬 工 事 工 木 版 付 管 気 配 工 事 工 工 工 工 工 工 工 工										
5 運 転 監 視 領 事 作 成 お よ び 運 転 監 視 試 運 転 (開設成後、改造計画、設計、製作および工事)										



162 m

工事用エリア

資材倉庫、修理場

製品倉庫
危険物倉庫
実験場

監査場

管理棟
衛生棟

分析棟

排水処理設備

防音大庫

空気設備
純水設備
工業用水設備
真空設備
冷水塔設備

塗着アレーク倉庫
液化油蒸留設備

中央制御室

スチーム設備
フレア設備
インシネレーター設備
排ガス処理設備

水素製造設備

高圧水素化設備

合成酸化触媒製造設備

貯蔵設備

液化油蒸留設備

液化石炭設備

石炭前処理設備

燃料設備

329 m

154 m

255 m

538 m

150 t/日炭素蒸留炭液化パイロットプラントのプロットプラン

スラリー予熱炉に
関する技術検討

平成２年１２月１０日

日本コールオイル株式会社

NCOLにおける技術検討の経緯（1／2）

- 昭和60年度
- ・ 物性データ集の作成
 - ・ 液化反応塔のガスホールドアップ推算式
 - ・ 差圧式ガスホールドアップの測定法
 - ・ 予熱炉スラリー粘度
 - ・ 液化反応塔固体粒子の沈降
- 昭和61年度
- ・ 液化反応速度（簡略法）
 - ・ 減圧塔塔底におけるエロージョン対策
 - ・ 炭種別液化収率の推算式
 - ・ 溶剤水素化反応塔の圧力損失に関する検討
 - ・ スラリー熱交換器の検討（T／F）

NCOLにおける技術検討の経緯（2／2）

- 昭和62年度
- ・ 液化反応塔出口ガスの化学平衡論的解析
 - ・ 液化反応熱の成分別推算法
- 昭和63年度
- ・ 液化反応塔の設計に関する技術検討
 - ・ 液化反応塔ガスホールドアップの低減方法
- 平成元年度
- ・ スラリー予熱炉に関する技術検討
 - ・ 海外プロセスとNEDOLプロセスの技術比較
 - ・ NEDOLプロセス商業プラントの経済性評価
- 平成2年度
- ・ 高温分離器に関する技術検討
 - ・ PPの安全対策に対するデジタルデータレコーダの設置（案）

スラリ予熱炉に関する検討内容

1. 反応特性
 - ・ 反応熱およびスラリ予熱温度

2. 流動特性および伝熱特性
 - ・ スラリ粘度と圧力損失
 - ・ 熱伝導率
 - ・ フローパターンの推算法

3. 150t/日PPの設計
 - ・ 設計条件
 - ・ 加熱管サイズの決定
 - ・ 設計結果
 - ・ 海外プロセスとの比較

4. DP設計へのスケールアップの考え方
 - ・ 1基当りの負荷
 - ・ スラリ高濃度化の効果
 - ・ 混炭による圧力損失の低減化
 - ・ DPのプロセス構成案と熱回収

5. エロージョン、コーキング、スケーリング

150t/日規模PPにおけるスラリ予熱炉内反応熱推算値

ALPSでは合計の反応熱の30%がスラリ予熱炉で発生すると仮定

炭種	推算方法		A L P S	基本設計
	水素消費量 [wt% db]			
炭種				
コックピット炭	3.70	0.529 1.234 1.763	0.469 1.093 1.562	考慮せず
イリノイNo.6炭	4.05			考慮せず
バートルリバー炭	5.20	0.708 1.652 2.360		考慮せず
				1.51
				1.10
				1.27
				1.51

スラリー粘度と圧力損失に関する現在までの知見

1. 炭種の影響
 - ・ H/Cが低いほど粘度は高い
2. 溶剤種の影響
 - ・ アントラセンやクレオソート油では粘度は高いが、水素化重質油では低い
 - ・ 芳香族指数(fa)が大きいほど粘度は高い
3. スラリー濃度の影響
 - ・ 濃度 3.2 → 3.7 wt% 粘度 約 1.5 倍 (梶内)
 - ・ 濃度 3.5 → 4.0 wt% 粘度 約 4.5 倍 (リノノ6)
4. 粒径の影響
 - ・ 微粒(80% > 200mesh) → 粗粒(90% > 20mesh)
にすると、 ΔP は1/2に減少
5. 温度の影響
 - ・ 粘度ピークが存在する。300 °C近辺に極大値
6. 昇温速度の影響
 - ・ 昇温速度により粘度ピークが高温側にシフトする

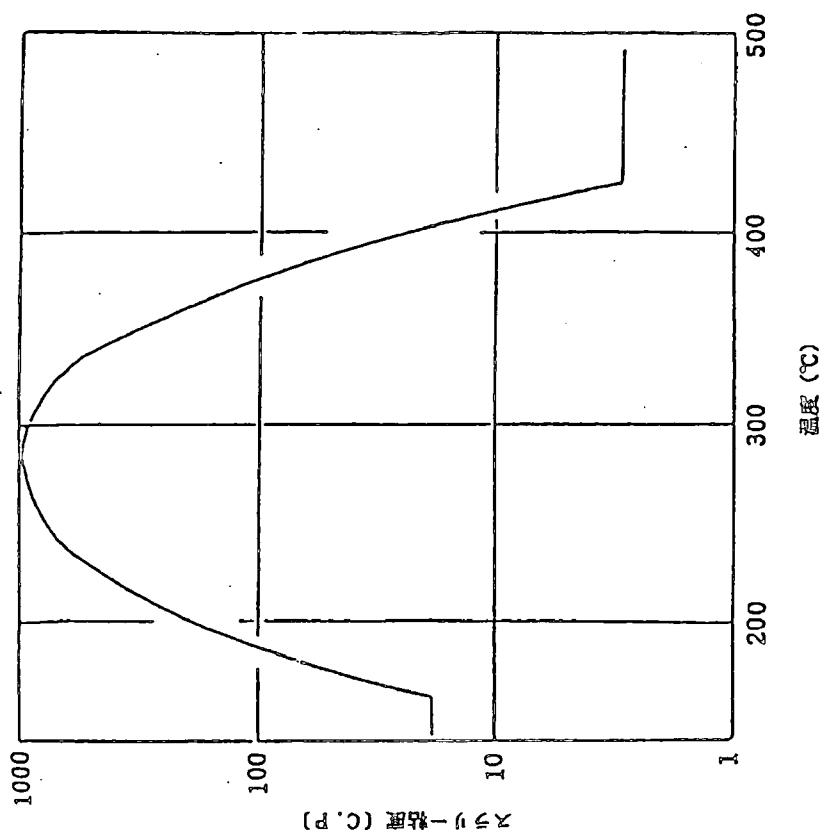


図 スラリー予熱炉における Powhatan No. 6 使用時の
温度とスラリー粘度の関係

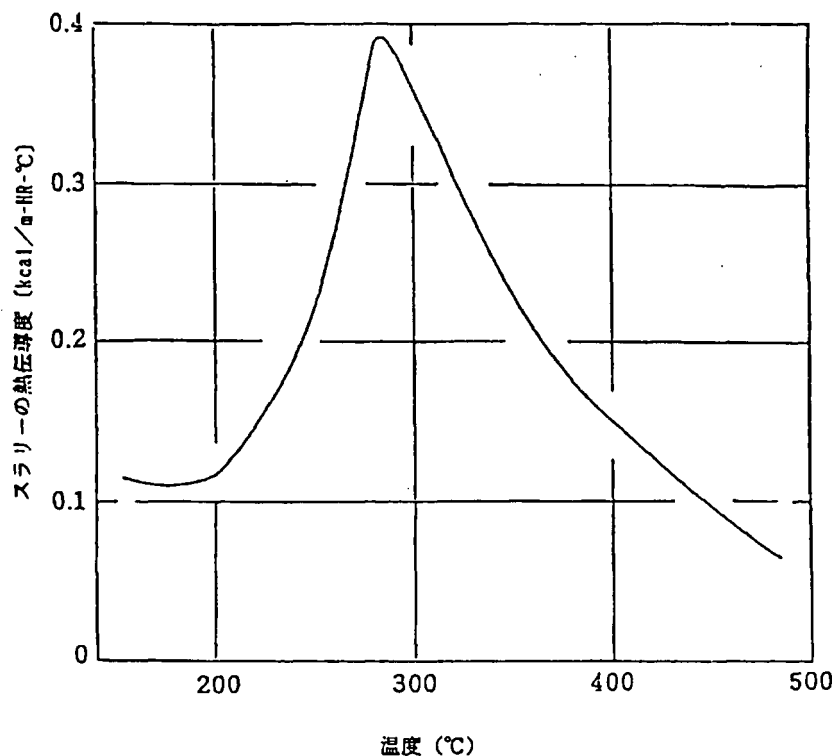


図 スラリー予熱炉における Powhatan No.6 使用時の
温度とスラリー熱伝導度の関係

PP 設計の制約条件

項 目	制限値	理由他
加熱管境界膜温度	470 °C 以下	コーキング防止
管内スラリー流速	1.9 m/sec 以下	エロージョン防止
管内混相流速	7 m/sec 以下	エロージョン防止
管内混相レイフル数	1000 以上	乱流域
管内圧力損失	30 Kg/cm ² 以下	イリノイ No.6 がクリティカル

設計のための炭種別シミュレーション結果 予熱炉A（ヘアピン型）の例

項 目 \ 炭 種	ワンドアン	ワナIN o.6 (80%負荷)	バトルリバー
管内圧力損失 (Kg/cm ²)	5	2.5	5
最高境膜温度 (°C)	462	469	460
ガスホールドアップ [-]	0.54	0.47	0.55
管内スラリー流速 (m/sec)	1.3	1.0	1.2
管内混相流速 (m/sec)	4.8	3.5	4.6

推算モデル ガスホールドアップ : Hughmark 法
 管内圧力損失 : Dukler's Constant Slip 法
 境膜伝熱係数 : Mahalingam の式(層流域)、Sieder-Tate(乱流域)
 フローパターン : Baker 法

PPの設計結果およびデータ測定点

設計結果

- ・ 管 径 3・1/2B相当 外径94mm、 内径74mm、 管長440m
- ・ スラリー滞留時間 $\{0.074^2 \times 0.785 \times 440(1-0.55)/15.63\} \times 60 = 3.3$ 分
- ・ 昇温熱量 2.87×10^5 kcal/hr = 459×10^3 kcal/t・Coal

データ測定点

- | | 点 数 | 目 的 |
|--------------|-------|----------------------|
| ・ 管長方向の圧力損失 | 約12点 | (データ解析とスケールアップ手法の確立) |
| ・ 管長方向の流体温度 | 約13点 | (データ解析とスケールアップ手法の確立) |
| ・ 管長方向の管壁温度 | 約16点 | (データ解析とスケールアップ手法の確立) |
| ・ サンプリングシステム | 1システム | (予熱炉での反応速度の解析) |

プロセス	西独旧IG	西独新IG	EDS	SRC-II		SRC-I.	NEDOL	
プラント名称	Wesseling Plant	Bottorop P.P.	ECLP	Ft. Lewis		D.P.	P.P.	
プラント規模	1200 t/d	200 t/d	250 t/d	30 t/d		6000 t/d	150 t/d	
予熱炉機番	—	—	F-102 A/B	Preheater B	Preheater A	(8基並列)	F-01A	F-01B
型式・加熱方向	対流	対流	輻射・両側	輻射・両側	輻射・片側	輻射・両側	輻射・両側	輻射・両側
						(一部対流)		
チューブ配列	垂直ヘアピン	垂直ヘアピン	垂直ヘアピン	長方形ヘリカル	スパイラル	長方形ヘリカル	水平ヘアピン	長方形ヘリカル
	(フィン付)			(1°上向流)	(上向流)	(1°上向流)		
加熱室の数	1	1	2	1	1	1	2	2
チューブ外径	172 mm	114.3mm	114.3mm/89.1mm	48.6mm	89.1mm	165.2mm	94.0mm	96.0mm
	(6B)	(4B)	(4B)/(3B)	(1½B)	(3B)	(6B)	(3½B)	(3½B)
内径							74.0mm	74.0mm
チューブ全長	1210m	—	700m	142m	512m	840m	440m	412m
チューブベント曲げ半径	200mm	—	152mm	533mm	1630mm	1000mm		
チューブ材質	低Cr鋼	—	SUS316	SUS321	Incoloy 800	SUS321	SUS347	SUS347
スラリーガス混相流速	6.7 ~ 10.1 m/s	4.6 ~ 6.1 m/s	4.7m/s / 9.0m/s	0.6 ~ 7.6 m/s	0.96~1.66 m/s	4.1 m/s	6.1 m/s	6.1 m/s
(Ug + UsL)								
圧力損失 (実測値)	7 ~ 55 kg/cm ²	—	NOR 7kg/cm ²	4 ~ 32 kg/cm ²	—	36 kg/cm ²	30 kg/cm ²	30 kg/cm ²
ヒートフラックス	27,000~35,000	—	27,000/20,000	14,000~33,000	5,400~13,500	27,000	27,400~17,100	29,900~18,700
	kcal/m ² hr		kcal/m ² hr	kcal/m ² hr	kcal/m ² hr	kcal/m ² hr	kcal/m ² hr	kcal/m ² hr
最高管内壁温度	471~521℃	—	468℃	468℃	471℃	485℃	470℃	470℃
スラリー滞留時間							3.0 ~ 4.6 min	3.0 ~ 4.6 min
	旧IGの12プラント	詳細未発表	運転途中で改造	運転途中で改造			昭和63年度	昭和63年度
備考	の平均的値		・加熱室の数:1→2	・チューブサイズ	わずか5週間の運転。	基本設計まで。	基本設計	基本設計
			・チューブサイズ	2B→1½B			完成図書	完成図書
			4B→入側 7/8を4B					
			出側 1/8を3B					

プロセス	H-Coal		
プラント名称	P. P.		
プラント規模	250 t/d		
予熱炉機番	L-201A	L-201B	L-201C
型式・加熱方向	輻射・片側	輻射・両側	輻射・両側
チューブ配列	スパイラル	水平ヘアピン	2パス・スパイラル
	(下向流)		(下向流)
加熱室の数	1	1	2
チューブ外径	114.3	—	—
	(4")		
チューブ全長	74.5m	—	—
チューブベント曲げ半径	1600mm	—	1500mm
チューブ材質	SUS347	SUS347	SUS347
スラリー・ガス混相流速 ($V_g + V_s$)	2.1~2.4 m/s	—	—
圧力損失 (実測値)	5~6 kg/cm ²	7 kg/cm ²	7 kg/cm ²
ヒートフลักス	12,000~16,000 kcal/m ² hr	24,000 kcal/m ² hr	24,000 kcal/m ² hr
最高管内壁温度	471℃	—	—
備 考		予想される摩耗の	
		ために、運転せず。	

DPにおける経済性向上策

- スラリー高濃度化の効果
濃度 40 → 45 wt% になると
 - 1 基当りの処理量 1.13 倍
 - 予熱炉の熱量負荷低減または基数削減
- 混合炭による圧力損失の低減化
 - リノ6炭のようなスラリー粘度が高くなる場合
高濃度化は困難なため、混合炭にし、
設計圧力の低下(建設費と圧縮動力の低減)を図る
- スラリー熱交換器との組合せによる熱回収
 - 反応熱をうまく回収する
 - 130 → 400℃の昇温過程で、粘度ピークの領域
をスラリー熱交換器で昇温する
 - DPのスラリー予熱炉における石炭当りの理論昇温熱
はPPの約1/3でよい スラリー熱交における
スラリー流速は予熱炉の約1/20と小さい
 - 高濃度スラリーにすると効果はさらに大

P P と D P の イ メ ー ジ の 比 較

規 模 項 目	P P (設計値)	D P (推定値) *
石炭供給量	150 t/d	2500 t/d (仮定)
スラリー供給量	375 t/d	6250 t/d
液化反応塔 ディメンション	1m×11mH×3塔(直列)	4m×11mH×3塔(直列)
スラリー予熱炉 ディメンション	3・1/2B×440m×1基	8B×440m×3基(並列)

*DPの予熱炉管径は最大 6B～8B 一基あたりの石炭換算負荷 540～940 t/d
 30万 t/d CPでは36基必要 基数を減らすにはどうすればよいか？

D P に お け る 予 熱 炉 の 理 論 昇 温 熱

装置規模 反応熱等	P P 設計	D P 推定			(混合炭)
	炭 種	ワンド	イリノイ	バトル	イリノイ/バトル
液化工程の反応熱 [10'kcal/t・Coal]	スラリー-鼓 パイパス時	282	250	378	314
予熱炉理論昇温熱 [10'kcal/t・Coal]	459	177	209	81	145
昇温温度領域 [℃]	130~400	(320~400)			(320~400)
予熱炉ΔP予想値 [Kg/cm ²]	5~25	<2	<10	<2	<5

スラリー予熱炉を不要にする方策

- ・ スラリー濃度高
- ・ 反応温度高
- ・ 循環ガス加熱炉からの熱供給

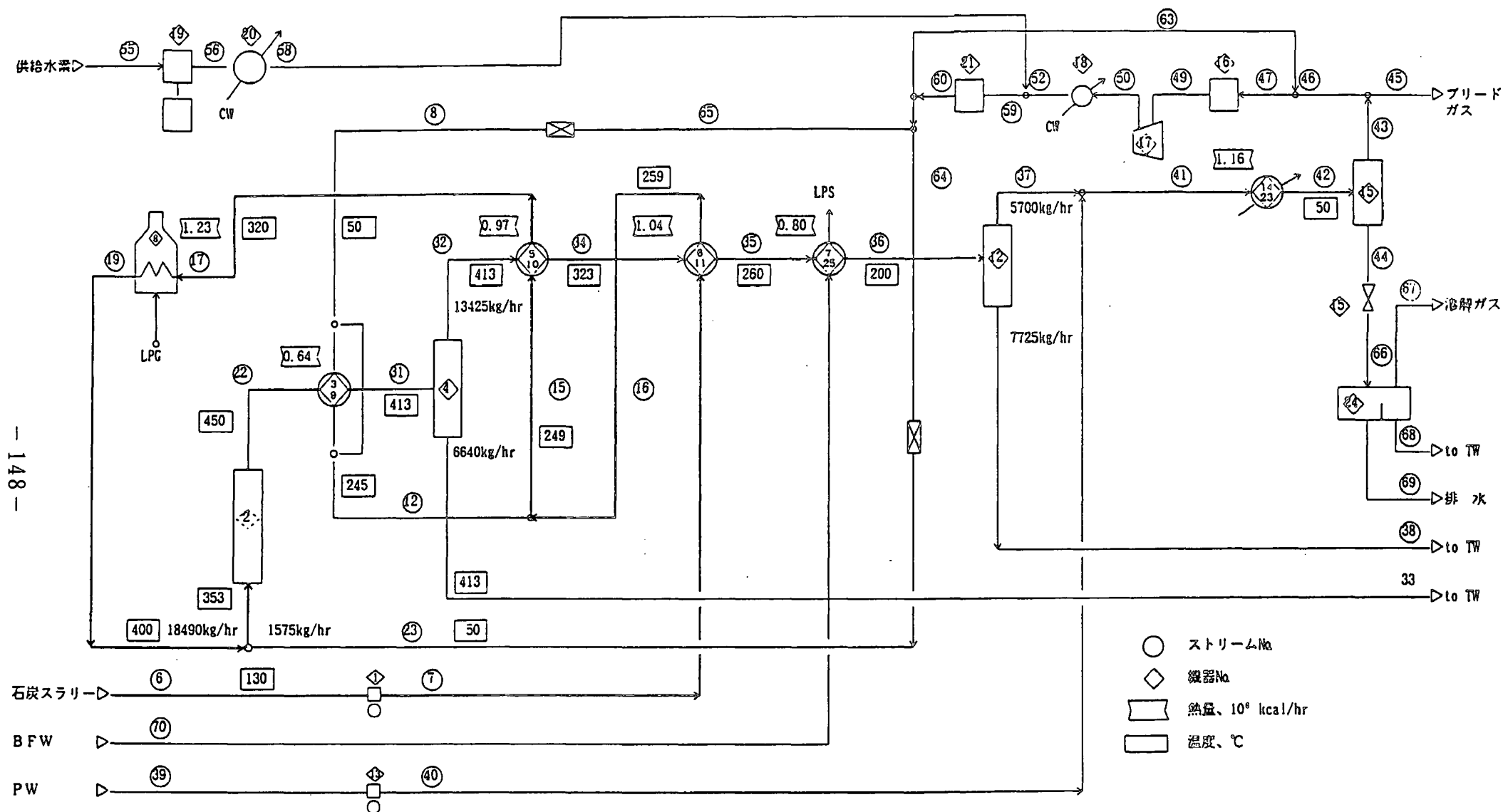
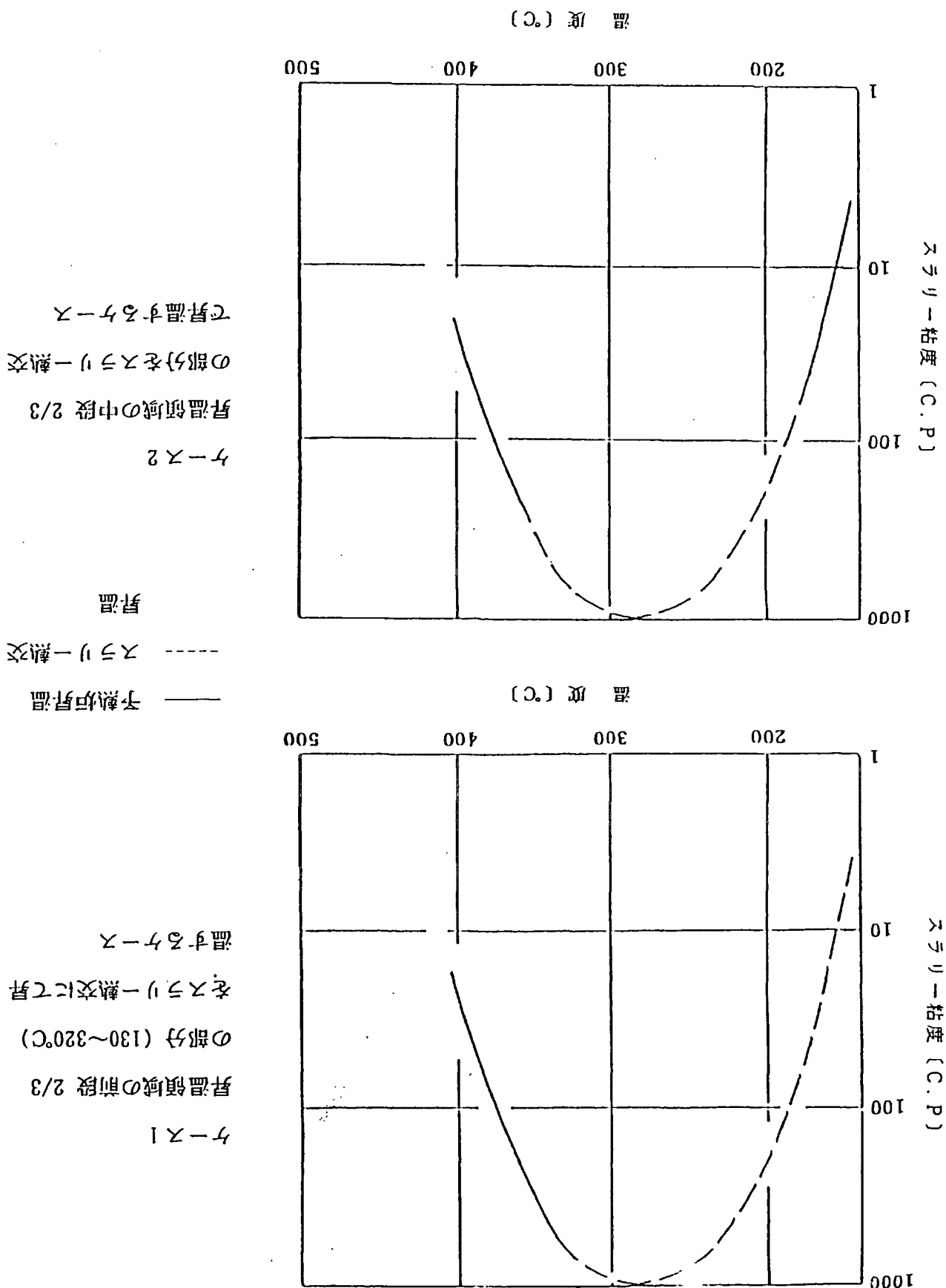


図 1.1.2-12 (ケース 1)
スラリー予熱炉負荷低減のためのプロセスフローシート
(V/L 新 Version のケース)

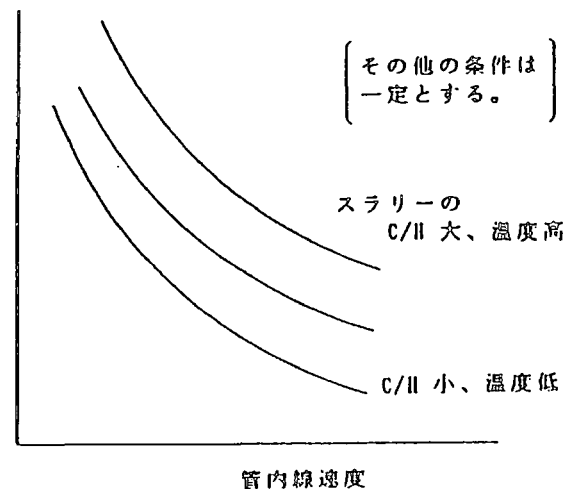
図
イリノイNo.6炭スラリーの想定粘度とスラリー熱交にて熱回収する
場合の予熱炉で昇温すべき温度領域



コーキングに影響すると思われる因子

- ・ スラリー中のコーキング物質 (C/H)
- ・ スラリー線速度
- ・ 管の境膜温度
- ・ 反応 (流体温度)
- ・ 溶剤種、スラリー濃度 (EDSではSOL)
- ・ V/L 比
- ・ 雰囲気 (H_2 、 H_2O etc.)
- ・ 炭種
- ・ その他 (流体の滞留状態、材質および材料の表面粗さ)

コーキング



エロージョンに影響すると思われる因子

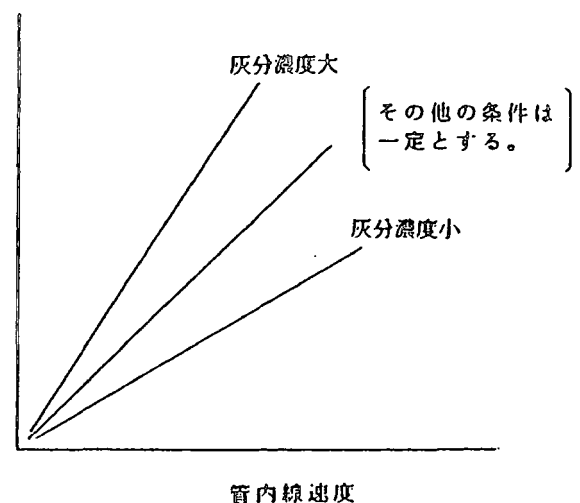
- ・ スラリー線速度 (固形物の運動エネルギー)

$$\text{エロージョン} \propto 1/2 \cdot m \cdot V^2$$

スケールアップするとmが大きくなり、エロージョンが顕著になる

- ・ スラリー中の灰分含有量
- ・ 固形物の硬度、比重
- ・ 固形物の粒径 (石炭の粒径)
- ・ 管の材質、強度
- ・ 管の曲率 (衝突角度)

エロージョン

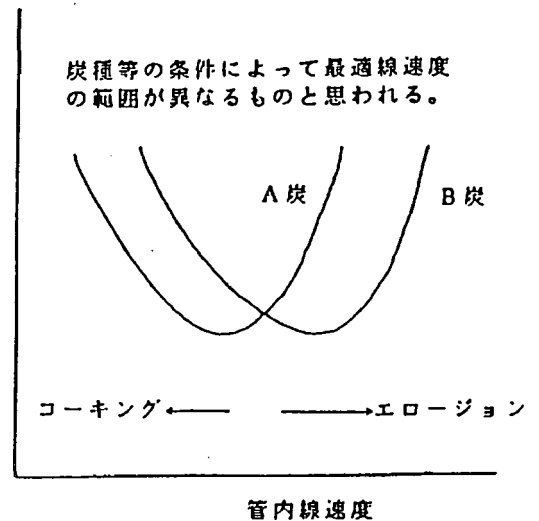


スケーリングに影響すると思われる因子

- ・ スラリー中の Fe と S の量
- ・ 雰囲気
- ・ 管の境膜温度
- ・ 管の材質
- ・ スラリー線速度

生成自由
エネルギー

トラブル性



結 論

1. スラリー予熱炉に関する現在までの知見をまとめることができた
2. DPのイメージを想定し、スケールアップ時の経済性向上策を提示した
 - ・ スラリーの高濃度化
 - ・ 圧力損失の低減策
 - ・ プロセス構成案と熱回収

今後の課題

1. スケールアップ技術の確立
2. DP、CPでは経済性の追及が要求される
3. このためには、PP等でどういうデータを採取すべきか
(見逃している研究項目はないか)

平成 3 年 1 月 2 4 日

殿

新エネルギー・産業技術総合開発機構

瀝 青 炭 液 化 部 会

部 会 長 真 田 雄 三

平成 2 年度第 3 回瀝青炭液化部会 開催の件

拝啓、時下ますますご清祥の段、お慶び申し上げます。

さて、掲題の件につきまして下記により開催致しますので、御多忙中とは存じますが、御出席下さいますよう御案内申し上げます。

敬具

記

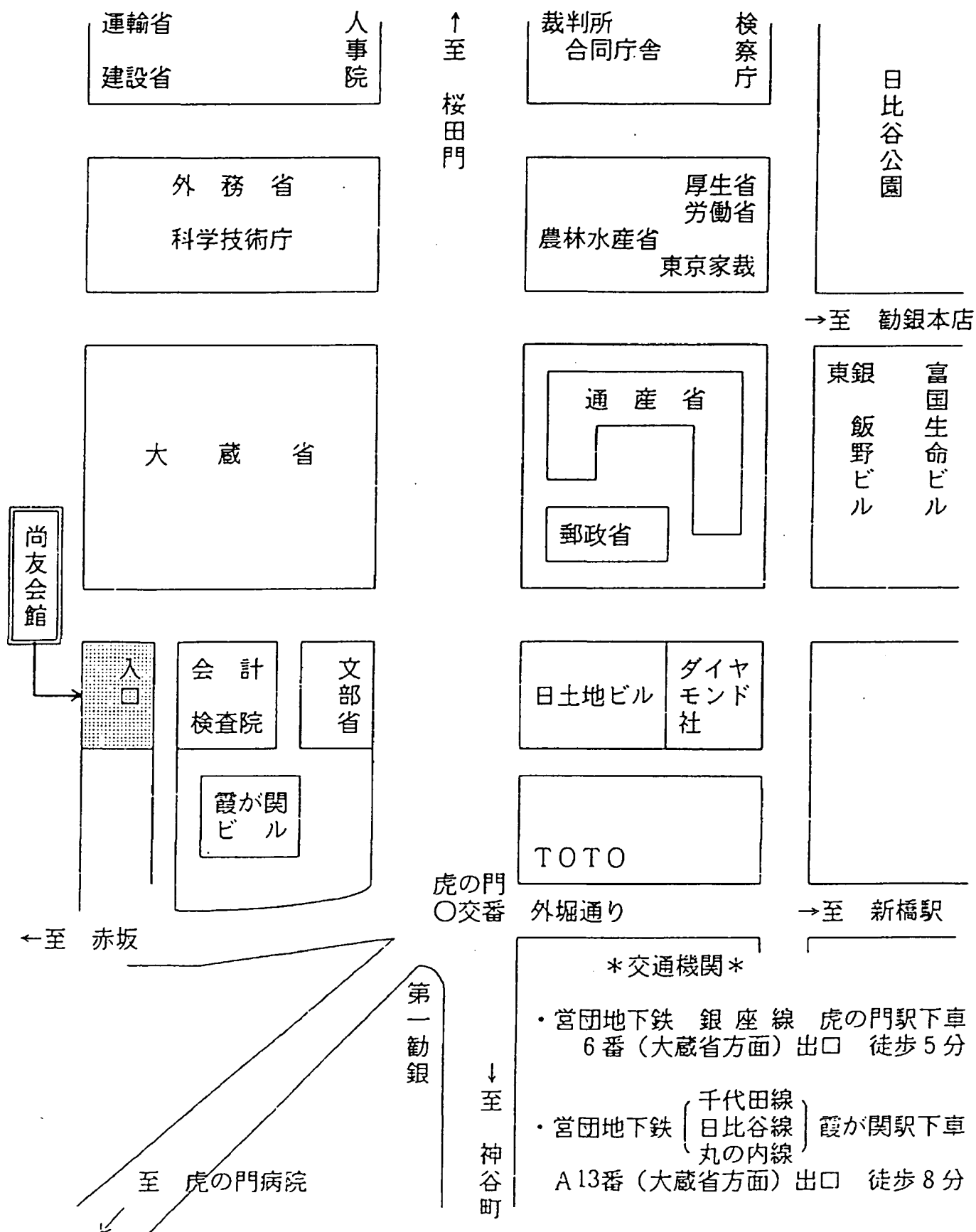
1. 日時 : 平成 3 年 3 月 4 日 (月) 1 0 : 3 0 ~ 1 5 : 5 5
2. 場所 : 尚友会館 N E D O 分室 会議室 (添付地図参照)
3. 議題 : 平成 2 年度研究成果の中間報告
4. 連絡先 : 新エネルギー・産業技術総合開発機構 石炭技術開発室

☎ 0 3 (3 9 8 7) 9 4 4 7 福山、白石

以上

* 尚友会館 N E D O 会議室 *

所在地：〒100 千代田区霞が関3-1-1
 TEL No.: 03-3593-3421~3
 FAX No.: 03-3507-0724



平成2年度第3回瀝青炭液化部会スケジュール

1. 挨拶 (10:30-10:45)

2. 議題

(1) 前回議事録確認 資料2-3-1 (10:45-10:50)

(3)パイロットプラント支援研究等の進捗状況

① 1 t / d P S Uによる研究 資料2-3-2 (10:50-11:10)

(新日本製鐵、三井石炭液化、日本コールオイル)

② 最適石炭精製技術の開発 (住友石炭鉱業) 資料2-3-3 (11:10-11:30)

③ 最適前処理技術の開発および留出油分布の改善 資料2-3-4-(1)(11:30-11:50)

(住友金属工業)

—— 昼 食 —— (11:50-13:10)

④ 石炭液化条件の研究 (三井造船) 資料2-3-5 (13:10-13:30)

⑤ 溶剤水添触媒の研究 (住友金属鉱山) 資料2-3-6-(1)(13:30-13:50)

(千代田化工建設) 資料2-3-6-(2)(13:50-14:10)

(3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究

① 150t/d P Pの進捗状況 (日本コールオイル) 資料2-3-7 (14:10-14:20)

② 試験調査概要 (日本コールオイル)

・ 液化溶剤性能の適性化 資料2-3-8-(1)(14:20-14:35)

—— 休 憩 —— (14:35-14:50)

・ スラリー予熱炉に関する試験調査 資料2-3-8-(2)(14:50-15:05)

・ 石炭スラリー性状に関する調査研究 資料2-3-8-(3)(15:05-15:20)

・ その他試験調査 資料2-3-8-(4)(15:20-15:50)

3. 部会長まとめ (15:50-15:55)

以 上

平成2年度第3回歴青炭液化部会議事録

1. 日 時 平成3年 3月 4日 (月) 10:30 ~15:55

2. 場 所 尚友会館 NEDO分室 会議室

3. 出席者 (敬称略)

部会長 真田 (北大)

委 員 小郷 (大阪市大)、佐藤 (公資研)、柴田 (九工試)、西嶋 (化技研)、
伊藤 (北大)、小谷川 (北開試、吉田委員の代理)、持田 (九大)

NEDO 上田、福山、倉田、桑原、西田、森下

サンシャイン推進本部 広田開発官、野中、佐古

委託先 N C O L ……岡村、浅尾、西林、松本、松尾

住 金 ……沼田、近田、平野

新 日 鐵 ……望月、杉山

三井石炭液化 ……久保、井口、武田、山本、山浦

住 友 石 炭 ……松尾、桑原

住 金 鉱 山 ……加茂、白石

千 代 田 ……横田

三 井 造 船 ……松尾、岩崎、橋本、谷道

NCOL 試験調査先 日 本 鋼 管 ……山口、横須賀、鈴木

出 光 興 産 ……北田、丹尾

三 菱 重 工 ……春木、藤田

石 炭 技 研 ……藤沢、杉内

(アンダーラインは発表者)

4. 上田室長挨拶

研究の概要について説明があった。

5. 会議事内容

(1) 資料2-3-1 前回議事録確認

内容にコメントがある場合には、事務局(NEDO)に連絡することとした。

(2) パイロットプラント支援研究の進捗状況

①資料2-3-2 1t/dPSUによる研究 (新日本製鐵、三井石炭液化、NCOL)

Q：触媒を変化させれば、各種データが異なるはずだ。触媒は同一のもののみ使用し、一
次触媒の研究がストップしているように見える。1次触媒を変えた研究も行うべきだ。

A：今後の問題として考えたい。

Q : P Pでも合成硫化鉄を使うのか。

A : P Pでは合成硫化鉄を使う計画である。スタート触媒としては天然鉄鉱石または天然パイライトを予定している。

Q : 鉄鉱石では予熱炉で閉塞するとの報告があるようだが。

A : B S U等でもテストしており、クリアできると考えている。

②資料2-3-3 最適石炭精製技術の開発（住友石炭鉱業）

Q : 油添加率をもっと下げられないか。

A : 油添加率の低下は可能である。通常の造粒では油添加率が数%である。しかし、油添加率を低下させると造粒物の粒子径が減少するため、現行の60 meshスクリーンでは、石炭回収率が低下するものと思われる。また造粒炭からの排水を考えると粒子径は大きい方が有利であるので、ある程度の油添加率は必要である。

Q : 造粒による脱灰性を推定できるか。

A : 石炭の金属分布（E P M A等による表面分析）を調べることによりある程度は可能である。

Q : イリノイ炭は脱灰率を高くすることは期待できないのか。

A : 細かくすれば脱灰率が上げられるであろう。

Q : 液化プロセスにどのように組み込むか。

A : 石炭と循環溶剤を混合する前の段階に組み込む。一般的なO Aと異なり造粒剤を回収する必要がなく、そのまま循環溶剤を加えて液化反応に提供できるメリットがある。

Q : U O P特性係数で油を特性付けたらどうか。

A : 水素分布測定を行って油と脱灰性の関係について検討しているが、今後U O P特性係数も使用して検討したい。

Q : 1 ~ 2 %で済むのなら、循環溶剤以外でもよいのではないか。

A : 脱灰のために液化プロセスを考えると、他の油を持ってくるということは考えていない。あくまでも、液化プロセスの経済性を向上させることである。

③資料2-3-4 液化用炭の最適前処理技術の開発

および留出油分布の改善に関する研究（住友金属工業）

Q : 反応時間60分を境に生成物収率の変化の様子が異なる。油の性状（元素組成、f a等）は変化しているか。また、この結果から触媒の機能について考えられないか。

A : 元素分析、¹H-NMR分析等を行っているので検討してみたい。

Q : 反応前後の油の量および留分分布の差から石炭液化油の留分分布を算出する方法において、溶剤の留分変化を考慮していないが問題はないか。

A : これから石炭の反応を論じるのは確かに問題がある。しかし、プロセスから生成する製品および循環溶剤性状の変化を論じるための手法としては有効と考えられる。

Q : 循環溶剤中のn-パラフィンの蓄積量が石炭からの生成量に依存し、溶剤中のn-パラフィンの分解を考慮しないとすると、混合炭によっても蓄積量が減少しないのではないか。

A : 減少する。また、n-パラフィンの蓄積量は石炭からのn-パラフィンの生成のみに

依存するのではなく、製品としての抜き出し量（パラフィンの沸点分布より推算）との関係で決定される。

Q：n-パラフィンの蓄積量には原炭の配合率による加成性が成立すると考えてよいのか。

A：1：1混合炭の場合に原炭の中間値を示したというデータだけで、理論的な裏付けはない。ただし、従来の検討結果を併せてみると、溶剤性状に原炭の配合率による加成性が成立するとしてほぼ推察できると考えられる。

Q：液化油を用いて精製した石炭の検討結果について原炭と液化特性が変わらないというのはどういうことか。メリットは何か。

A：有害成分を除去しても液化反応に関与する石炭質には大きな影響がないということである。また、一連の前処理のメリットは脱灰効果と考えられ、これによりプラント単位当たりの液収量の増加が期待できる。

④資料2-3-5 石炭液化条件の研究（三井造船）

Q：温度差はどれだけつけられるか。

A：低い方は430℃はできる。高い方は460℃が限界であろう。

Q：G/Lを大きくしたら良くなるか。

A：重質分の滞留時間が長くなるので、僅かだが良くなるだろう。

Q：塔間のサンプルは取れるか。

A：サンプル口はあるが現在は使用していない。

Q：イリノイ炭ではHSが多いが、もっと絞れそうか。

A：温度を高くすると絞れるかもしれない。

Q：BSUでのテストで言える結論は何か。

A：炭種選定をやってきたが、NEDOLプロセスは直接水添モードと比較して液収率が良い。

Q：Low-High、High-Lowのどちらが良いか。

A：反応化学からは、Low-Highが良いと思う。一段目が水素添加、二段目が水素化分解の役割を果たすと考えられる。

⑤資料2-3-6-(1) 溶剤水添触媒の研究（住友金属鉱山）

Q：カルシウム修飾の狙いは何か。

A：活性点をマイルド化して長寿命化を狙っている。

Q：図2で言えばカルシウムは何処で入れるのか。

A：ゼオライトの中に既に入っている。

Q：アルミナ水和物は何故必要か。

A：アルミナは水素化、ゼオライトはn-パラフィン分解のため混合している。また、ゼオライトのみでは失活が早い、アルミナを入れると失活が防げる。

資料2-3-6-(2) 溶剤水添触媒の研究（千代田化工建設）

Q：硫化剤添加量を変えた場合、脱硝、脱硫はどうなるか。

A：脱硝は水素化反応と同様な傾向を示す。脱硫は硫化剤添加量に関係なく、硫化剤無添

加ベースでの脱硫率は一定である。

Q：初期の活性劣化はカーボン堆積によるものか。そうであれば、再生は可能か。またその実績はあるか。

A：そのとおりである。本年度のテストではないが、失活した触媒を空気燃焼再生し、活性が再現されることを確認している。

(3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究

①資料2-3-7 150t/dP Pの進捗状況

②試験調査概要

資料2-3-8-(1) 液化溶剤の適性化（三菱重工業）

Q：NSQ Iは溶剤中のドナー水素量とKで表されているが、その他の項目についても考慮する必要があるのではないか。

A：昨年度も同様の質問を受けたが、Kを細分化するには純品を用い且つ実験回数を非常に多くする必要があり、現状では細分化していない。

Q：反応率Rの実験値と推参値の関係図において、FR①による値がかけはなれているが。

A：テトラリンとアルキルテトラリンではFR①の係数aが実際は相違すると考えている。現状ではテトラリンとアルキルテトラリン類の構成比を固定してaを出していること及び今回の溶剤は従来に比べテトラリン類を多量に含むため、FR①に影響が大きく出たためと考えている。

Q：昨年度の報告ではK値は石炭固有の値であると言われ、今年度は溶解能であると言われたが。

A：Kは石炭毎に異なる値で溶解力およびその他の因子を含んだ値である。

Q：NSQ Iの式においてRは温度の関数か。

A：450℃×60分の液化試験により求めたもので温度の関数ではない。

Q：イリノイNo. 6炭循環溶剤と各石炭との組合せが液化率が高くなっているが、その理由は何か。

A：イリノイNo. 6炭循環溶剤は他の溶剤に比べ多環で芳香族性が高く、溶剤性能として良と考えている。

Q：NSQ Iを異種石炭溶剤の液化試験に適用できないか。

A：適用性を検討したが、現状では結論が出なかった。

Q：反応過酷度を求める式において活性化エネルギー（E）は一定でいいのか。Eはいくらか。

A：Eは石炭毎に異なる値と思われるが、亜瀝青炭に相当する一定の値(E=30kcal/mol)を用いた。

Q：液化反応過程におけるスラリー粘度のピーク温度はどの石炭の場合も同じか。

A：太平洋炭の場合300℃～430℃位までブロードな粘度上昇が見られるが、ワンドアン炭では360℃～410℃に、イリノイ炭では380℃～410℃位の温度でややシャープな粘度上昇パターンが見られ、炭種毎に異なっていた。

Q：粘度測定における昇温速度はいくらか。

A : 370℃/hr (約6℃/min) で測定した。

資料2-3-8-(2) スラリー予熱炉に関する試験調査 (日本鋼管)

Q : 溶剤の効果に関して検討しているが、使用した溶剤はどのように作ったか。

A : 溶剤は提供してもらった。変化については分析中である。

資料2-3-8-(3) 石炭スラリー性状に関する試験調査 (三井造船)

資料2-3-8-(4)① 石炭輸送・保管試験調査 (日本鋼管)

Q : コークス用炭以外で大量に船で運ぶ例はないか。

A : 例は少ない。

Q : イリノイ炭のようにパイライトが多いものは、特に発熱しやすいということはないのか。

A : 長期保管してあったせいか、イリノイが特に発熱し易いということではなかった。

資料2-3-8-(4)② 自然発火試験調査 (出光興産)

Q : 液化用炭は従来の石炭と異なるので、従来と管理方法がかなり違うのか。

A : 液化用炭は自然発火し易い方であるが、燃焼用石炭でも発火し易いものもあり、共通点もある。

6. 部会長まとめ

以 上

1. 日 時 平成2年12月10日(月) 13:30 ~16:25

2. 場 所 NEDO 30F 360会議室

3. 出席者 (敬称略)

部会長 真田(北大)

委 員 小郷(大阪市大)、佐藤(公資研)、柴田(九工試)、西嶋(化技研)、
伊藤(北大)、諸岡(九大)、吉田(北開試)、持田(九大)

NEDO 上田、福山、倉田、桑原、西田、北村、白石

委託先 NCOL……岡村、浅尾、吉田、中村

住 金 ……沼田、近田、平野

新 日 鐵 ……小林、川端、寺下、佐藤

三井石炭液化 ……武田、井口

住友石炭 ……大高、桑原

住金鉱山 ……鈴木、加茂

千代田 ……横田

三井造船 ……松尾、岩崎、橋本、永田

NCOL 試験調査先 日本鋼管 ……山口、横須賀

出光興産 ……家村

(アンダーラインは発表者)

4. 上田室長挨拶

研究の概要について説明があった。

5. 会議事内容

(1) 資料2-2-1 前回議事録確認

内容にコメントがある場合には、事務局(NEDO)に連絡することとした。

(2) パイロットプラント支援研究の進捗状況

①資料2-2-2 1t/dP S Uによる研究 (新日本製鐵、三井石炭液化、NCOL)

Q: スラリー加熱炉中での沈降物は反応器中では見られないか。

A: スラリー加熱炉中での沈降物はピロタイトおよびトロイタイトである。一方反応器中の蓄積物はCa等である。スラリー加熱炉中での沈降物の由来は今後の課題である。

Q: ワンドアン炭とイリノイ炭の残渣の特徴は何か。

A: 設計基準である残渣の軟化点180℃に対応する残渣中H1分はワンドアン炭で96%、イリノイ炭で87%である。

Q : RUN 0 2 0 2 で溶剤水素化触媒は交換したか。

A : 交換した。

Q : ワンドアン炭とイリノイ炭の生成油の違いは何か。

A : イリノイ炭では軽い部分が多い。

②資料2-2-3 最適石炭精製技術の開発（住友石炭鉱業）

Q : 脱灰の目標値はなにか。

A : 石炭回収率は95%以上である。脱灰率は石炭によるので何%とは言えない。物理的方法で取れるものと取れないものがある。しかし、30～40%以上になるように考えていきたい。

Q : 界面活性剤は使っているか。

A : 使っていない。将来使用せざる得ない場合が生じたら、その時点で考慮する。

③資料2-2-4 液化用炭の最適前処理技術の開発

および留出油分布の改善に関する研究（住友金属工業）

Q : S/F e の数値は原子比か。

A : 原子数比である。

Q : 各研究グループから色々なデータが出ている。各グループを横断したデータの整理が必要である。炭種による差についても石炭の構造、灰の組成からこうあるべきという方向を出して行くべきである。そのためにはデータの整理が必要である。現在その時期に来ていると思うが。

A : 先ず、データの比較検討を行っている。

（NEDOコメント）：

日本の液化研究の特徴として、鉄系触媒を使っていることがある。褐炭、瀝青炭両方とも、鉄系触媒の研究を今後続けて行く必要がある。今御指摘があったように鉄系触媒のデータは褐炭からはPP、支援研究の0.1 t/dの装置から出ている。一方瀝青炭からは、PSU、BSU、並びに住金のチームからも出ている。その他、国立研、大学からもデータが出ている。そういう結果に関してシンポジウムを開いて検討することを考えている。

また、もっと活性の高い触媒、もっと経済性のある触媒など研究ターゲットはまだある。この点に関しては、日本の液化研究で中心となる研究チームをNEDOの中でなんとかしたいということで模索している。

Q : ガス収率に対して反応圧力の影響がないが、この点のもう少し詳しい説明を聞きたい。

A : 反応圧力はオートクレーブの最高圧力である。条件を大きく振ると減少する傾向が認められる。

Q : オートクレーブと小型連続装置は対応するか。

A : 少しでも違う条件を排除するために、溶剤、石炭のロット、触媒などの条件をを合わせて実験をしている。逐次反応モデルを作って数値をフィッティングする解析を行っているが反応時間、反応圧力などをどう合わせるかに関した実験が必要である。

Q : オートクレーブの実験では昇温するのに時間がかかる。その間の反応の影響があるの

で、得られた結果では留出油分布に変化が無かったからといって留出油分布が制御出来ない結論付けられないと思うが。

A : オートクレーブでは細かく条件を振った実験ができる特徴がある。無論、連続系の装置での確認実験は必要である。

Q : ガス中に逃げる硫黄はどのくらいか。

A : 硫黄の添加量を変えた実験で出てくる硫化水素を見ると、系内全硫黄に大体比例している。全硫黄のほぼ6割が硫化水素として出ている。

Q : 混合炭による協同効果はあるか。

A : 実験を行ったのは2点であるので、細かくは言えない。

Q : 配合炭の液収率は加成性が成立すると思う、一方軽質油と重質油の比率に関しては疑問があるが、この点の検討は出来ないか。

A : 前年度、混合炭使用時の循環溶剤の研究ということで重質油留分の濃度変化を検討した。選ぶ炭種によると思うが、ワンドアン、イリノイ、その混合炭の3者間では加成性があつた。実験はオートクレーブで行ったので、循環系でどうなるかは言えない。

④資料2-2-5-(1) 溶剤水添触媒の研究 (住友金属鉱山)

(コメント) :

資料の図8は、細孔半径と細孔容積でデータを整理しているが、表面積から見た解析が必要と思う。

Q : 金属担持量と細孔分布は独立に制御出来ないか。

A : 金属担持量を変えても、細孔半径を44~46 Åと大体同じに出来た。

Q : 細孔半径をほぼ一定にした触媒で金属担持量を増やした場合、細孔容積が小さく活性が低い。細孔半径が大きく金属担持量も多い触媒はできないか。

A : 触媒表面で単分子層を形成するのに必要な金属担持量は20%に満たない。金属担持量が15%を越えると著しく触媒の表面積が減少するという制約がある。

(コメント) :

活性金属が水添活性に対して負の効果があるというのは、活性金属担持量を増やした場合表面積が減少したという条件の中での結果であり、一般化するのは困難ではないか。

資料2-2-5-(2) 溶剤水添触媒の研究 (千代田化工建設)

Q : パラフィン製品として抜き出せばいいので多くてもいいのではないか。

A : 溶剤中に蓄積しないようにする必要がある。

Q : ディーゼル油を作る時にはパラフィンが多くてもいいと思うが、プロセスを組み上げる上でそういう方向の検討はしないのか。

A : 議論はしているが、現段階では、組み入れるところまでできていない。

⑤資料2-2-6 石炭液化条件の研究 (三井造船)

Q : スラリー濃度40%と45%に差があるが温度も変えたのか。

A : 以前脱灰しないワンドアン炭で運転した時に液収率が下がる傾向があつたので、液化

反応温度と水素化反応温度を高くした。

Q：スラリー濃度を45%から50%に高くした時、液収率が減少しないという結果は、スラリー高濃度化を考える上で大変好ましい結果と思う。

A：両者は同じ条件の連続した運転で、始め45%で運転を行い、途中で50%に切り換えて運転したものである。両者には差が無かった。スラリー濃度を上げて、液収率は減少しなかった。

Q：脱灰炭の灰分レベルはどの程度か。

A：脱灰しない場合ワンドアン炭は10～11%程度の灰分がある。脱灰炭では4.7%まで灰分が減少している。

Q：脱灰炭の50%スラリー運転の場合、運転上の問題はなかったか。

A：特に問題はなかった。脱灰炭は運転上好ましいようだ。

Q：脱灰炭では、残渣が減少し、アスファルテンも減っている。オイル、ガスはどうか。

A：オイルはあまり増加しない。アスファルテンが減った分は、ガスになっていると思われる。

Q：段温度差の実験はワンドアン炭以外ではないか。

A：ワンドアン炭の実験のみである。

Q：440℃と460℃の段温度差の実験で、反応温度はうまく制御できるか。

A：第1反応塔を440℃、第2反応塔を460℃にする実験は問題ないという見通しで実験を行った。第1反応塔を460℃、第2反応塔を440℃にする実験ではスラリーの温度を下げる必要があるのでうまく温度が下がるか懸念したが、うまく制御できた。BSUは熱放散大きいのでこういった条件でも制御しやすいのかもしれない。

(3) 瀝青炭液化パイロットプラントによる研究

①資料2-2-7 150t/dPPの進捗状況およびスラリー予熱炉に関する技術検討結果

Q：スラリー予熱炉に関して循環ガスでなく、新水素を予熱炉に入れる方法は考えられないか。

A：それでもかまわない。なお、予熱炉に入る循環ガスには新水素も含まれている。

Q：PPの予熱炉は440mと随分長いと思うが、伝熱の関係からスラリー温度を所定の温度まで高めるためには、これだけの長さが必要という結論になるのか。

A：ヒートフラックスとスラリー予熱炉の表面積を考慮して長さ方向に逐次伝熱計算をした結果である。

Q：予熱炉を短く出来ないか。

A：130℃から400℃まで、全てスラリー予熱炉で昇温するのでなく、130℃から320℃まではスラリー熱交で昇温し、スラリー予熱炉では320℃から400℃までの昇温を行うことにすれば、予熱炉の長さを短くできる。

Q：予熱炉での加熱を昇温が遅い条件で行う場合、太く短いパイプの予熱炉で出来ると思う。しかし反応に対し昇温速度の影響が考えられるのでこの点の考慮が必要になると思う。スラリー熱交で320℃まで加熱するというのは320℃まではあまり昇温速度の影響がないということか。

A：スラリー予熱炉内の反応に対する昇温速度の影響は今後の検討課題である。

DP／CPの経済性を念頭において考えると、やるべき課題はたくさんある。そういう課題を念頭においてPPのデータを取りデータ解析を行って、次のステップにつなげることが大事だと思っている。

6. 部会長まとめ

以 上

平成 2 年度第 3 回 瀝青炭液化部会資料

1 t / d プロセスサポートユニット
(P S U) による研究

平成 3 年 3 月 4 日

新 日 本 製 鐵 株 式 會 社
三 井 石 炭 液 化 株 式 會 社
日 本 コ ー ル オ イ ル 株 式 會 社

1. 平成2年度研究実施内容

1. 1 研究計画

本年度はP S Uの設備改修、研究計画の作成、運転研究、環境調査および技術調査を実施する。

1) P S U設備建設、点検補修

平成2年度分設備工事、高圧ガス保安検査、自主検査、第一種圧力容器の性能検査等の定期検査ならびに補修を実施する。

2) 運転研究計画の作成

3) 運転研究の実施

NEDOLプロセスの総合運転性を確認するため、イリノイNo.6炭による50日×2Runおよび20日×1Runの運転を実施し、解析を行う。

表-1 平成2年度の運転スケジュール

	H2. 4	5	6	7	8	9	10	11	12	H3. 1	2	3
石炭 装 入 運 転		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

4) 環境調査の実施

プラントの運転に伴う周辺環境への影響調査を実施する。

5) 技術調査

プラント運転のための石炭液化に関する技術調査を実施する。

1. 2 成果

1) P S U設備建設、点検補修

保安検査、定期自主検査のための機器開放、および各運転後に開放検査、補修を実施した。

2) 運転研究計画の作成

平成2年度研究実施詳細計画の検討、長期研究計画の検討、各種標準書の見直し整備を実施した。

3) 運転研究の実施

イリノイNo. 6炭を対象に50日×2Runおよび20日×1Runのスラリー運転をを計画し、実施中である。また、平成1年度運転研究において発生した各種問題点の対策を実施し、その効果を確認する。

- ・液化反応条件が液化生成物収率に及ぼす影響のデータ取得

表-2 平成2年度の調査条件

Run No	調 査 条 件
Run 0201	反応温度 450、435℃
Run 0202	反応温度 460℃ 反応圧力 150、190 kg/cm ² G 触媒添加量 1、2 wt%
Run 0203	ガス液比 500、900 Nℓ/kg

4) 環境調査の実施

イリノイNo. 6炭による運転時の排水、臭気、振動等についての調査を実施した。

5) 技術調査

プラント運転のための石炭液化に関する以下の技術調査を実施した。

- ・石炭液化装置運転にかかわる液化油蒸留分離技術の調査
- ・溶剤水素化触媒の劣化についての調査 など

2. Run 0202の運転研究の概要

Run 0202は10月11日コールインし、12月5日スラリーフィード停止まで1083時間のスラリー運転を行った。その間、5条件の物質収支の取得とプロセスデータの取得を行うとともにRun 0201における運転操作上の懸案事項であったスラリー予熱器の閉塞、減圧蒸留塔デミスター閉塞、溶剤水素化触媒の活性低下等の諸問題について各種の対策を実施し、その効果を確認した。

2. 1 運転条件

表-3 Run 0202の運転条件

液 化 反 応 工 程	原料石炭	イリノイNo. 6炭	
	液化触媒	合成硫化鉄	
	反応温度 [°C]	450、460	
	反応圧力 [kg/cm ² G]	150、170、190	
	溶剤/石炭	1.5	
	触媒添加量 [wt%]	1.0、2.0、3.0	
	反応時間 [hr]	1.0	
	G/L [Nℓ/kg]	700	
溶 剤 水 素 化 工 程	循環ガス水素濃度 [vol%]	85	
	触媒	KF153S	
	硫化剤	DMD S	
	反応温度 [°C]	300 ~ 355	
	反応圧力 [kg/cm ² G]	100	
	G/L [Nℓ/kg]	500	
	循環ガス水素濃度 [vol%]	97	
	循環溶剤の f a	0.55	

3. 運転結果および考察

3. 1 Run0201における懸案事項とその対策

表-4 Run0201の懸案事項とその対策

Run0201の懸案事項	原因	今回の対策	結果
1. スラリー加熱器の閉塞	触媒または石炭中の灰分の沈積	スラリー加熱器への水素供給量増加(35 →63.5 Nm ³ /hr, 管内流速1.5 →2.2 m/s)	良
2. 減圧蒸留塔デミスターの閉塞	減圧蒸留塔内での過熱および突沸	1. 液面～デミスター間の距離の変更 (1710→2310mm)	良
3. 溶剤水素化触媒の活性低下	循環溶剤中のスラッジの沈積	2. 熱媒温度のコントロール (過熱、突沸防止) 3. 減圧重質軽油秤量槽内に『セキ』設置によるスラッジの除去	良
4. 溶剤水素化予熱器の差圧上昇	循環溶剤中のスラッジの沈積	4. 減圧蒸留塔の圧力管理強化	未解決

表-5 スラリー加熱器閉塞物の性状

	元素分析 (wt%)				灰分 (wt%)
	C	H	N	S	
①閉塞物	9.42	0.72	0	15.37	80.60
②壁付着物	5.89	0.58	0	21.96	93.40
③参考	68.39	4.96	1.29	2.89	12.20

但し

- ①閉塞物：代表サンプル
- ②壁付着物：コイルの下部壁付着物
- ③参考：イリノイNo. 6炭

表-6 溶剤水素化予熱器閉塞物の性状

	元素分析 (wt%)				灰分 (wt%)
	C	H	N	S	
①閉塞物	25.27	1.92	0.54	—	57.62

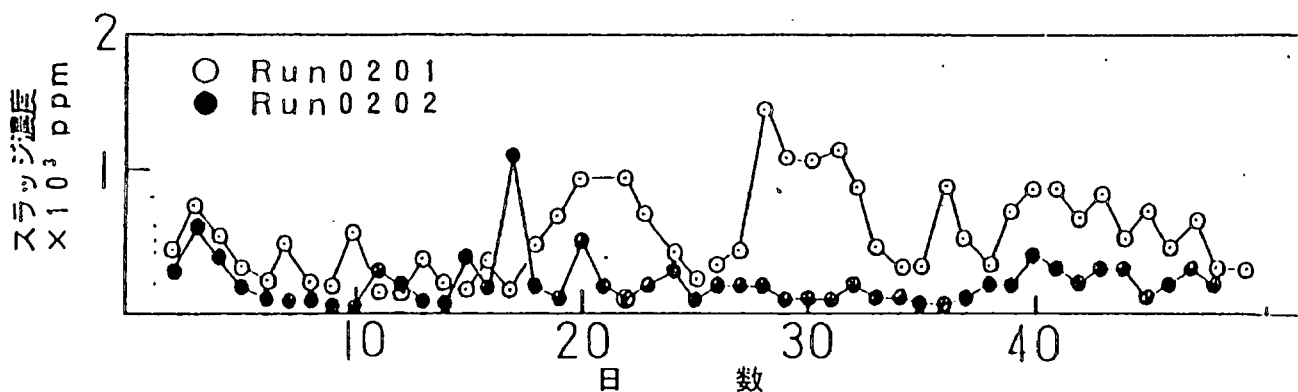


図-1 水素化前溶剤のスラッジ濃度

3. 2 収率におよぼす反応温度、反応圧力、触媒添加量の影響

1) 反応温度の影響

- ・液化油の収率は反応温度の上昇とともに増加する。
- ・残渣の収率は反応温度の上昇とともに減少する。
- ・ガスの生成は反応温度とともに増加する。
- ・液化油収率は反応温度 435～450℃ではイリノイ No. 6 炭の方が低いが、460℃ではほとんど液化油の収率には差がない。また、ワシントン炭では反応温度が 450℃以上になると収率の低下が認められるが、イリノイ No. 6 炭ではこの傾向が見られない。
- ・ガスの生成量はワシントン炭、イリノイ No. 6 炭ともあまり変化がない。
- ・残渣の収率はワシントン炭、イリノイ No. 6 炭とも反応温度の上昇とともに減少しており、残渣収率の差が液化油の収率の差となっている。

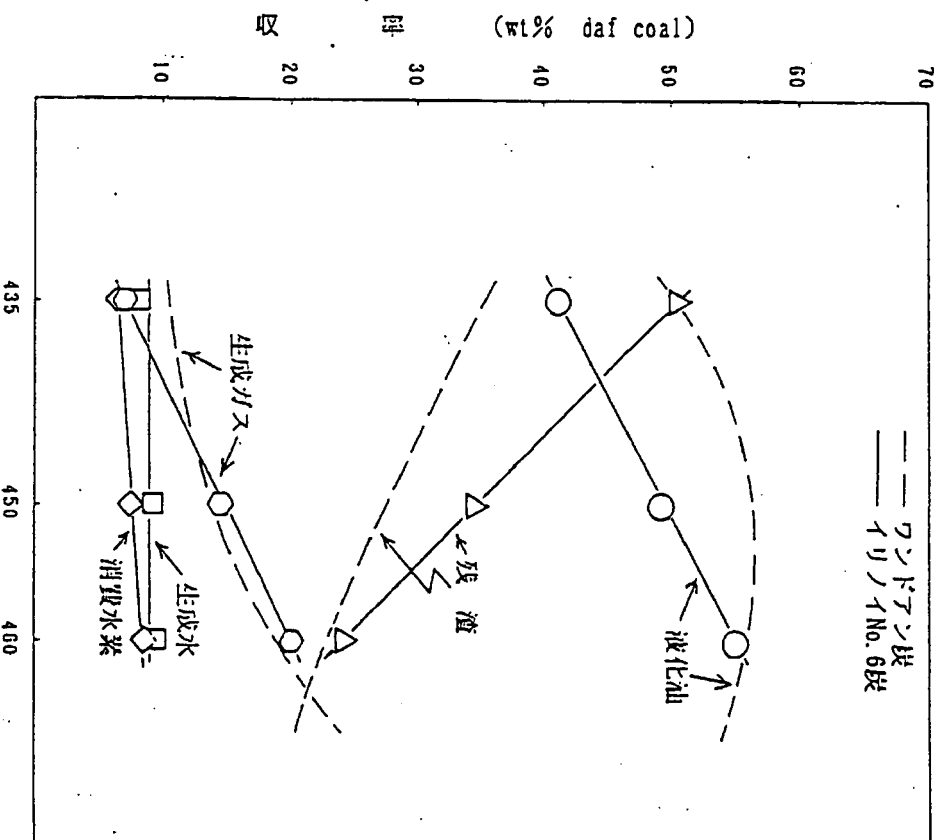


図-2 生成物収率に及ぼす液化反応温度の影響

2) 反応圧力の影響

- ・液化油の収率は反応圧力の上昇とともに増加するが、170～190 kg/cm²Gでの液化油の収率の増加は僅かである。
- ・残渣の収率は反応圧力の上昇とともに減少するが、170～190 kg/cm²Gでの残渣収率の減少は僅かである。
- ・ガス生成量は反応圧力の上昇とともに徐々に増加する。
- ・水素消費量は反応圧力にはほとんど影響されない。
- ・イリノイ No. 6 炭の液化油の収率はワシントン炭に比べ全ての圧力において5% 前後少ない。
- ・イリノイ No. 6 炭の残渣の収率はワシントン炭に比べ高いが、反応圧力が高くなるにつれてその差は小さくなる。

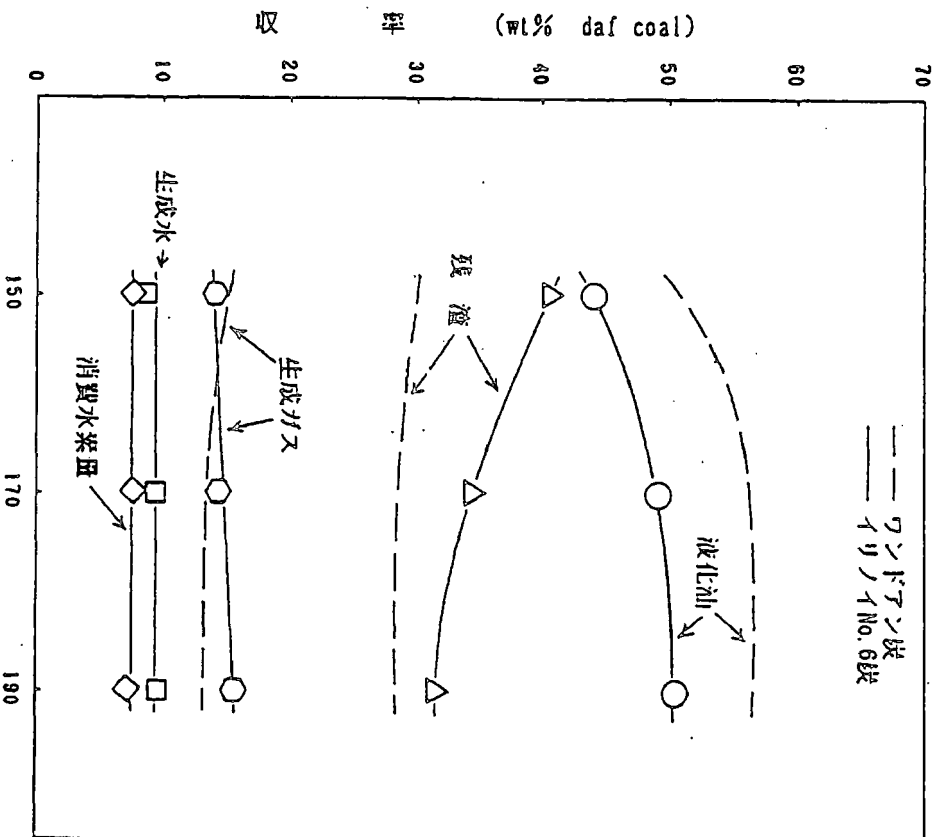


図-3 反応圧力 (kg/cm²G) 生成物収率に及ぼす液化反応圧力の影響

3) 触媒添加量の影響

- ・ 液化油の収率は触媒添加量 2 wt% までは増加するが、2 wt% 以上ではほとんど変化しない。
- ・ 残渣の収率は触媒添加量 2 wt% までは減少するが、2 wt% 以上では変化しない。
- ・ 水素消費量は触媒添加量にはほとんど影響されない。
- ・ イリノイ No. 6 炭の液化油の収率はワンプアン炭に比べ 3～5% 少ない。

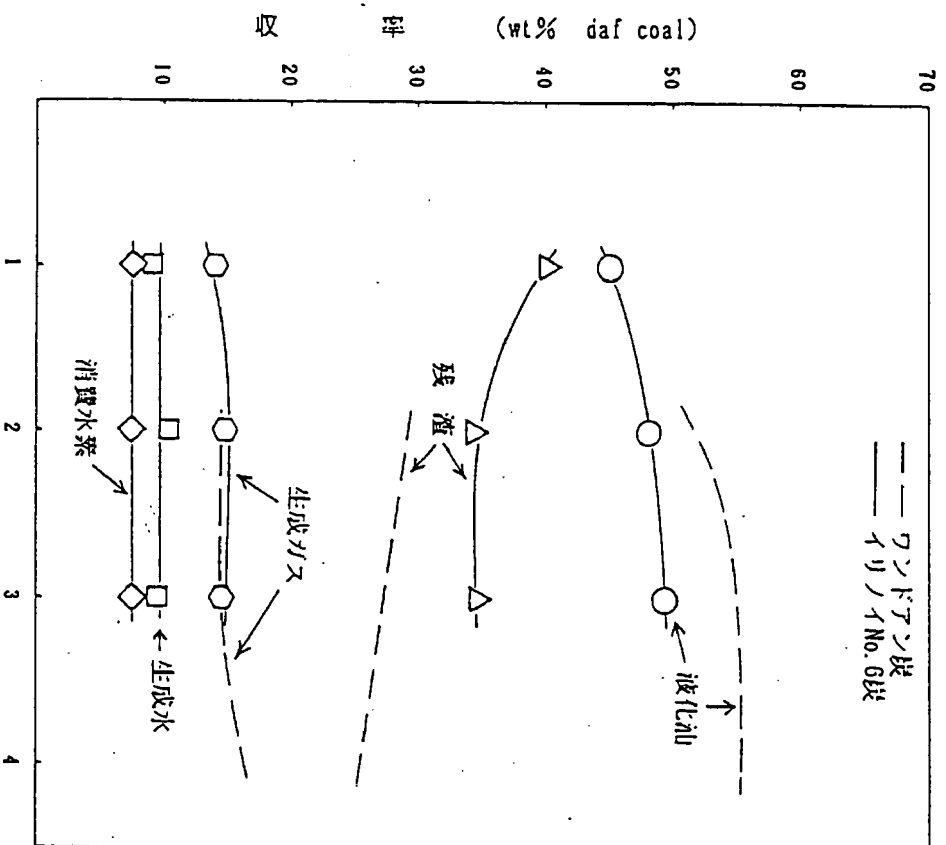


図-4 生成物収率に及ぼす触媒添加量の影響

3. 3 液化反応塔内固形物抜き出しについて

Run 0 2 0 1 の運転では、1 0 0 時間以内で抜き出し間隔を変更したが、固形物抜き出しへの影響は見られなかった。よって、Run 0 2 0 2 の運転では、さらに抜き出し間隔を延ばし、抜き出し固形物への影響調査を実施した。

表-7 反応塔固形物抜き出し条件および実績

		Run 0 2 0 2			〔参考〕 Run 0 2 0 1		
		DC201	DC202	DC203	DC201	DC202	DC203
抜 出 条 件	差圧 [kg/cm ²]	5	10	10	30 → 5	25	25
	拔出時間 [秒]	10×2 回	10×1 回	10×1 回	10×2 回	10×2 回	10×2 回
	拔出間隔 (時間/回)	100~200	100~200	100~200	20~100	20~100	20~100
抜 出 実 績	総拔出量 [kg]	17.6	16.7	18.5	137.2	320.6	183.9
	総固形物量 [kg]	3.8	3.1	2.7	35.7	85.2	42.1
	総灰分量 [kg]	2.4	2.2	1.9	20.7	58.4	28.9
残 留 物	固形物量 [kg]	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3	1.4
	灰分量 [kg]	0.3	0.2	0.14	0.2	0.2	1.1
スラリー運転時間 [hr]		1083			1267		

1) 抜き出し物中の固形物濃度

今回、実施した抜き出し間隔の範囲内では、抜き出し間隔による抜き出し固形物濃度への影響はみられない。

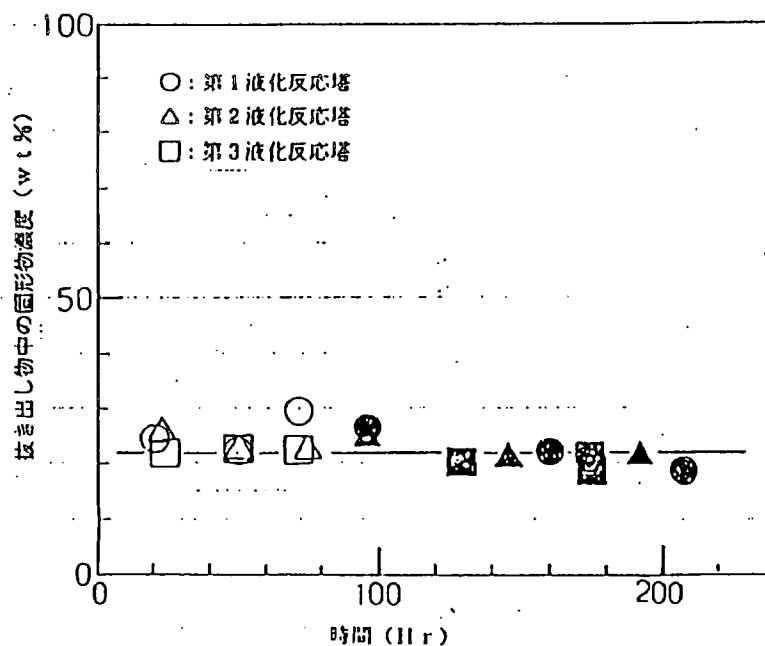


図-5 抜き出し間隔と抜き出し物中の固形物濃度の関係

(○、△、□はRun0201 に実施
●、▲、■は今回 (Run0202) 実施)

2) カルシウム流出率

反応温度 460℃におけるカルシウム流出率は反応温度 435℃～450℃におけるカルシウム流出率と同様に、ほぼ全量液化残渣中に流出している。このことにより、カルシウム流出の反応温度への影響はないものと考えられる。

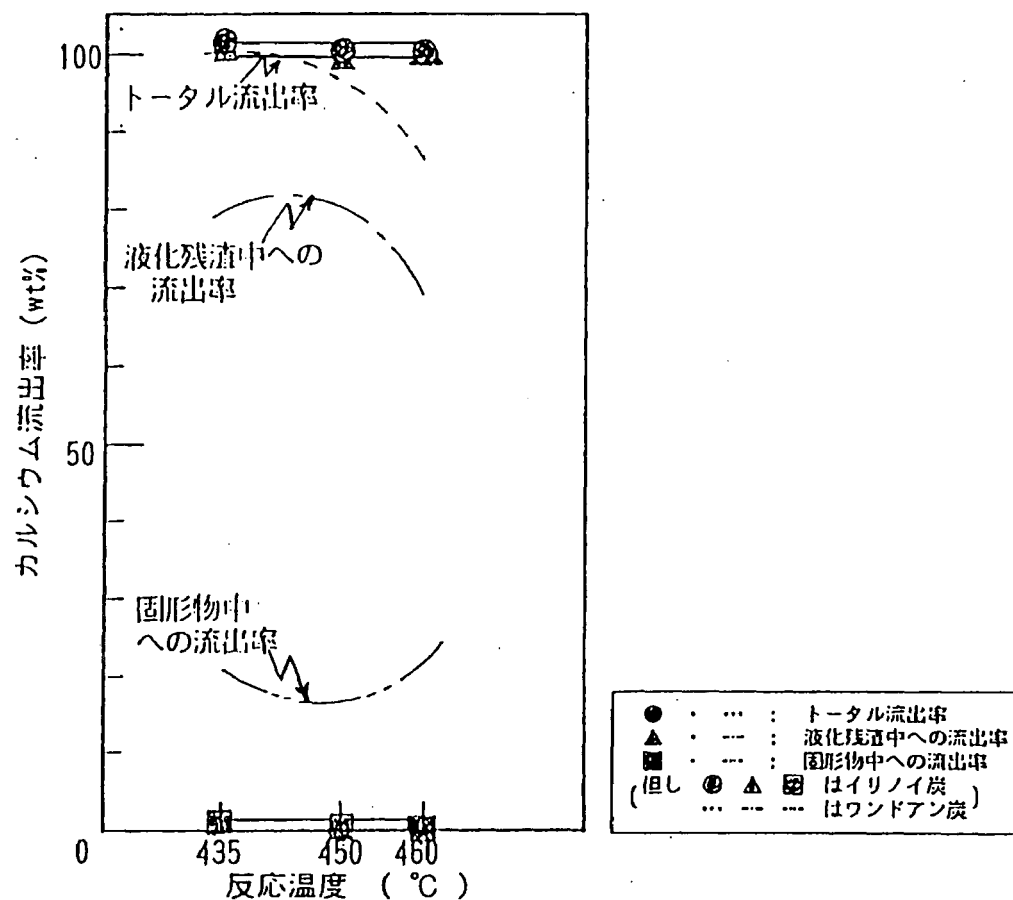


図-6 反応温度とカルシウム流出率の関係

4. 今後の予定

当初、平成3年2月～3月に油循環による保全運転を予定していたが、平成3年度イリノイNo.6炭の追加運転が諸般の事情により実施が難しくなったので、計画を変更し現在残っているイリノイNo.6炭（約20t）を使用し、スラリー運転Run0203を実施することになっている。Run0203ではG/Lの影響を調査する予定である。

平成2年度第3回瀝青炭液化部会資料

『最適石炭精製技術の開発』

平成3年3月4日

住友石炭鉱業株式会社

1. 平成2年度の研究内容

(1) 「油添造粒」装置の運転

(2) 造粒特性の把握

2. 平成2年度研究日程

	平成2年										平成3年		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
(1)「油添造粒」装置の運転													
(a) 装置改修													
(b) 試運転・運転													
(2) 造粒特性の把握													
(a) 油性状等の影響													
(b) 廃水性状の把握													
(c) 連続装置支援(ワック・セレン)													
(3) まとめ													

—:計画
—:実績

3. 進捗状況

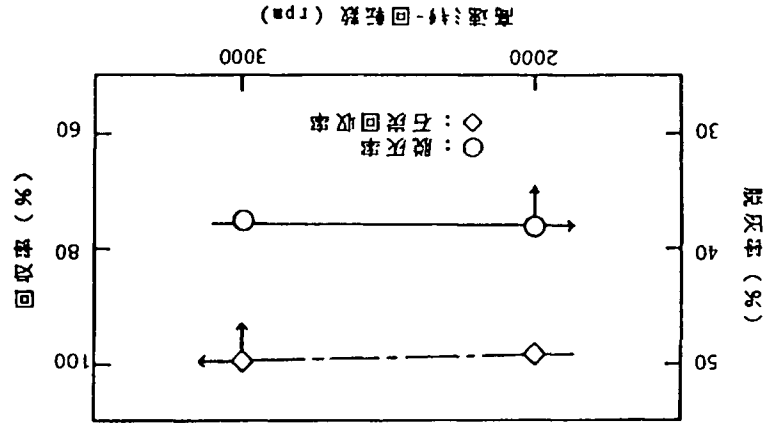
3. 1 連続装置運転試験結果

第1表 油点造粒連続装置運転条件

Run-No	炭種	スラリー供給			結合剤添加		その他試験条件				ポンプ 仕込量			備 考
		流量 kg/h	濃度 %	石炭 kg/h	量 kg/h	率 %	ミキ- rpm	造粒機 rpm	℃	pH	ポンプ min	石炭 ad. kg	結合剤 kg	
Run-01	イ													予備運転
Run-02	リ	98.982	19.947	19.744	5.733	29.037	1000	1000	50	11.0	61	20.073	5.829	液化特性評価
Run-03	ノ													予備運転
Run-04	イ	97.765	20.024	19.577	7.600	38.822	1000	1000	50	6.9	58	18.924	7.347	液化特性評価
Run-05		100.228	20.874	20.922	6.133	29.314	1000	500	50	8.9	60	20.922	6.133	
Run-06	ワ	97.963	20.134	19.724	8.229	41.721	1000	500	50	8.9				閉塞
Run-07		100.188	20.230	20.268	7.200	35.524	1000	500	50	8.9	59	19.930	7.080	
Run-08	ン	99.818	20.230	20.193	8.400	41.598	1000	500	50	8.9	59	19.857	8.260	
Run-09		99.689	19.996	19.934	5.400	27.090	1000	500	50	8.9	68	22.591	6.120	
Run-10	ボ	100.071	19.858	19.872	6.100	30.696	1500	500	50	8.9	60	19.872	6.100	
Run-11		95.570	19.858	18.978	5.900	31.088	2000	500	50	8.9	54	17.081	5.310	
Run-12	イ	101.259	20.059	20.312	4.300	21.170	1000	500	50	6.9	60	20.312	4.300	
Run-13		101.777	20.059	20.416	6.600	32.328	1000	500	50	6.9	60	20.416	6.600	
Run-14	リ	101.829	20.059	20.426	8.533	41.775	1000	500	50	6.9	60	20.426	8.533	
Run-15		101.269	19.972	20.226	6.700	33.126	1500	500	50	6.9	60	20.226	6.700	
Run-16	ノ	101.430	19.972	20.258	6.400	31.593	2000	500	50	6.9	59	19.920	6.293	
Run-17		96.433	19.997	19.284	6.200	32.151	2000	1000	50	6.9	60	19.284	6.200	
Run-18	イ	99.914	19.997	19.980	6.300	31.532	3000	1000	50	6.9	60	19.980	6.300	
Run-19		98.307	19.997	19.658	5.600	28.486	1000	500	50	11.0	60	19.658	5.600	pH調整, NaOH
Run-20		99.128	19.997	19.823	6.000	30.268	2000	1000	50	11.0	10	3.304	1.000	閉塞 ↑
Run-21	セ	100.521	20.039	20.144	4.300	21.346	1000	500	50	11.0	60	20.144	4.300	pH調整, NaOH
Run-22	ホ	100.223	20.039	20.084	5.900	29.376	1000	500	50	11.0	60	20.084	5.900	↑
Run-23	ン	99.853	20.039	20.010	7.900	39.480	1000	500	50	11.0	60	20.010	7.900	↑

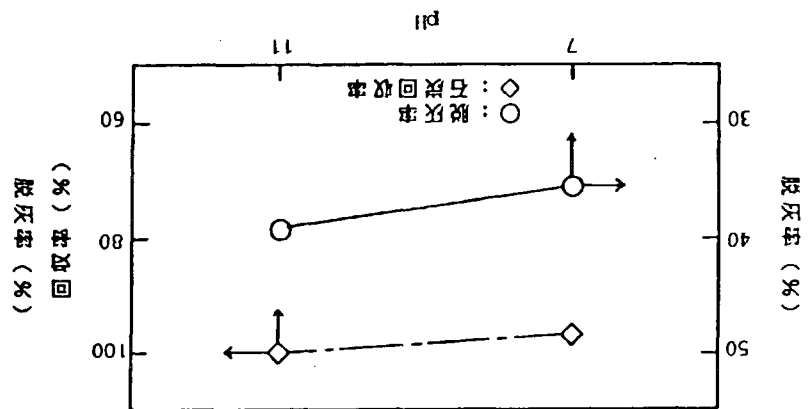
第 5 図 高速ミキサ一回転数と脱灰率及び回収率の関係

条件：NPH6, 9.25%濃度20%, 処理温度50℃
(イリノイ炭/ワフア炭水添循環溶剤)
油添加率30%, 高速ミキサー-滞留時間8min,
造粒器回転数1000rpm, 滞留時間30min,
粒度 $m.s. 31\mu$



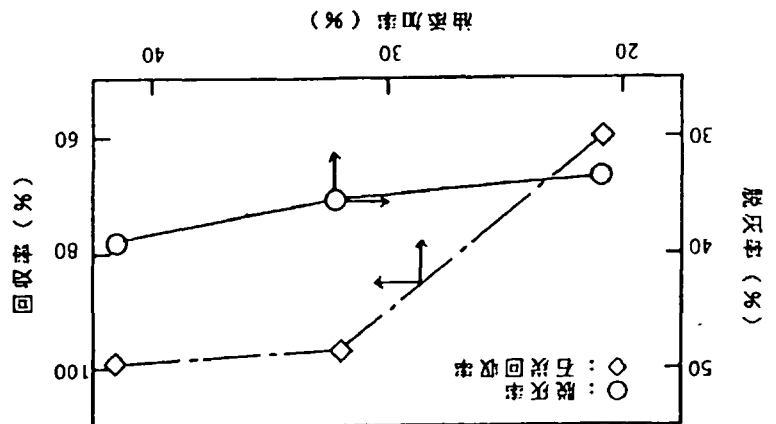
第 3 図 スラurry-pHと脱灰率及び回収率の関係

条件：25%濃度20%, 処理温度50℃, 油添加率30%
(イリノイ炭/ワフア炭水添循環溶剤)
高速ミキサー-滞留時間8min,
造粒器回転数500rpm, 滞留時間30min,
粒度 $m.s. 31\mu$



第 1 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係

条件：NPH6, 9.25%濃度20%, 処理温度50℃
(イリノイ炭/ワフア炭水添循環溶剤)
高速ミキサー-滞留時間8min,
造粒器回転数1000rpm, 滞留時間30min,
粒度 $m.s. 31\mu$



た。芳香族指数 (f a) は0.43である。

造粒剤として新日本製鉄株式会社1t/d P S U液化ノ
ラントより提供されたワフア炭水添循環溶剤を使用し

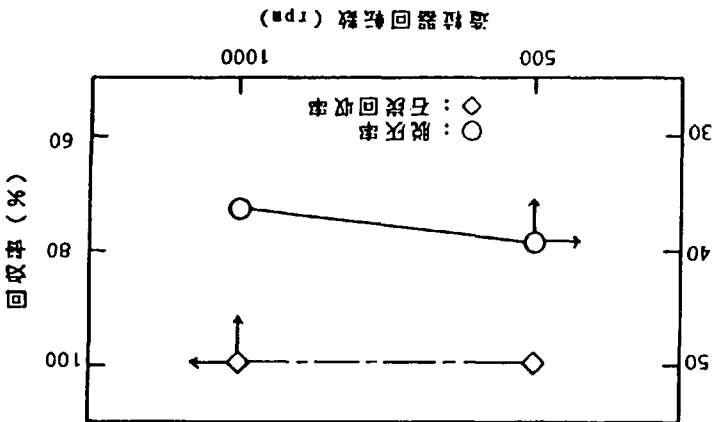
第 2 表 試料炭の性状

	m.f. 灰分	平均粒径 (μ)	pH
イリノイ炭	11.6	30.6	6.9
ワフア炭	11.8	39.9	8.9
セシホソ炭	9.8	47.4	4.8

(MEDIAN)

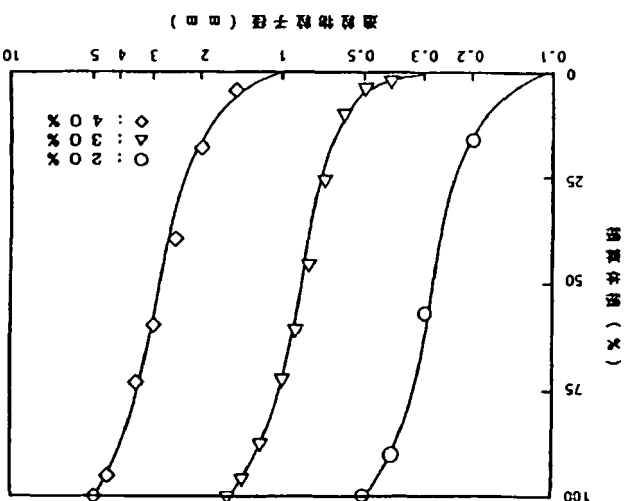
第 4 図 造粒器回転数と脱灰率及び回収率の関係

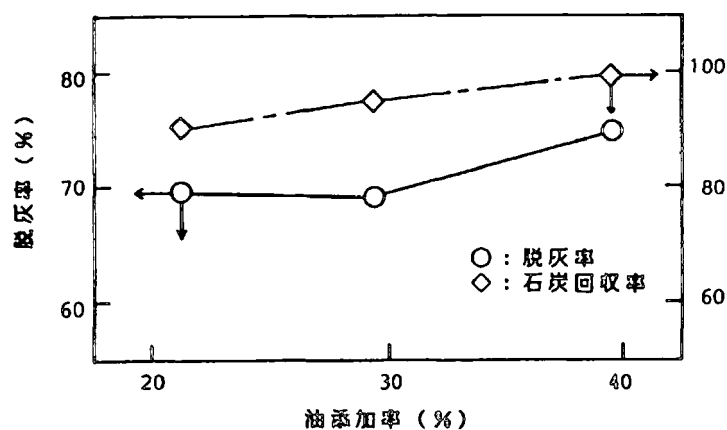
条件：NPH6, 9.25%濃度20%, 処理温度50℃
(イリノイ炭/ワフア炭水添循環溶剤)
油添加率40%, 高速ミキサー-滞留時間30min,
造粒器回転数1000rpm, 滞留時間8min,
粒度 $m.s. 31\mu$



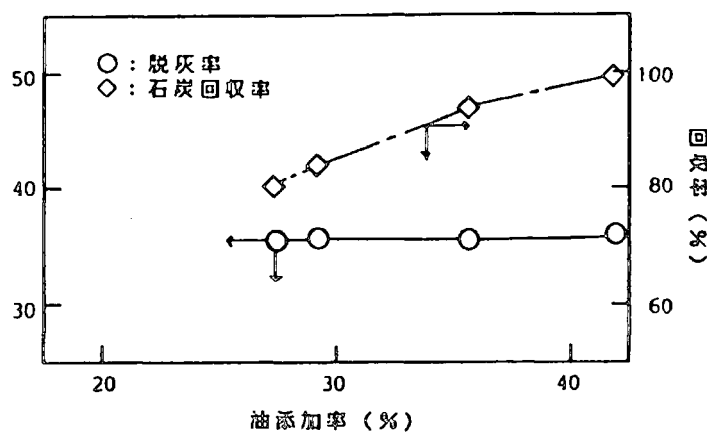
第 2 図 造粒物の粒度分布

(イリノイ炭/ワフア炭水添循環溶剤)



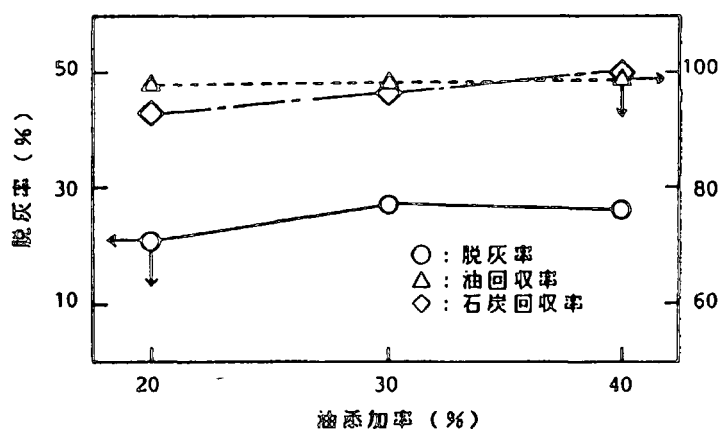


第 6 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(セレホン炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: pH11, スリ-濃度 20%, 処理温度 50℃
高速ミキ-回転数 1000rpm, 滞留時間 8min,
造粒器回転数 500rpm, 滞留時間 30min,
粒度 m. s. 47 μ

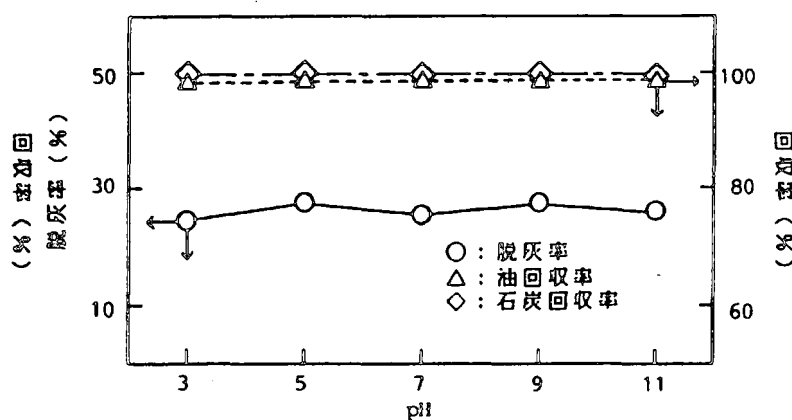


第 7 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(ワンゾ炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: NpH8.9, スリ-濃度 20%, 処理温度 50℃
高速ミキ-回転数 1000rpm, 滞留時間 8min,
造粒器回転数 500rpm, 滞留時間 30min,
粒度 m. s. 40 μ

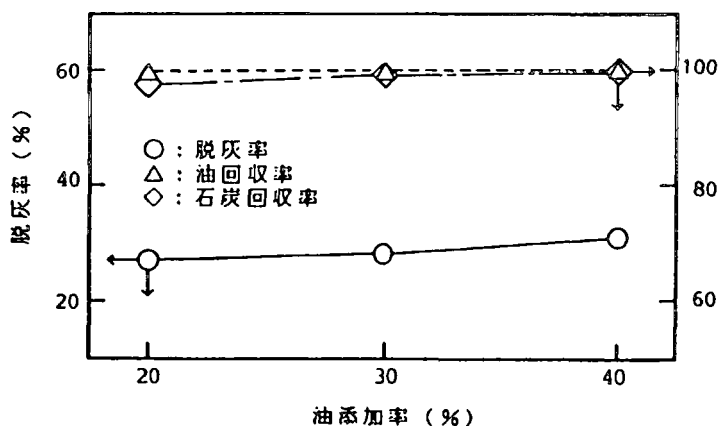
3. 2 基礎試験結果



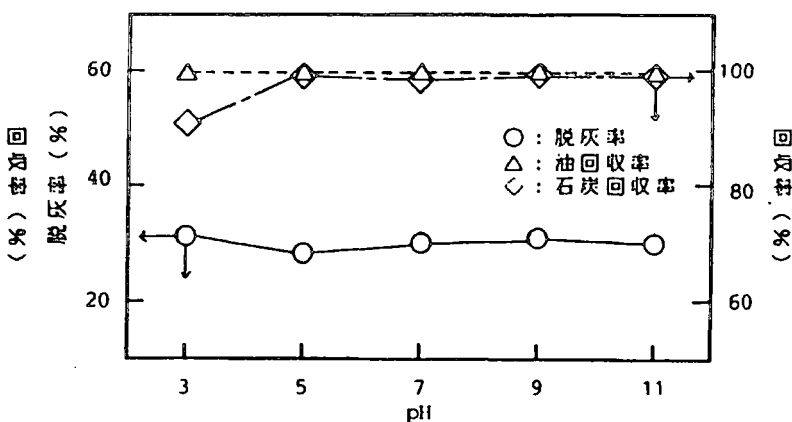
第 8 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水質ナフサ)
条件: NpH5.6, スリ-濃度 20%, 処理温度 50℃
回転数 1600rpm, 時間 30min, 粒度 m. s. 44 μ



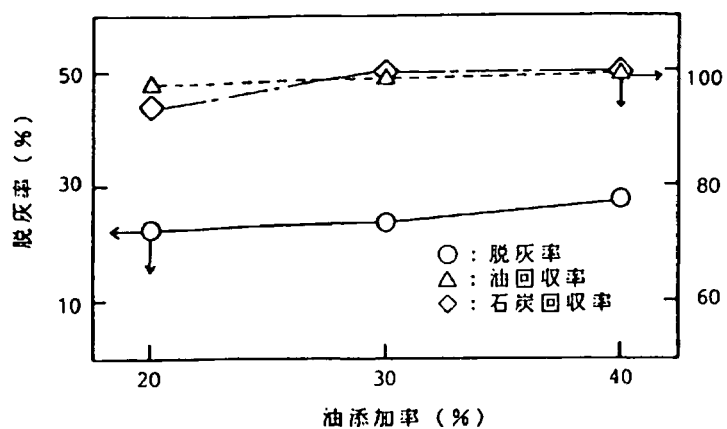
第 9 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水質ナフサ)
条件: 油添加率 40%, スリ-濃度 20%, 処理温度 50℃
回転数 1600rpm, 時間 30min, 粒度 m. s. 44 μ



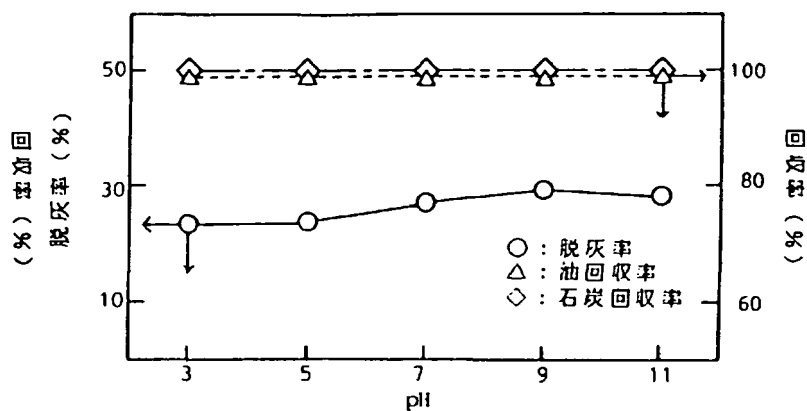
第 10 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水質ナフサ)
条件: NpH5.6, スリ-濃度 20%, 処理温度 50℃
回転数 1600rpm, 時間 30min, 粒度 m. s. 44 μ



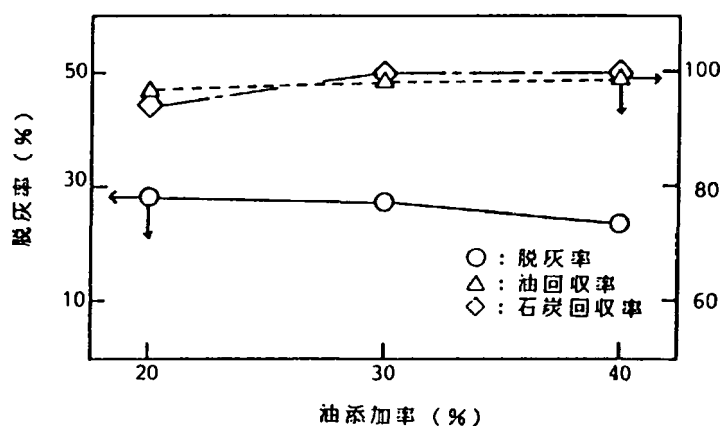
第 11 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水質ナフサ)
条件: 油添加率 40%, スリ-濃度 20%, 処理温度 50℃
回転数 1600rpm, 時間 30min, 粒度 m. s. 44 μ



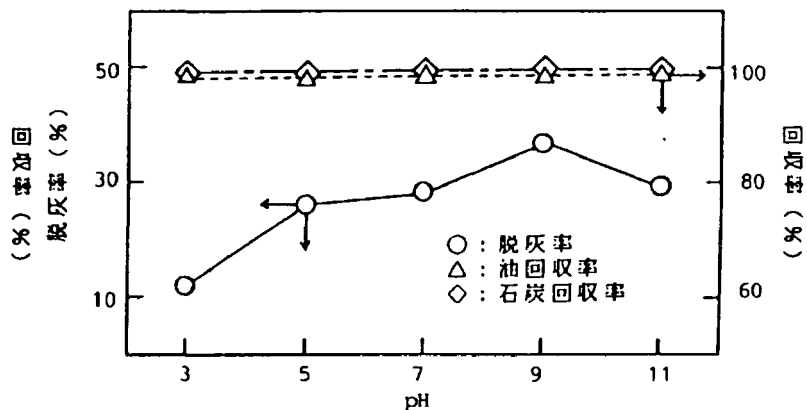
第 12 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭常圧軽油)
条件: NpH5.6, スラリー濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 44μ



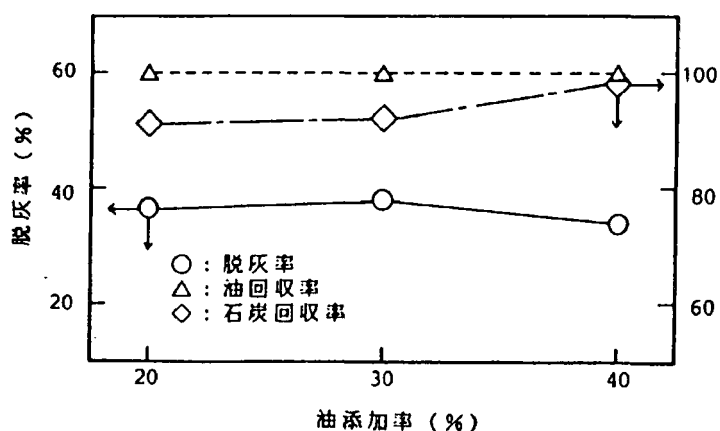
第 13 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭常圧軽油)
条件: 油添加率40%, スラリー濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 44μ



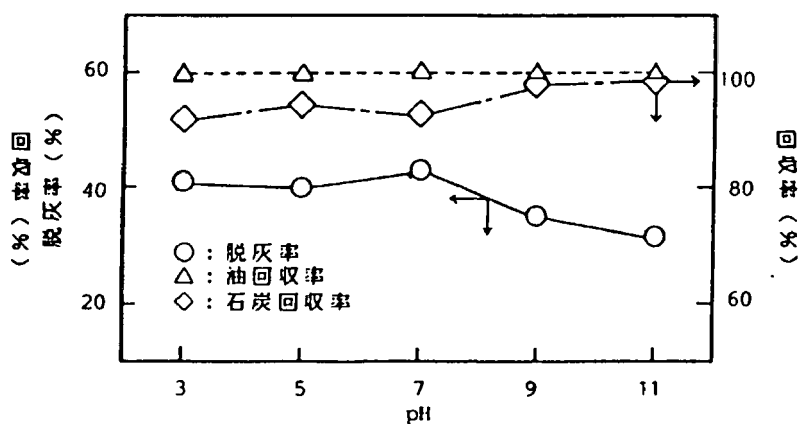
第 14 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: NpH5.6, スラリー濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 44μ



第 15 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水添循環溶剤)
条件: 油添加率40%, スラリー濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 44μ



第 16 図 油添加率と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水素化ナフサ)
条件: NpH5.6, スラリー濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 44μ



第 17 図 スラリー pH と脱灰率及び回収率の関係
(イリノイ炭/ワンドアン炭水素化ナフサ)
条件: 油添加率40%, スラリー濃度20%, 処理温度50℃
回転数1600rpm, 時間30min, 粒度m. s. 44μ

平成2年度第3回瀝青炭液化部会資料

液化用炭の最適前処理技術の開発

および

NEDOLプロセスにおける

留出油分布の改善に関する研究

平成3年3月4日

住友金属工業株式会社

1. NEDOLプロセスにおける留出油分布の改善に関する研究

(1) 研究目標

プロセスの最適化および性能の向上を図るため、NEDOLプロセスにおける液化留出油分布の改善に関する基礎的検討を行い、関連研究への基礎資料とする。

今年度は、対象炭種にイリノイNo.6炭（リバーキング）を用いた。

(2) 研究日程

表 1に示す。

(3) 研究進捗状況

① オートクレープによる検討

擬似溶剤-CGS触媒系について反応温度、圧力、時間、触媒量の影響を調査し、反応条件と生成物収率の関係についてワンドアン炭およびバトルリバー脱灰炭と比較した。

その結果、反応条件の変更に伴う生成物収率の変化の傾向は、従来のワンドアン炭およびバトルリバー脱灰炭を用いた場合とほぼ同様であった。

また、このときの液収率はワンドアン炭とほぼ同等で、NEDOL標準条件下で54wt%-dafに達した。

② 小型連続装置による検討

擬似溶剤-合成硫化鉄触媒系において反応時間および反応圧力の影響を調査し、ワンドアン炭の結果と比較検討した。（図 1～2）

これらの結果を整理すると以下ようになる。

・反応時間延長の影響

水素消費量、有機ガス成分および液の収率が増加し、残渣が減少する。

・反応圧力上昇の影響

液収率がわずかに増加し、残渣が減少する。

・炭種による相違

ワンドアン炭に比べてイリノイNo.6炭の方がCO_x成分および水の収率が低く、残渣が多い。

ただし、反応時間および反応圧力変更に伴う生成物収率の変化の傾向は、両炭ともほぼ同様である。

表 1 平成 2 年度 研究日程

(NEDOL プロセスにおける留出油分布の改善に関する研究)

H2年4月	5	6	7	8	9	10	11	12	H3年1月	2	3
				オートクレーブによる検討							
				小型連続装置による検討							

表 2 平成 2 年度 研究日程

(液化用炭の最適前処理技術の開発)

H2年4月	5	6	7	8	9	10	11	12	H3年1月	2	3
				液化油による精製石炭の液化特性の把握							
循環溶剤性状 (n-パラフィン) に及ぼす混合炭効果の把握											
混合炭による助触媒硫黄削減策の検討											
				混合炭による適用炭種拡大に関する基礎検討							

収率 (wt%, daf coal)

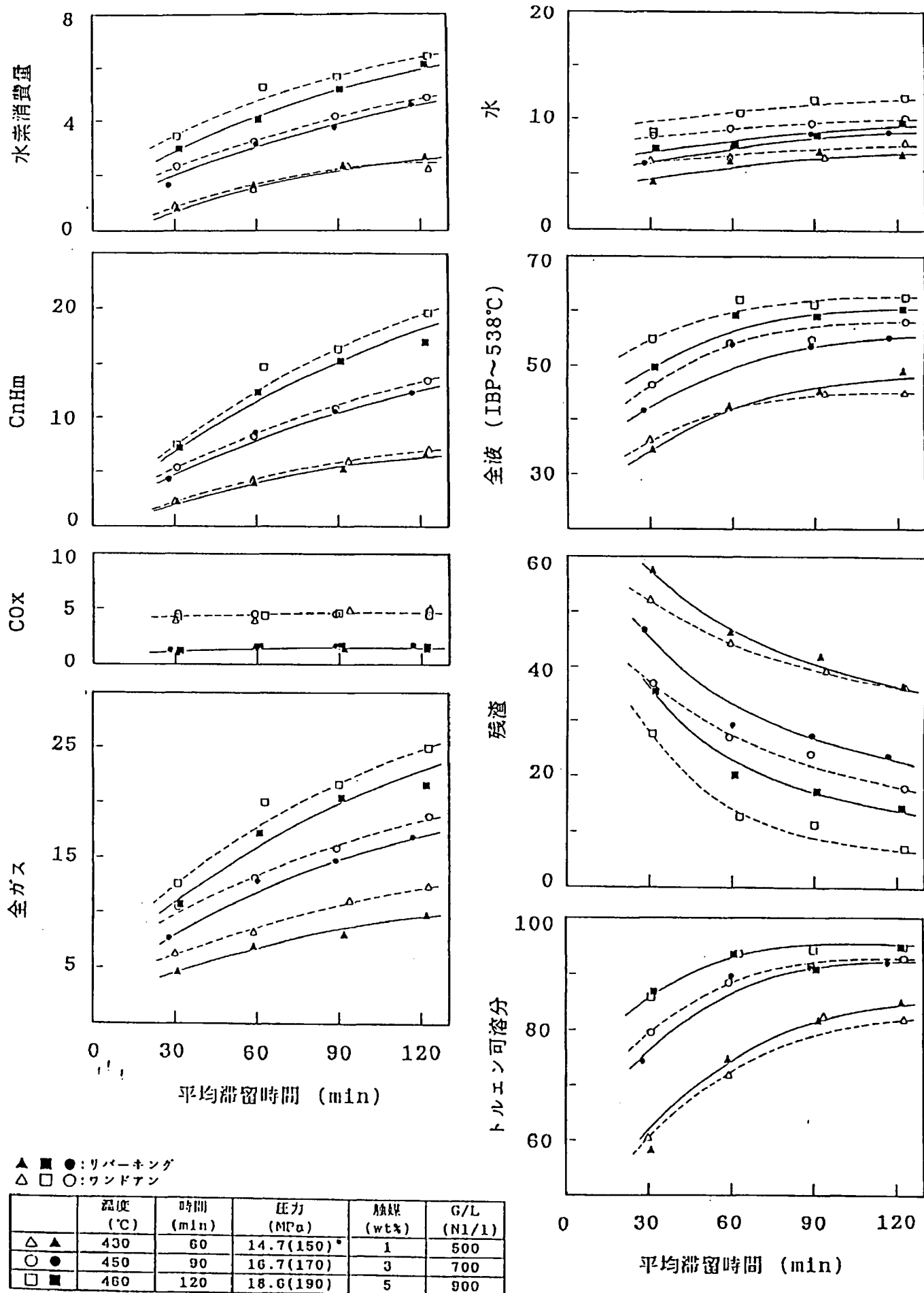


図1 生成物収率に対する反応時間の影響

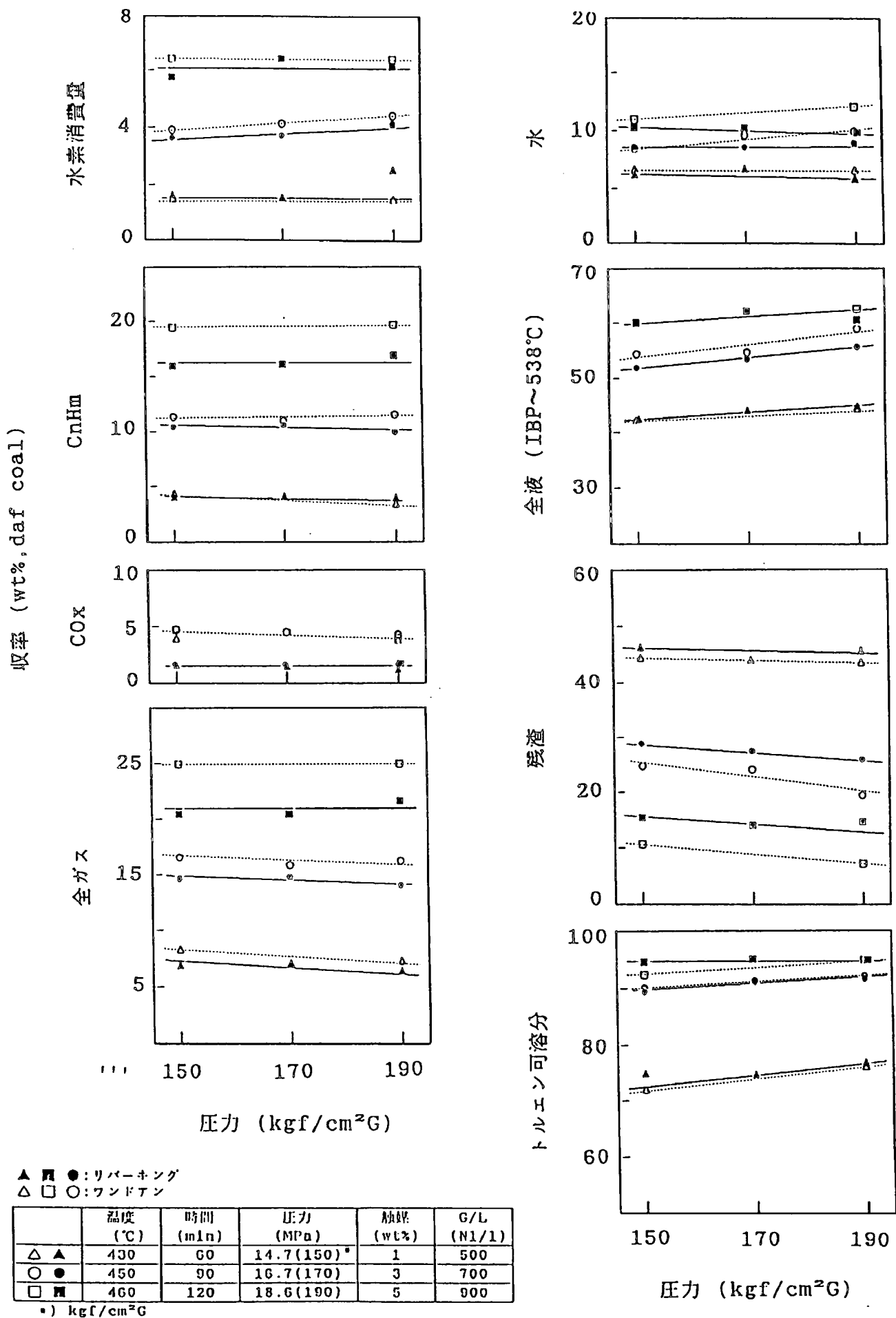


図2 圧力と生成物収率との関係

2. 液化用炭の最適前処理技術の開発

(1) 研究目標

前処理炭および混合炭の液化特性を評価することによって、液化用炭の前処理に関する技術開発を効率的に推進し、瀝青炭液化プロセスの経済性向上に役立てる。

(2) 研究日程

表 2 に示す。

(3) 研究進捗状況

① 液化油による精製石炭の液化特性の把握

液化油による精製石炭（イリノイ No. 6 炭；リバーキング）の液化特性を原炭と比較した。

その結果、両炭の液化特性はほぼ同様であることが判明した。

この傾向は、太平洋炭を用いた場合（平成元年度に実施）とほぼ同様であった。

② 循環溶剤性状（*n*-パラフィン）に及ぼす混合炭効果の把握

循環溶剤中の *n*-パラフィンの蓄積に着目して、オートクレーブリサイクル実験を行った。石炭としては、相対的に循環溶剤中に *n*-パラフィンの蓄積傾向が認められるワンドアン炭と、相対的に蓄積傾向が認められないイリノイ No. 6 炭（リバーキング）との混合炭を用いた。

実験結果から、石炭由来の液化油と反応時の溶剤の変化について重回帰分析を行い、炭種間を比較するとともに、シミュレーションを行って平衡溶剤性状を推定した。

（図 3～4、表 3～5）

これらの結果を整理すると以下ようになる。

- ・水素化反応時に *n*-パラフィンは分解せず、循環溶剤中の蓄積量の差は主に石炭からの *n*-パラフィン生成量の差による。
- ・混合炭の溶剤中の *n*-パラフィンの量は原炭単味の溶剤のほぼ中間値を示し、原炭の配合率による加成性がほぼ成立すると考えられる。

③ 混合炭による助触媒硫黄削減策の検討

相対的に硫黄含有量の多いイリノイ No. 6 炭（リバーキング）と、相対的に硫黄含有量の少ないワンドアン炭を用いて、石炭中の硫黄および助触媒として添加する硫黄の量と液収率との関係を調査した。

その結果、石炭中の硫黄は助触媒効果を示し、その効果は系内の全硫黄と鉄との原子数比（S/Fe）が 2 以下の領域で顕著に認められることが判明した。

④ 混合炭による適用炭種拡大に関する基礎検討

混合用の原炭単味の液化実験を実施し、混合炭効果の検討用基礎データを取得した。

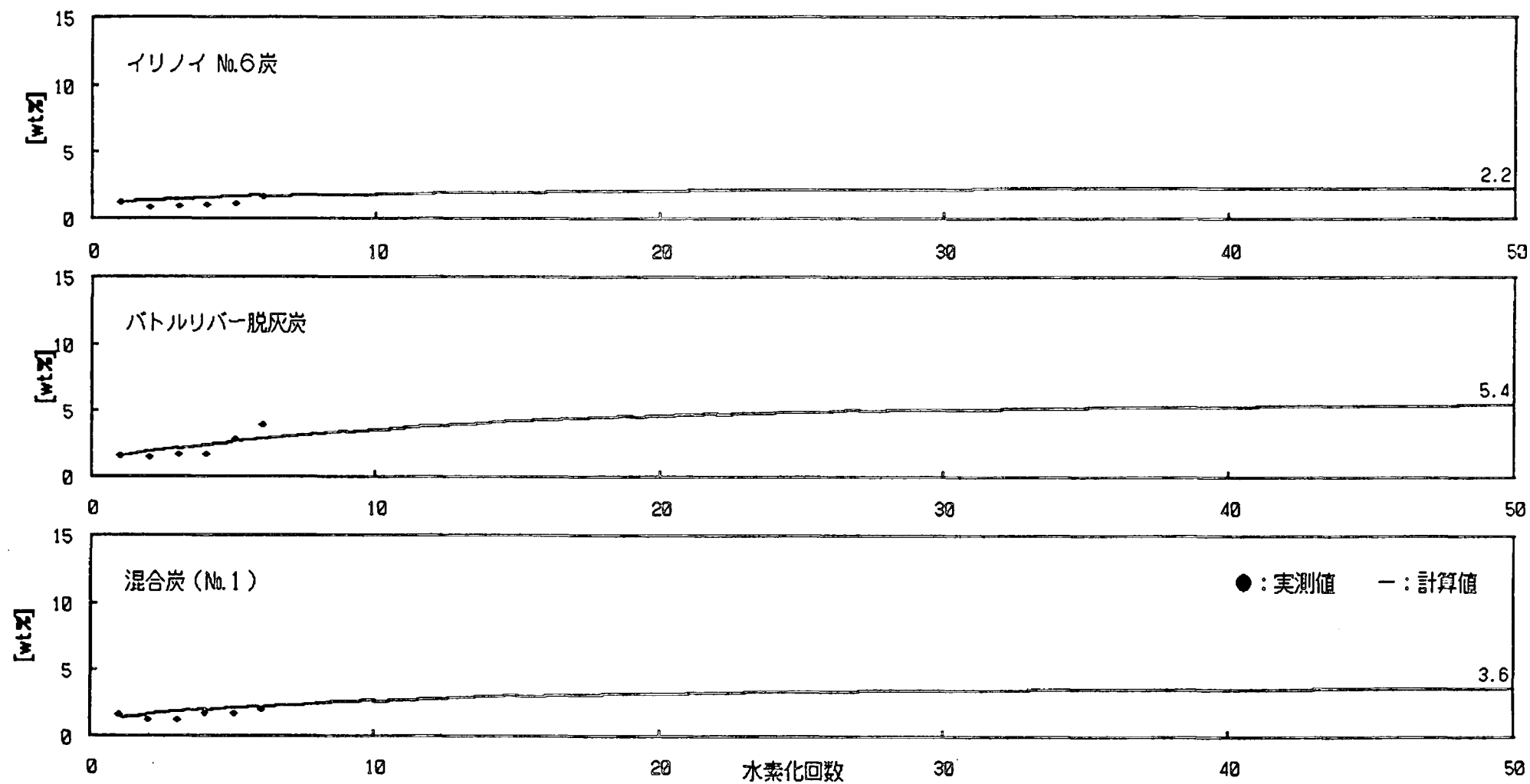


図3 溶剤中のn-パラフィン濃度のシミュレーション結果(その1)

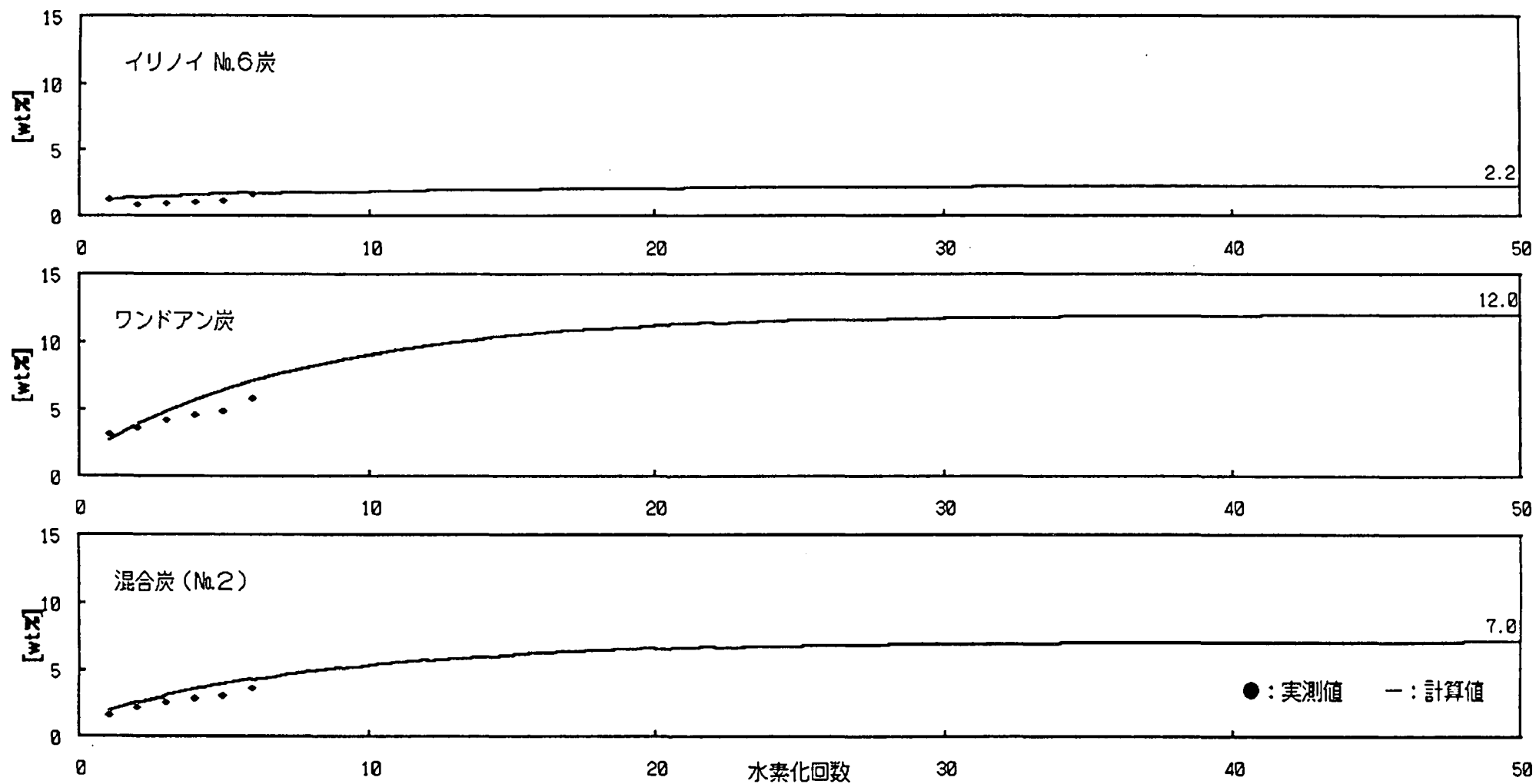


図4 溶剤中のn-パラフィン濃度のシミュレーション結果(その2)

表3 石炭由来の液化油収率（重回帰分析結果）

	イリノイ No. 6炭	ノートルランド-脱灰炭	ワットソン炭
全液収率 [wt%-coal]	43.1	41.9	48.2
軽質油留分	25.6	29.2	27.3
(中質油留分)	(4.1)	(2.1)	(3.1)
重質油留分	13.4	10.6	17.8
f a [-]	0.36	0.35	0.31
n-パラフィン [wt%-coal]	0.4	0.8	3.0

※ 中質油留分は差分

表4 溶剤の変化（重回帰分析結果）

	液化反応	水素化反応
質量変化 [wt%-solv]	± 0	± 0
軽質油留分変化率	-25.2	+32.2
(中質油留分変化率)	(+ 7.0)	(- 2.3)
重質油留分変化率	-10.9	- 6.3
△ f a [-]	0.04~0.14	0.04~0.11
n-パラフィン変化率 [wt%]	考慮せず	± 0

※ 留分変化率は wt%-反応前留分、中質油留分は差分

表5 溶剤の平衡値（シミュレーション結果）

	イリノイ No. 6炭	ノートルランド-脱灰炭	ワットソン炭
<u>水素化前溶剤</u>			
軽質油留分 [wt%-solv]	4.9	6.2	7.3
中質油留分 [wt%-solv]	58.5	65.2	58.5
重質油留分 [wt%-solv]	36.6	28.6	34.2
f a [-]	0.59	0.53	0.54
n-パラフィン [wt%-solv]	2.2	5.4	12.0
<u>水素化後溶剤</u>			
軽質油留分 [wt%-solv]	6.5	8.2	9.7
中質油留分 [wt%-solv]	59.2	65.0	58.3
重質油留分 [wt%-solv]	34.3	26.8	32.0
f a [-]	0.54	0.49	0.50
n-パラフィン [wt%-solv]	2.2	5.4	12.0

石 炭 液 化 技 術 開 発
瀝 青 炭 液 化 技 術 の 開 発

(パイロットプラントの支援研究)

－ 小 型 装 置 に よ る 研 究 －

< 石 炭 液 化 条 件 の 研 究 >

平成 2 年 度 第 3 回 瀝 青 炭 液 化 部 会

平成 3 年 3 月 4 日

三 井 造 船 株 式 会 社

表-1 平成2年度BSU運転工程及び試験内容

1. 5～6月運転 (5/14～6/6, 24日間運転)

← RUN 8300 RUN 8400 RUN 8500 RUN 8600 → 触媒量の低減化			
RUN 8300 触媒量: 1 wt%	RUN 8400 触媒量: 3 wt%	RUN 8500 触媒量: 0.5wt%	RUN 8600 触媒量: 0wt%

2. 6～7月運転 (6/27～7/20, 24日間運転)

← RUN 8700 RUN 8800 RUN 8900 → 反応器温度差 脱灰炭高濃度スラリー			
RUN 8700 第1反応器: 440℃ 第2反応器: 460℃	RUN 8800 液化工程: 460℃ 水素化工程: 360℃ 石炭濃度: 45%	RUN 8900 液化工程: 460℃ 水素化工程: 360℃ 石炭濃度: 50%	

3. 10月運転 (10/8～10/31, 24日間運転)

← RUN 9000 RUN 9100 RUN 9200 → 反応器温度差 高濃度スラリー (G/L)			
RUN 9000 第1反応器: 460℃ 第2反応器: 440℃	RUN 9100 G/L: 1200 新水素循環 5	RUN 9200 G/L: 1600 5 8.6	

RUN No.	試験目的 (プロセス性能向上に関する検討)	実験条件		
RUN 8800	1. 石炭スラリーの高濃度化条件下の試験	脱灰炭を用い、より高濃度で液化工程温度を上げた試験	石炭: ワンドアン炭 脱灰炭 液化工程: 460℃ 水素化工程: 360℃ その他: 標準条件	石炭濃度: 45%
RUN 8900		同上	同上	石炭濃度: 50%
RUN 9100		高濃度で液化試験を行い G/L の影響を検討する	石炭: 太平洋炭 石炭濃度: 50% 液化工程: 460℃ 水素化工程: 350℃	G/L: 1200 触媒量 5, 8.6
RUN 9200				G/L: 1600 触媒量 5, 8.6
RUN 8700	2. 液化工程における反応器温度差の影響把握 (留出油分布の改善に関する研究結果の検討)	液化工程第1反応器温度450℃以下、第2反応器温度を450℃以上の試験 (Low - High)	石炭: 太平洋炭 第1反応器: 440℃ 第2反応器: 460℃ その他: 標準条件	
RUN 9000		液化工程第1反応器温度450℃以上、第2反応器温度を450℃以下の試験 (High - Low)	石炭: 太平洋炭 第1反応器: 460℃ 第2反応器: 440℃ その他: 標準条件	
RUN 8300	3. 触媒量の低減化	イリノイNo. 6炭中の有効な触媒成分による触媒量低減化の検討	石炭: イリノイNo. 6炭 その他: 標準条件	触媒量: 1 wt%(SIS)
RUN 8400		同上	同上	触媒量: 3 wt%(SIS)
RUN 8500		同上	同上	触媒量: 0.5wt%(SIS)
RUN 8600		同上	同上	触媒量: 0 wt%(SIS)

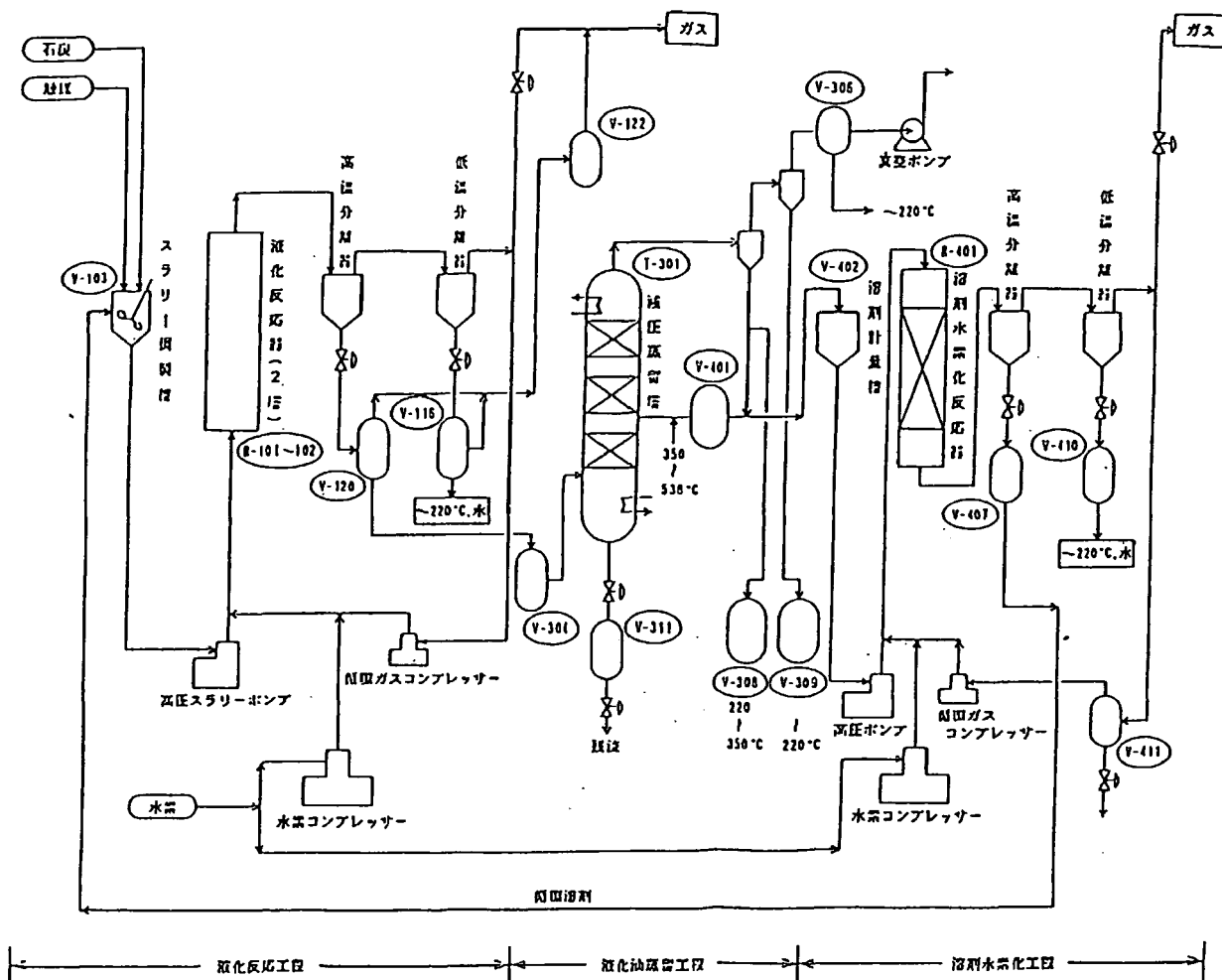


図-1 BSU実験装置フロー

表-2 試料炭分析値

石炭名		イリノイ#6炭 (リバーキング炭)	太平洋炭	ワンドアン炭 (脱灰炭)	太平洋炭
工業分析	気乾水分 (wt%)	1.6	1.3	1.1	1.2
	(dry basis) (wt%)				
	VM	39.6	49.2	49.7	49.0
	FC	48.9	40.4	45.6	40.6
	ASH	11.5	10.4	4.7	10.4
元素分析	(daf basis) (wt%)				
	C	77.8	77.1	77.6	77.0
	H	5.61	6.53	6.05	6.55
	N	1.40	1.21	0.95	1.11
	S*	3.38	0.21	0.28	0.20
	O (diff.)	12.02	15.11	15.31	15.30
備考		RUN8300-RUN8600	RUN8700	RUN8800, RUN8900	RUN9000-RUN9200

* dry base

表-3 B S U実験結果 (全工程) (1/2)

R u n No	8361~64	8417~20	8561~64	8605~08	8769~72	8853~56	8921~24
炭種	リーバーキング炭	リーバーキング炭	リーバーキング炭	リーバーキング炭	太平洋炭	ワッドアン炭	ワッドアン炭
液化反応温度							
第一反応器 °C	450	450	450	450	440	460	460
第二反応器 °C	450	450	450	450	460	460	460
触媒濃度 (drycoal-wt%)	1	3	0.5	0	3	3	3
スラリー濃度 WT%	40	40	40	40	40	45	50
水素化反応温度 °C	350	350	350	350	350	360	360
水素消費量	-7.07	-6.88	-5.68	-5.46	-6.12	-6.46	-6.20
生成ガス	15.95	15.33	15.99	15.34	16.72	19.80	19.77
C ₁	4.21	3.69	4.40	4.25	4.55	5.02	4.85
C ₂ ~ C ₄	8.14	7.43	7.98	7.79	8.43	9.65	9.55
C O _x	1.30	1.28	1.54	1.51	2.86	4.05	4.19
H ₂ S	2.30	2.93	2.08	1.80	0.88	1.08	1.19
生成水	10.46	11.39	11.72	11.88	12.74	12.87	12.04
生成油	52.91	54.36	49.55	47.88	57.14	60.28	59.92
C5~220 °C	26.18	25.30	24.56	22.97	25.83	26.70	26.45
220 ~ 350 °C	24.61	27.10	21.17	23.52	29.40	30.60	29.81
350 ~ 538 °C	2.12	1.96	3.82	1.39	1.91	2.98	3.66
残渣	27.75	25.80	28.42	30.36	19.52	13.51	14.47
HS OIL	11.64	12.08	10.75	13.54	11.08	6.19	6.34
アスファルテン	8.52	7.17	9.90	8.62	4.95	3.70	4.68
ブレアスファルテン	0.82	0.59	0.19	1.13	1.02	0.77	0.59
未反応炭	6.77	5.96	7.58	7.07	2.47	2.85	2.86
合計	100	100	100	100	100	100	100
循環回数	15	5(20)	15	2(17)	17	13	5(19)
備考		前RUNに 継続		前RUNに 継続			前RUNに 継続

B S U実験結果 (全工程) (2/2)

R u n No	9069~72	9137~44	9209~16
炭種	太平洋炭	太平洋炭	太平洋炭
液化反応温度			
第一反応器 °C	460	460	460
第二反応器 °C	440	460	460
触媒濃度 (drycoal-wt%)	3	3	3
スラリー濃度 WT%	40	50	50
水素化反応温度 °C	350	350	350
水素消費量	-5.76	-6.11	-6.28
生成ガス	15.21	17.20	16.74
C ₁	3.94	4.75	4.67
C ₂ ~ C ₄	7.62	8.71	8.39
C O _x	2.72	2.90	2.81
H ₂ S	0.94	0.84	0.87
生成水	12.61	12.47	12.92
生成油	59.27	60.19	61.77
C5~220 °C	22.34	23.97	22.33
220 ~ 350 °C	34.83	34.51	35.75
350 ~ 538 °C	2.10	2.70	3.68
残渣	18.67	16.25	14.85
HS OIL	9.68	11.41	10.71
アスファルテン	4.59	2.42	1.84
ブレアスファルテン	0.44	0.04	0.00
未反応炭	3.96	2.38	2.30
合計	100	100	100
循環回数	17	9~10	13~14
備考		G/L=1200 MAKE 5Nm ³ /h RECY. 5	前RUNより 継続 G/L=1600 MAKE 5Nm ³ /h RECY. 8.6

図-3 G/Lとオイル収率の関係
(RUN9100, 9200, 太平洋炭)

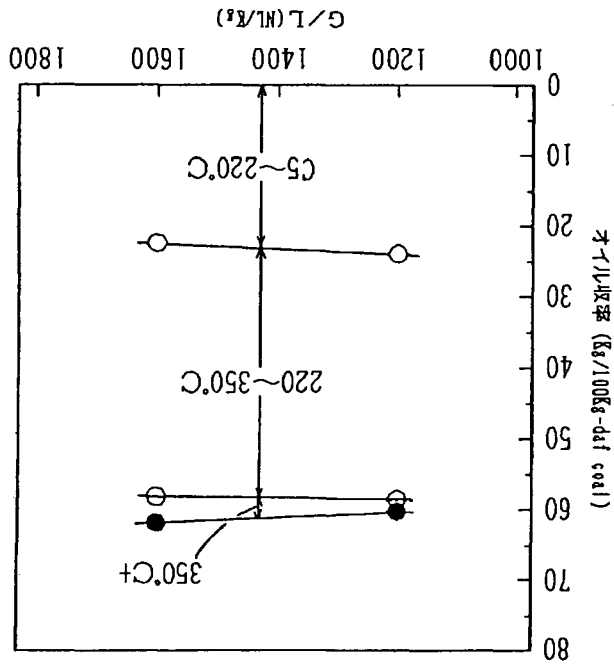


図-2 循環による水素消費量, ガス生成率の変化
(RUN9100, 9200, 太平洋炭, 高濃度75%-50wt%)

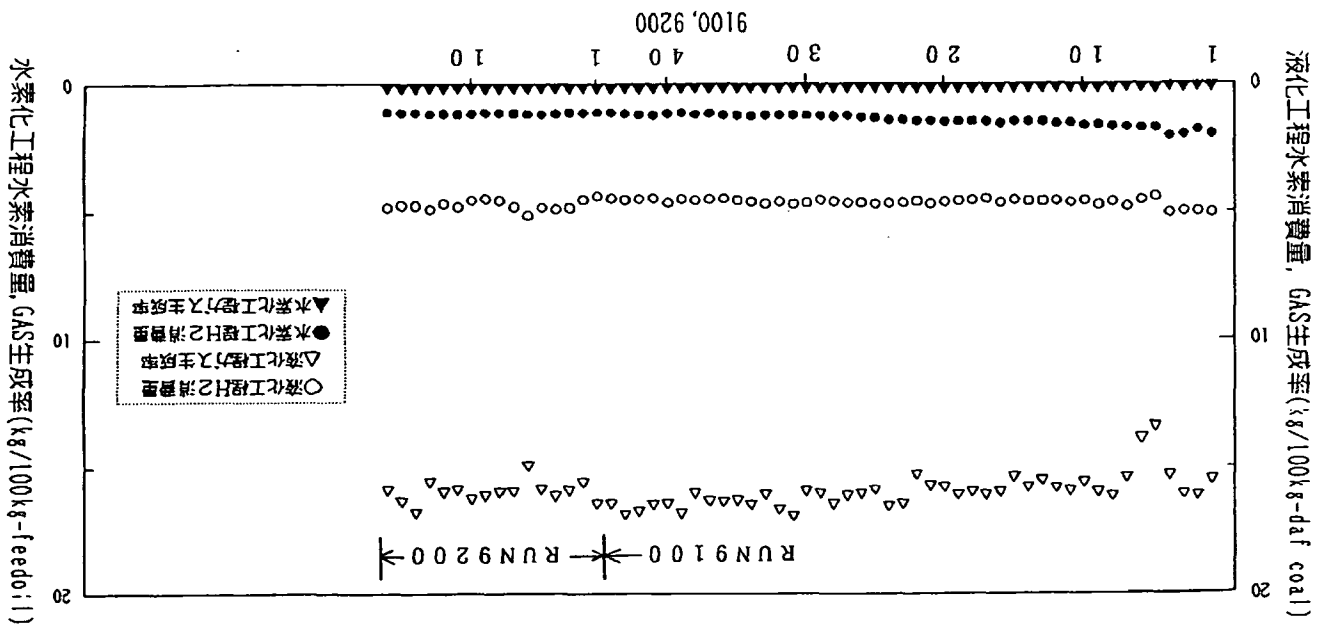


図-5 蒸留残渣の灰分濃度及び軟化点の変化
(RUN8700, 太平洋炭, 段温度液化 Low-III)

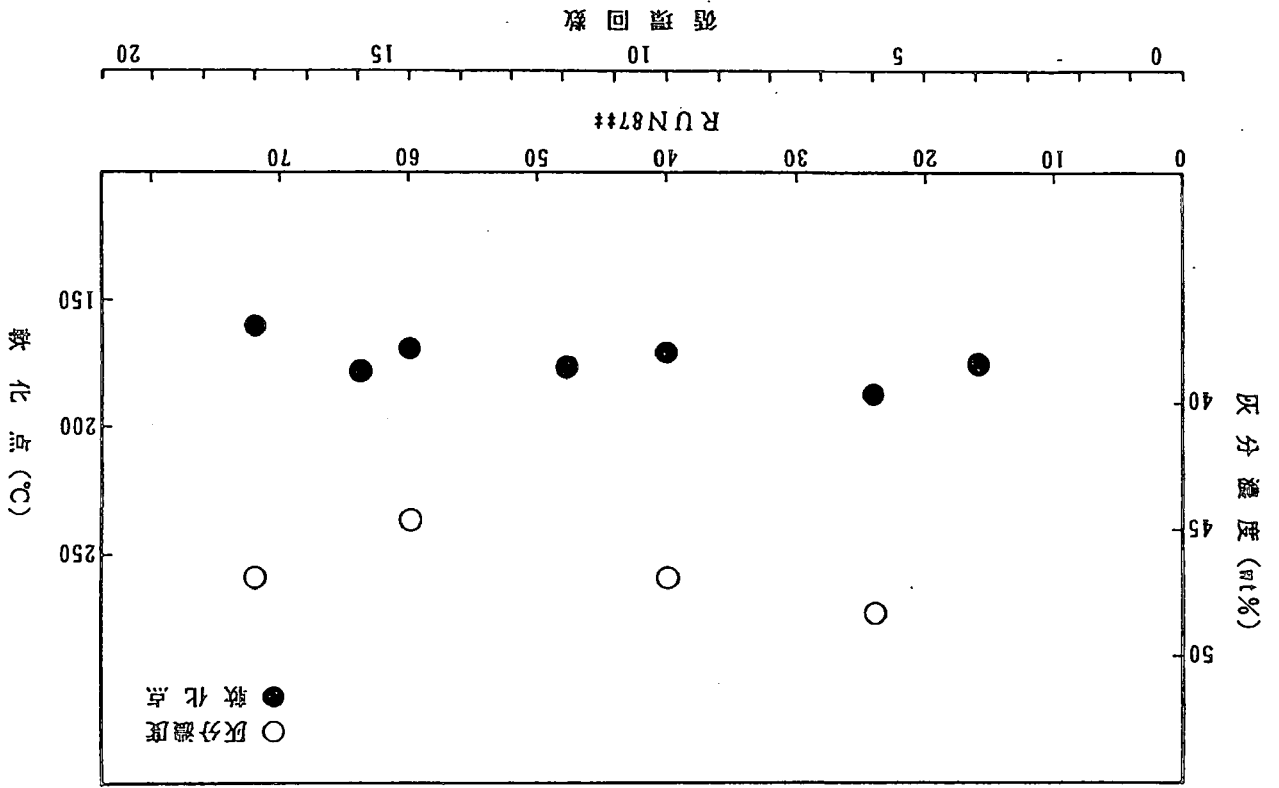
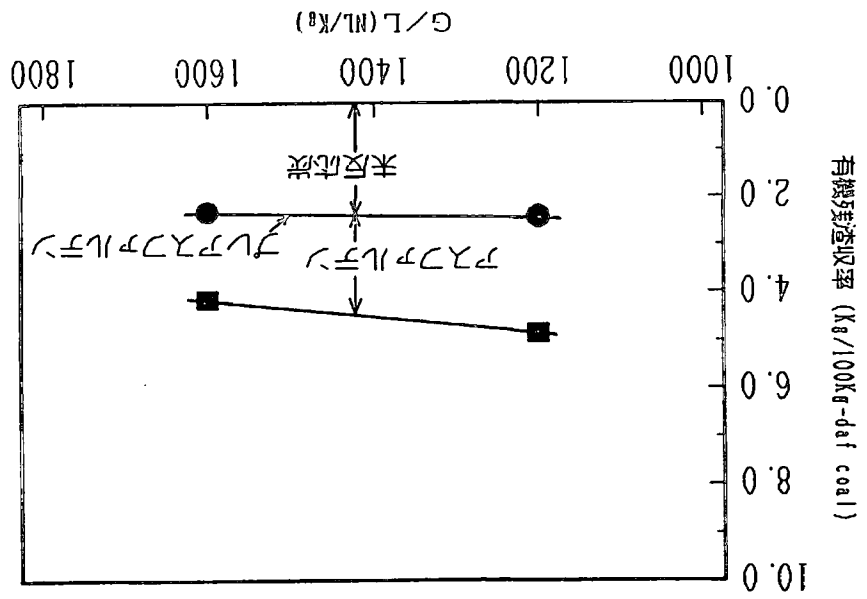


図-4 G/Lと有機残渣収率の関係
(RUN9100, 9200, 太平洋炭)



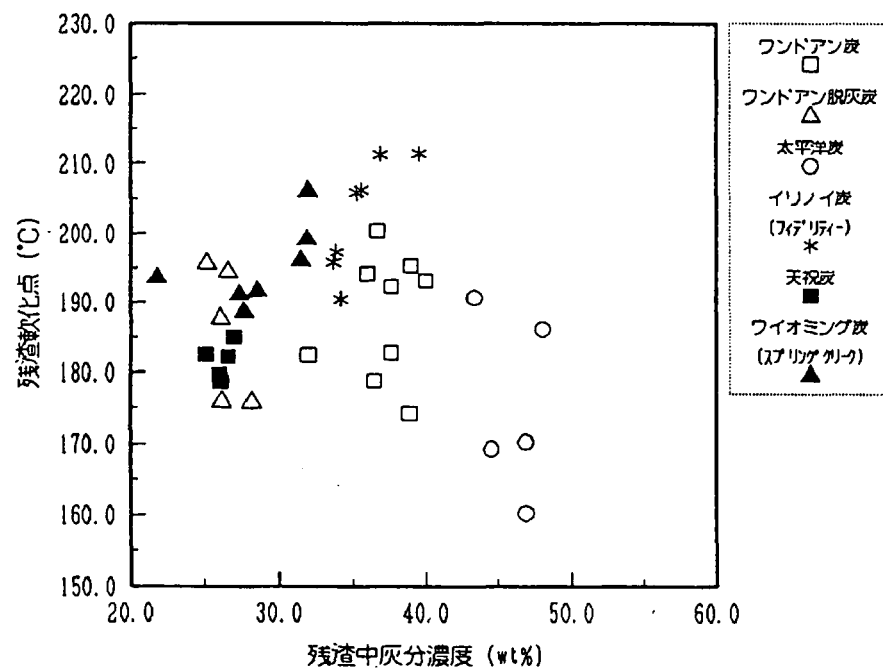


図-6 各種石炭の残渣中灰分濃度と軟化点の関係

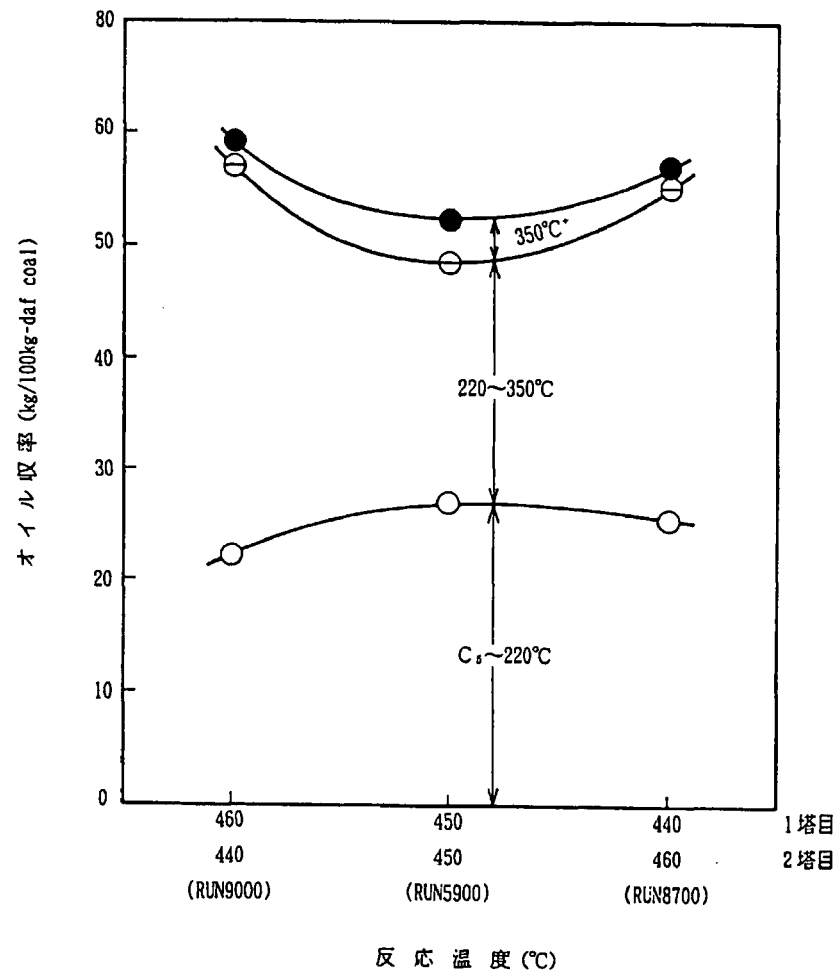


図-7 段温度液化とオイル収率の関係 (太平洋炭)

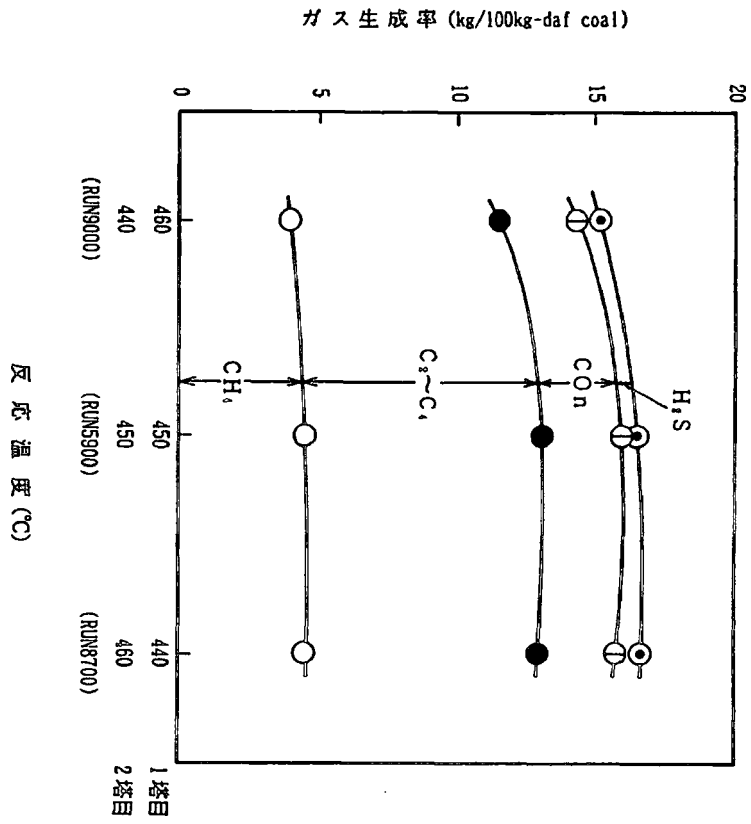


図-8 段温度液化とガス生成率の関係 (太平洋炭)

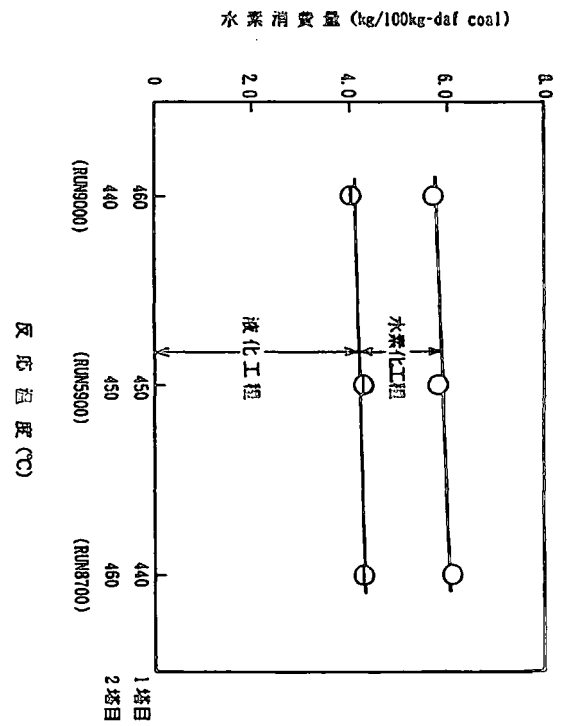


図-9 段温度液化と水素消費量の関係 (太平洋炭)

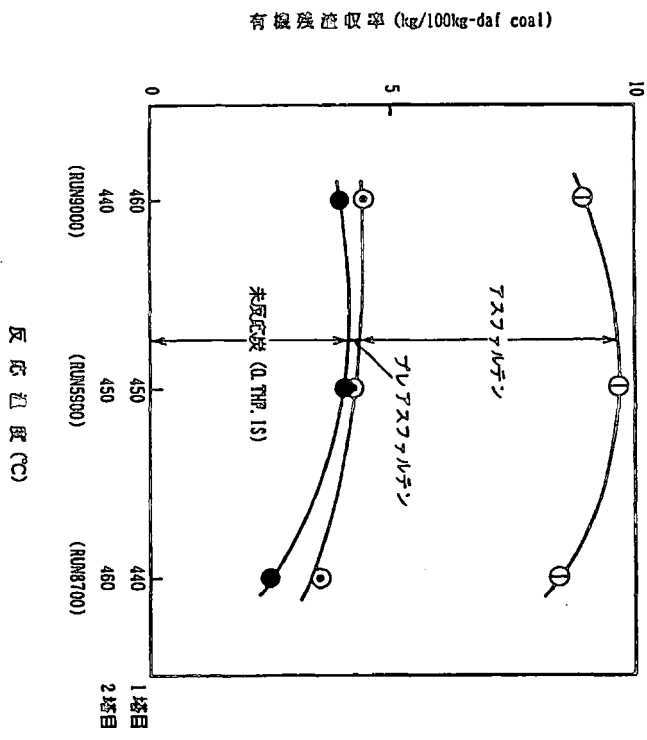


図-10 段温度液化と有機残渣収率の関係 (太平洋炭)

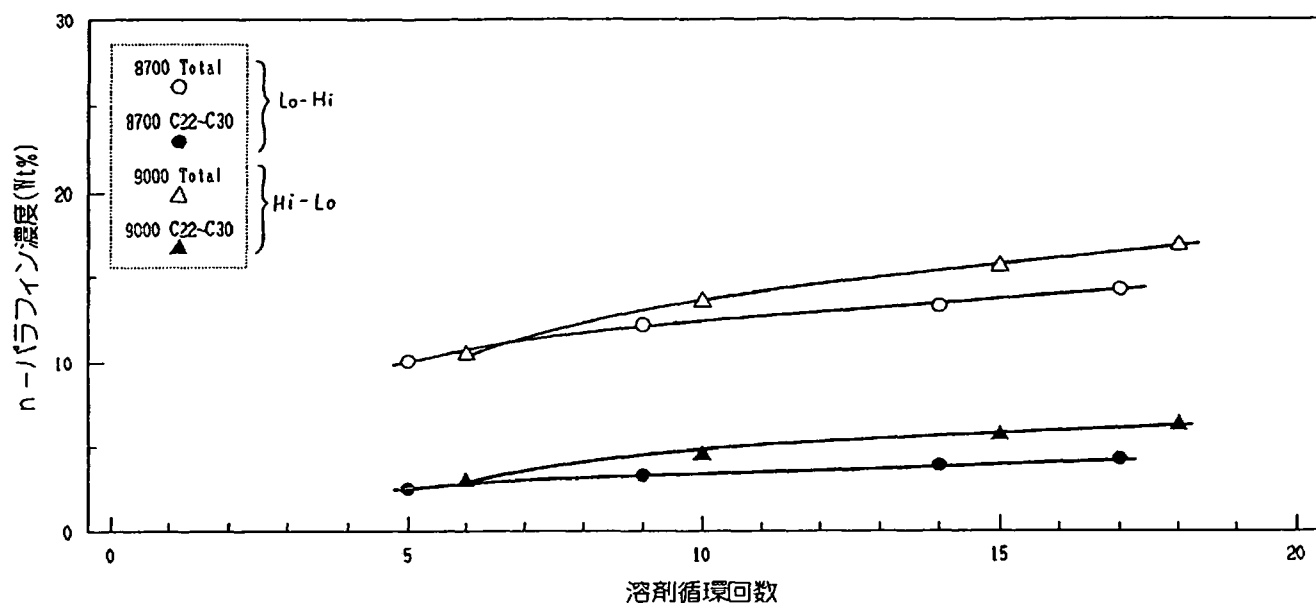


図-11 循環による水素化溶剤中の n -パラフィン濃度の変化
(太平洋炭)

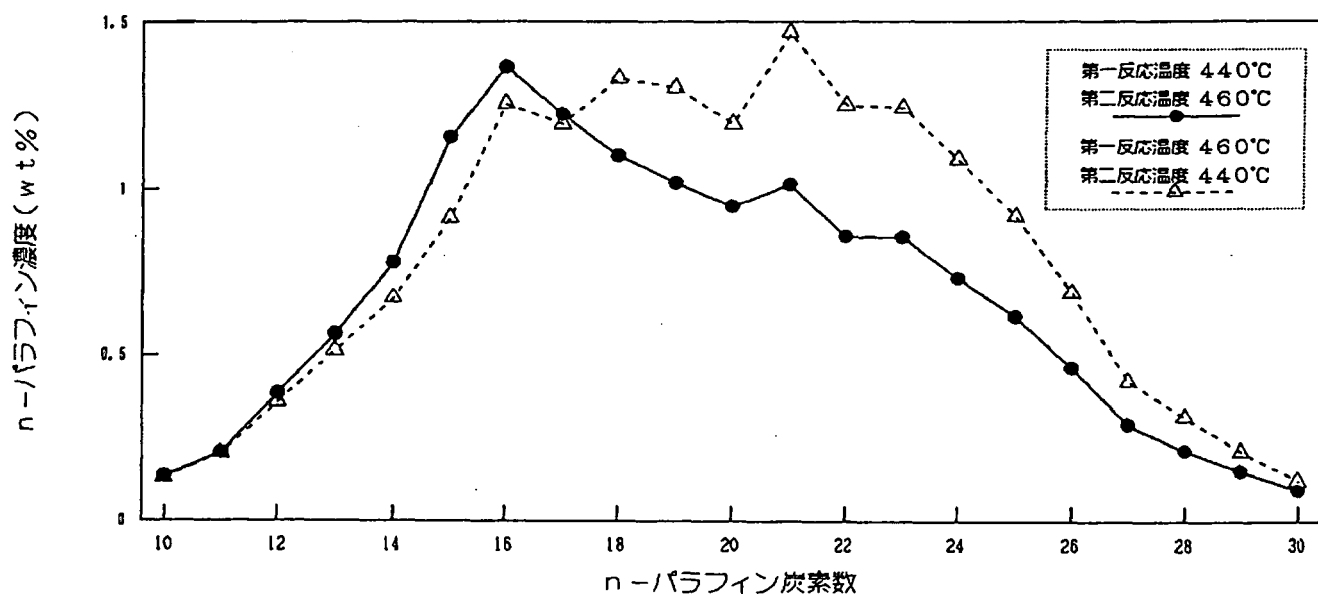


図-12 循環による水素化溶剤中の n -パラフィン分布の変化
(太平洋炭)

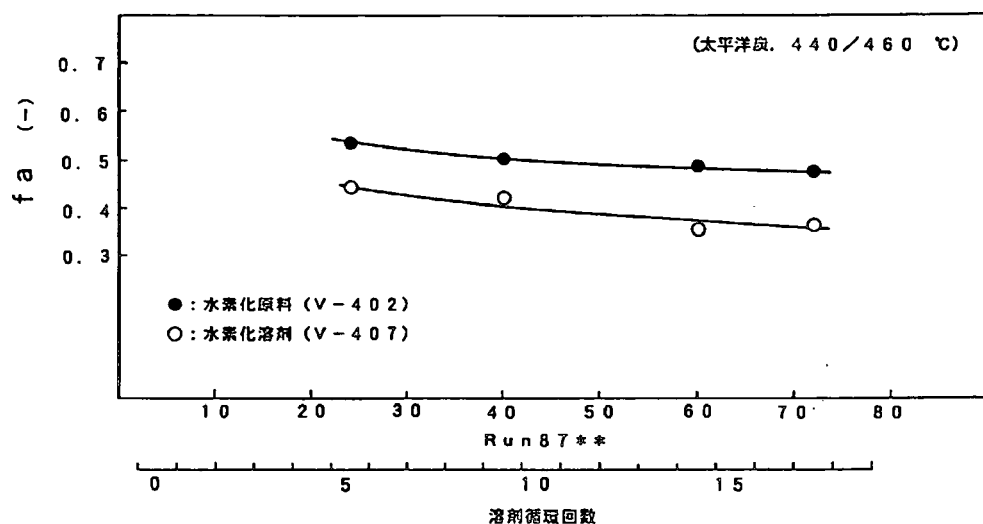


図-13 循環回数と溶剤の fa

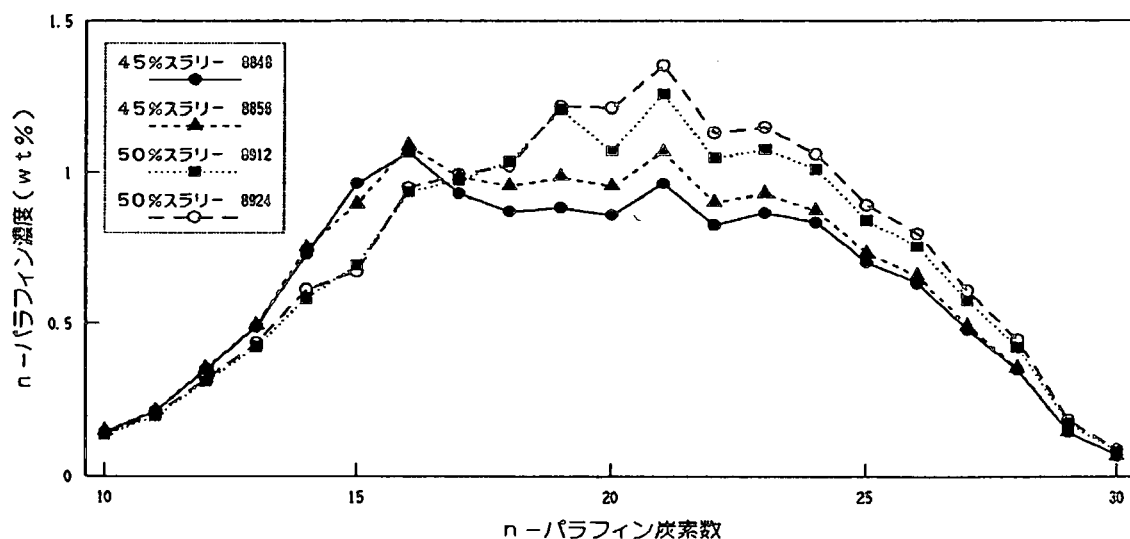


図-14 循環による水素化溶剤中の n-パラフィン分布の変化
(ワンドアン脱灰炭)

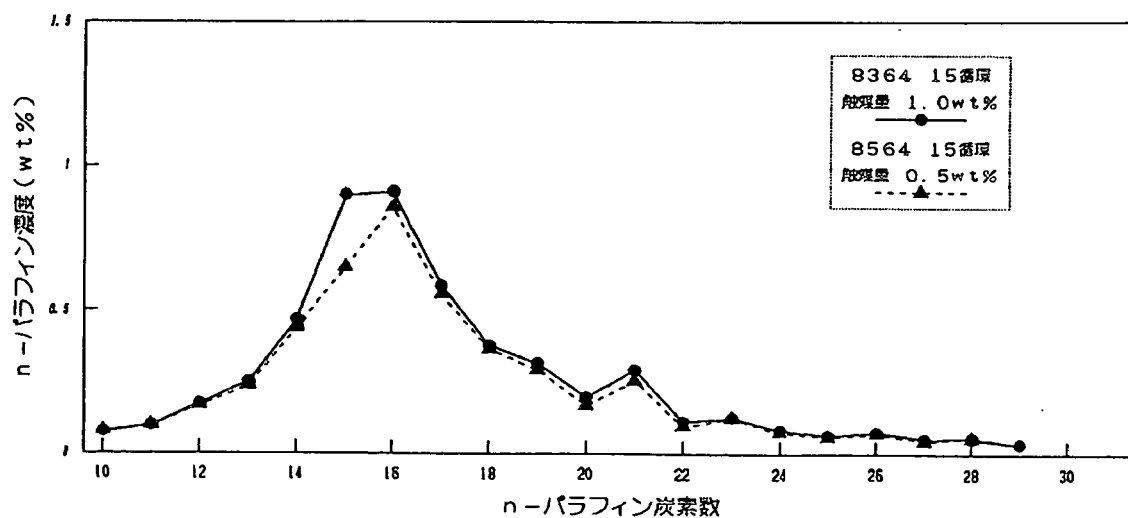


図-15 循環による水素化溶剤中の n-パラフィン分布の変化
(イリノイ N°6 炭)

平成 2 年度第 3 回瀝青炭液化部会資料

『溶剤水添触媒の研究』

平成 3 年 3 月 4 日

住友金属鉱山

平成２年度研究内容

テーマ名 (溶剤水添触媒の研究)

計 画	水素化触媒については触媒の改良と改良触媒の工業適用性評価を行う。 また、n-パラフィン分解触媒は触媒の改良と軽度水素化前処理の検討を行う。
研究課題	1) イリノイ炭溶剤水素化触媒の改良・開発 イ) 平成元年度試作触媒の初期活性テストを実施する。 ロ) イリノイ炭溶剤水素化触媒の改良・開発を行う。細孔構造を中心に検討する。 2) n-パラフィン分解触媒の改良 イ) 平成元年度に酸性点・酸強度のマイルド化を行った高シリカゼオライトを用いて触媒を試作する。

n-パラフィン分解触媒の開発

昭和63年度では、ゼオライトが循環溶剤中の塩基性窒素分に被毒され、n-パラフィン分解活性が低下することがわかった。そこで平成元年度より、ゼオライト（ペントジル型）を改質することにより、ゼオライトの酸性点および強度をマイルドにする試みがなされてきた。本年度も引き続きゼオライト改質を行い、活性安定性に対する効果を調べる。

本発表ではカルシウム修飾ゼオライトと比較的酸性質の抑制された未修飾ゼオライトそれぞれを用いてn-パラフィン分解を調製し、さらにワンドアン炭循環溶剤含有のn-パラフィン分解初期活性をしらべたので報告する。

(1) ゼオライトの調製および性状

改質ゼオライトの調製方法は以下の方法にしたがって行った。

- ① カルシウムを添加した修飾ゼオライトを調製し、強酸点を抑制する。

Ca原料に酢酸Caを用いた、

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比；50、 Ca / Al モル比；1.2

のCa含有ペンタジル型ゼオライト (CC-02-01)

- ② カルシウムを含まないペンタジルゼオライトにおいても、これまで調製した種々の組成のゼオライトより、酸性質の抑制されたものを選んだ。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比；27 のペンタジル型ゼオライト

(CC-02-02)

これらのゼオライトのアンモニアTPDの測定結果を図1に示し、標準型の未修飾ペンタジル型ゼオライトの結果と比較した。この結果より450℃付近にみられる両ゼオライトの脱離ピークは標準型ゼオライトのものに比べて小さく、酸点の量が抑制されていることが示される。加えて、Ca含有ペンタジル型ゼオライト (CC-02-02) では、このピークが低温側にシフトしていることが示されている。

(2) パラフィン分解触媒の調製および性状

パラフィン分解触媒を図2に示す方法に従って調製した。触媒物性は表1に示されるように、ほぼ目標値に適合した性状に調製された。図3、図4、図5にはそれぞれゼオライトと調製された触媒担体さらに、触媒のXRDパターンを示した。ゼオライトの回折パターンは触媒担体と触媒のパターンと明確に一致した。さらにCa含有ゼオライト含有触媒中のカルシウム化合物の副生成物は観察されない。すなわち、添加されたゼオライトが触媒調製後も安定であることが示されている。図6には触媒断面のMo, Ni, Siの線分析結果を示した。触媒中のこれらの分布はほぼ均一である。以上の様にほぼ満足する触媒調製が達成できた。

(3) パラフィン分解触媒の初期活性テスト

パラフィン分解触媒の初期活性値を調べるために、ワンドアン炭循環溶剤の88hrの水素化処理活性試験を行った。試験条件は表2に示す通りである。図7、8、9には本触媒の活性試験を昭和63年度に行った未修飾ゼオライト含有触媒(CN-62-03)の活性試験結果と比較してあらわした。

図7、8に示されるように芳香族水素化活性と350℃⁺留分分解活性は未修飾ゼオライト含有触媒(CN-62-03)の活性値とほぼ同等である。しかしこれに対して、CN-02-01のパラフィン分解活性はかなり低く、88時間の平均添加率はCN-62-03に比べて75%、CN-02-02では約半分であった。

この原因としては今回用いられた改質ゼオライトは酸量が少ないことから、初期活性が低い結果になったと考えられる。しかし長時間の触媒活性の安定性については、本結果からは言及できない。また添加されたゼオライトの構造についても検討が十分でない。今後は以下の点を方針に開発を継続する。

(4) 今後の方針

ゼオライトの酸性質・結晶化度をさらに改善し、パラフィン分解初期活性の向上を図る。

長時間活性試験を行い、触媒性能の安定性を調べる。

ま と め

修飾ゼオライトを用いて目標性状を満足するn-パラフィン分解触媒を調製した。

触媒の芳香族水素化活性・350℃⁺留分分解活性は従来の触媒と同等であったが、n-パラフィン分解活性は低いものであった。

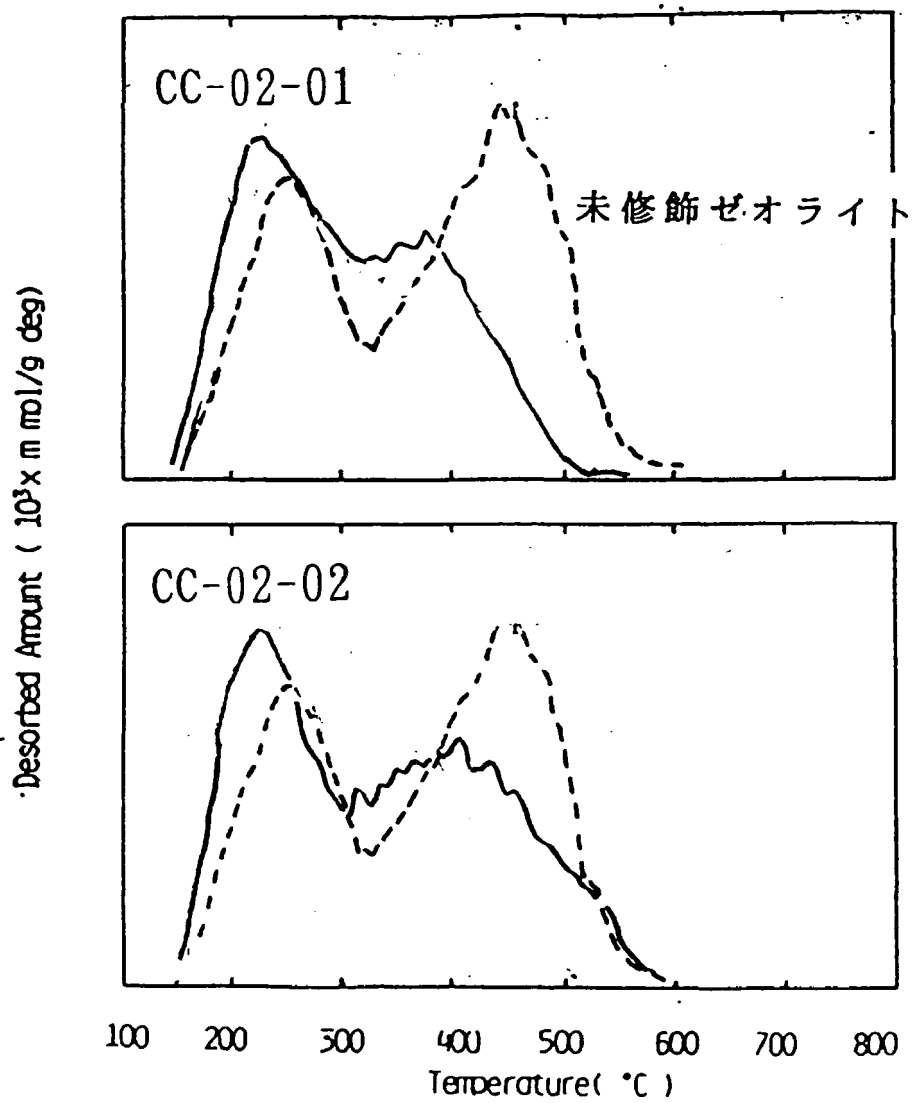


図1 試作ゼオライトの NH_3 - T P D 曲線

注) 点線は未修飾ゼオライト (B-27) スペクトルを示す。

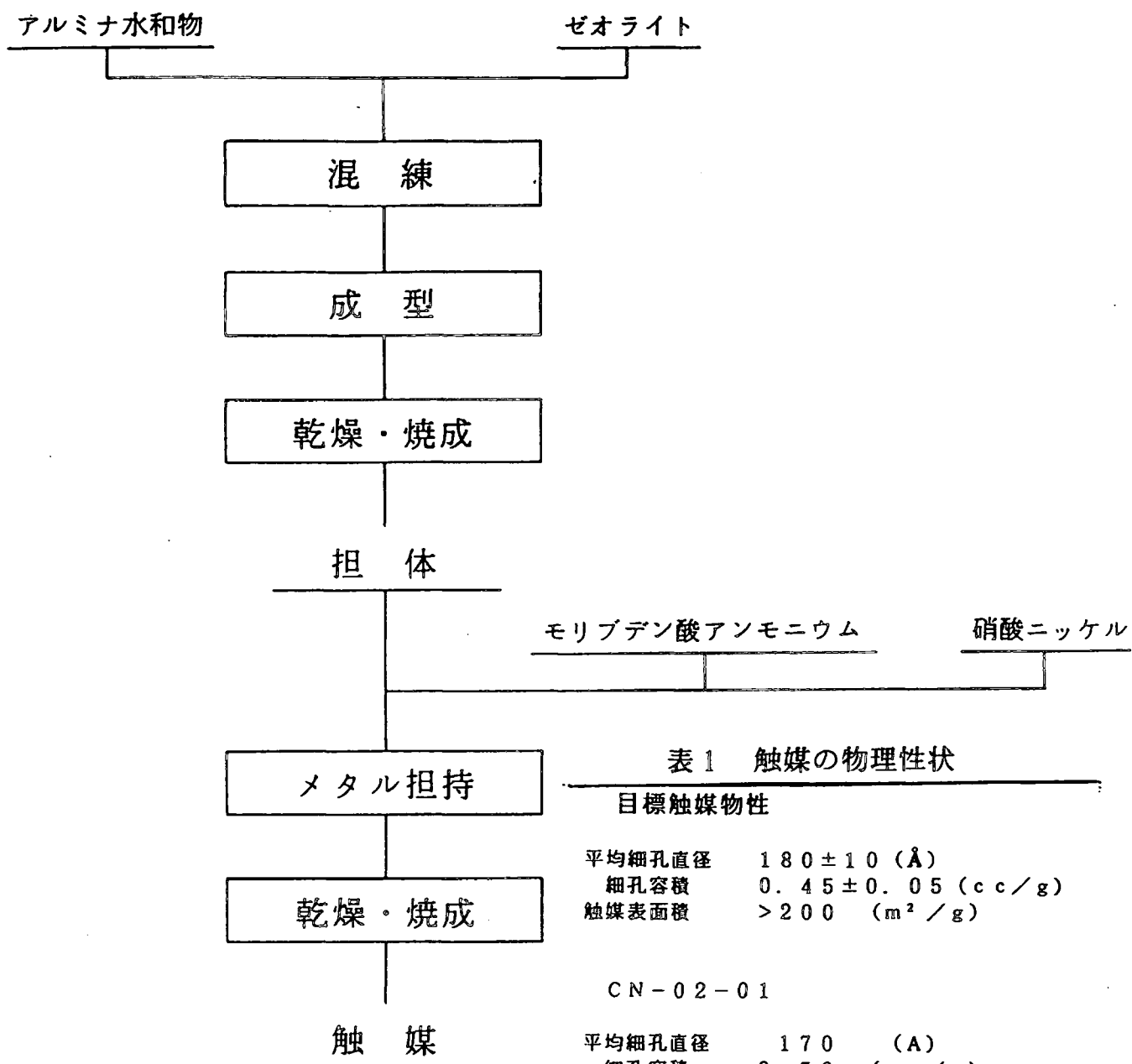


表 1 触媒の物理性状

目標触媒物性

平均細孔直径	180 ± 10 (Å)
細孔容積	0.45 ± 0.05 (cc/g)
触媒表面積	> 200 (m ² /g)

CN-02-01

平均細孔直径	170 (Å)
細孔容積	0.50 (cc/g)
触媒表面積	247 (m ² /g)

CN-02-02

平均細孔直径	176 (Å)
細孔容積	0.69 (cc/g)
触媒表面積	208 (m ² /g)

図 2 ゼオライト触媒の試作フロー

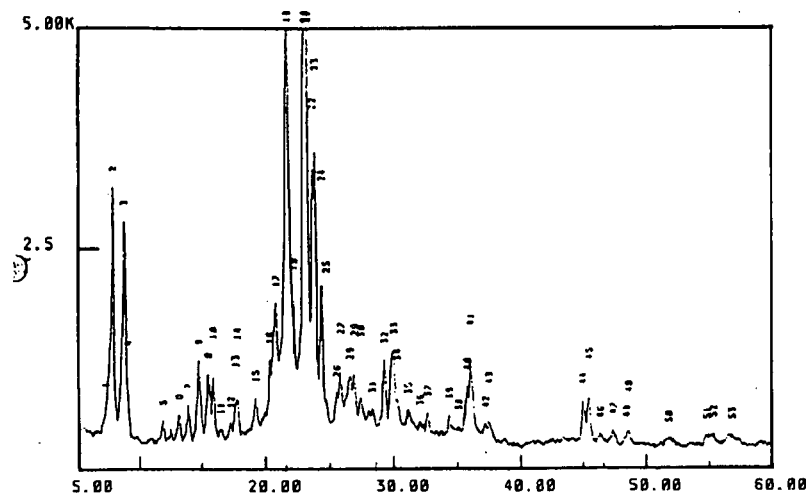


図3a カルシウム修飾ゼオライト (CC-02-01) のXRDパターン

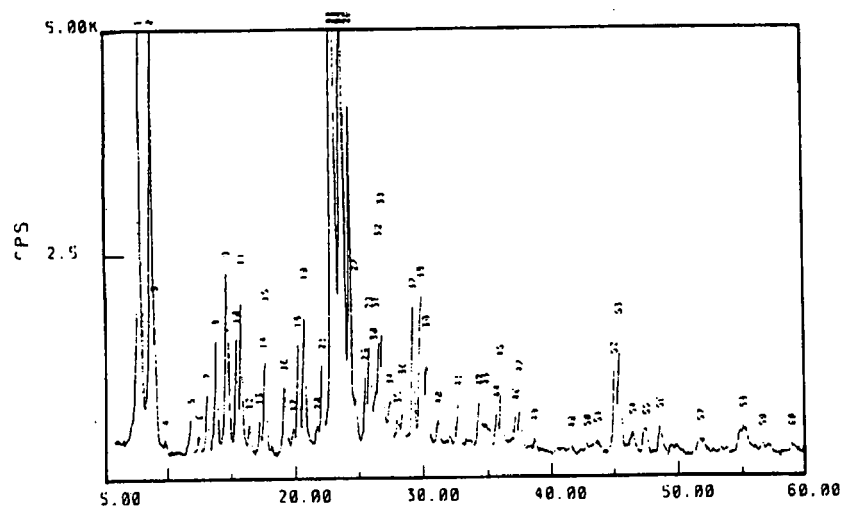


図3b ハイシリカ型ゼオライト (CC-02-02) のXRDパターン

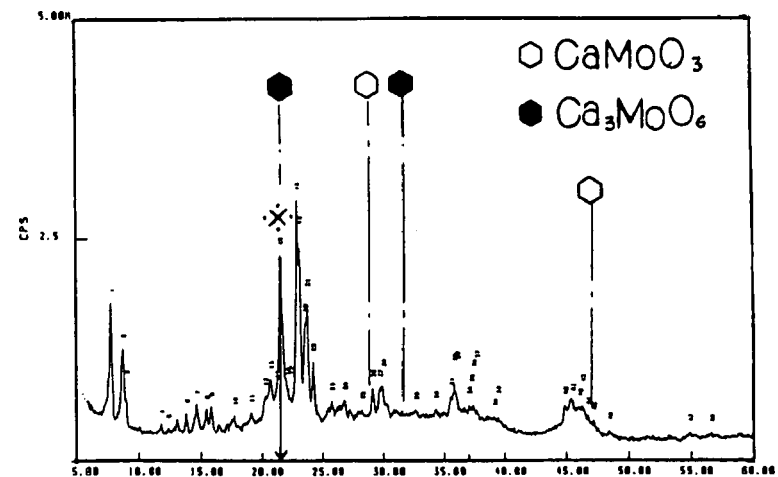


図4a パラフィン分解触媒 (CN-02-01) 担体のXRDパターン

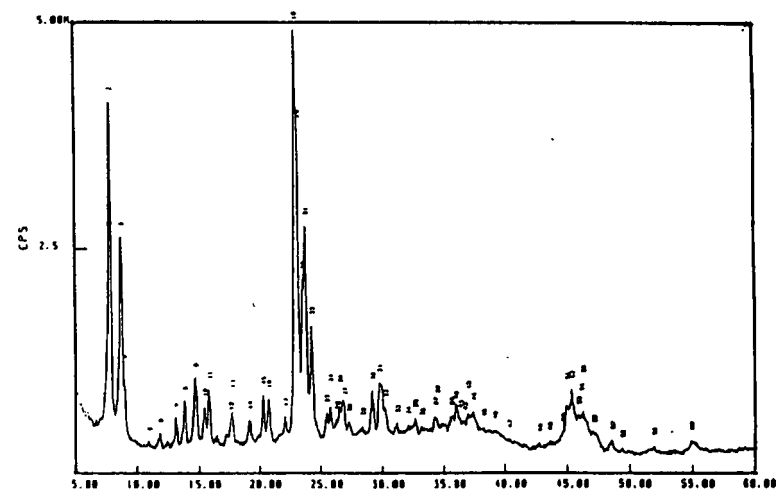


図4b パラフィン分解触媒 (CN-02-02) のXRDパターン

触媒(CN-02-01): ゼオライトCC-02-01を用いて調製された触媒
Zeolite:Al2O3=40:60, MoO3/NiO=17 / 4 (wt-%)
触媒(CN-02-02): ゼオライトCC-02-02を用いて調製された触媒
Zeolite:Al2O3=40:60, MoO3/NiO=17 / 4 (wt-%)

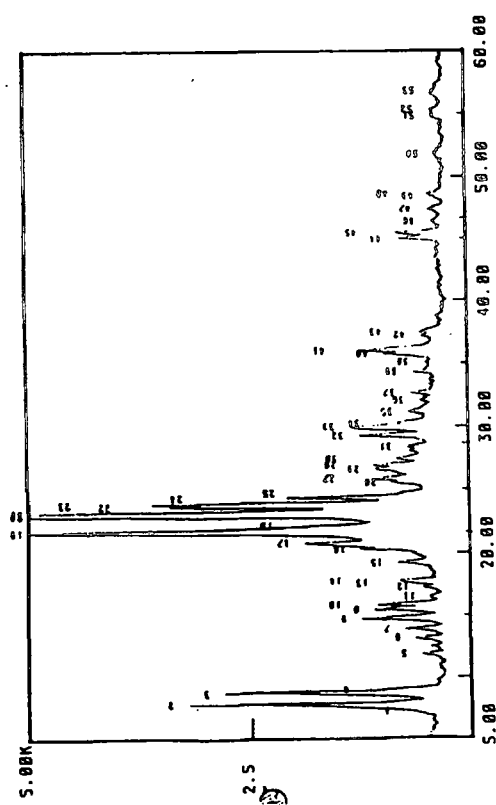


図3a カルシウム修飾ゼオライト (CC-02-01) のXRDパターン

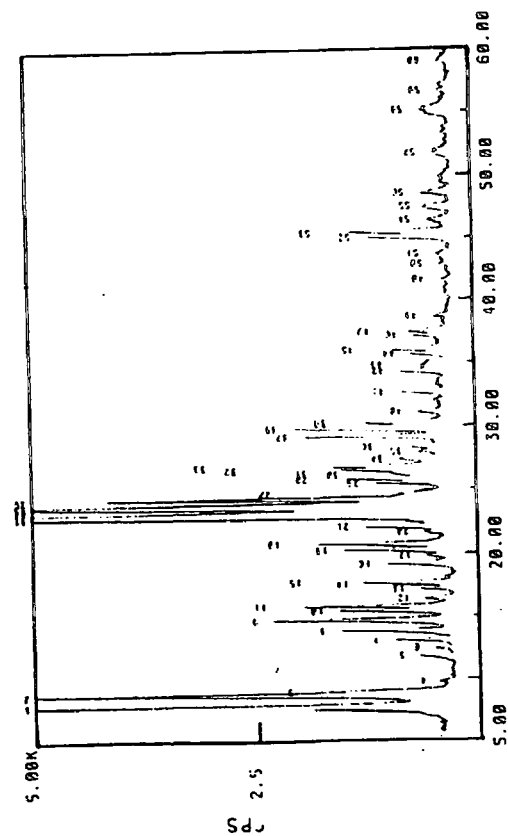


図3b ハイシリカ型ゼオライト (CC-02-02) のXRDパターン

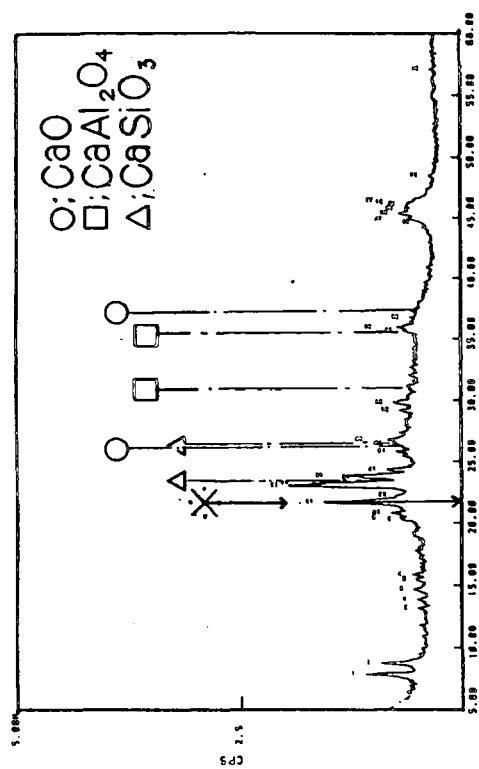


図5a CN-02-01 担体のXRDパターン

CN-02-01担体; カルシウム修飾ゼオライト (CC-02-01)含有担体

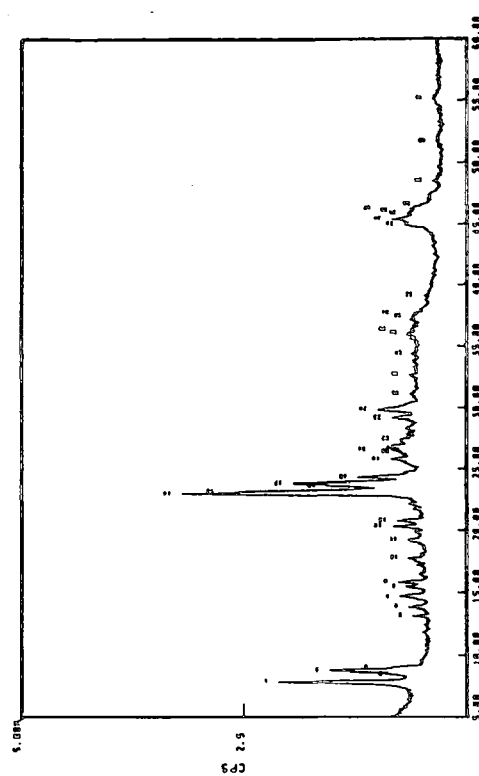


図5b CN-02-02 担体のXRDパターン

CN-02-02担体; カルシウム修飾ゼオライト (CC-02-02)含有担体

触媒 (CN-02-01) 担体; ゼオライトCC-02-01を用いて調製された担体

Zeolite:Al₂O₃=40:60 (wt-%)

触媒 (CN-02-02) 担体; ゼオライトCC-02-02を用いて調製された担体

Zeolite:Al₂O₃=40:60 (wt-%)

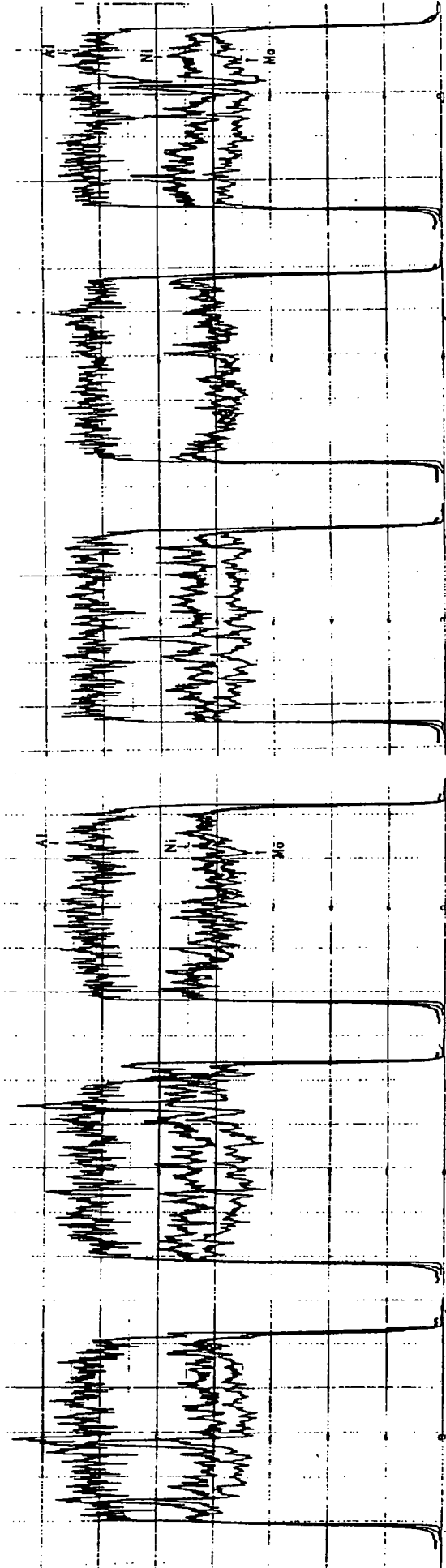
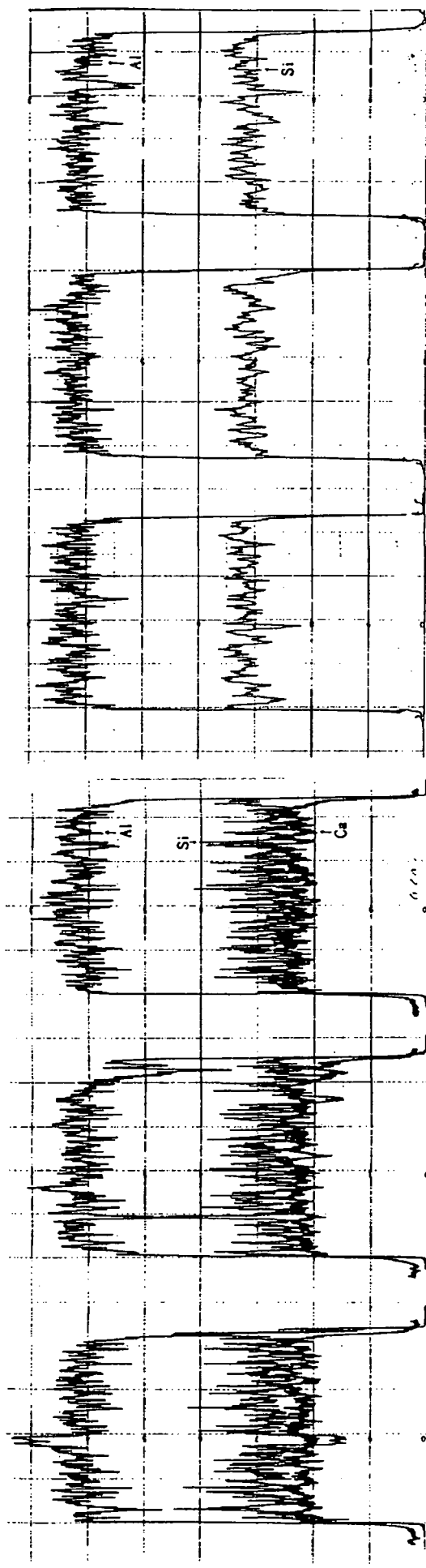


図6a パラフィン分解用試作触媒 (CN-02-01) の各成分の分布

図6b パラフィン分解用試作触媒 (CN-02-02) の各成分の分布

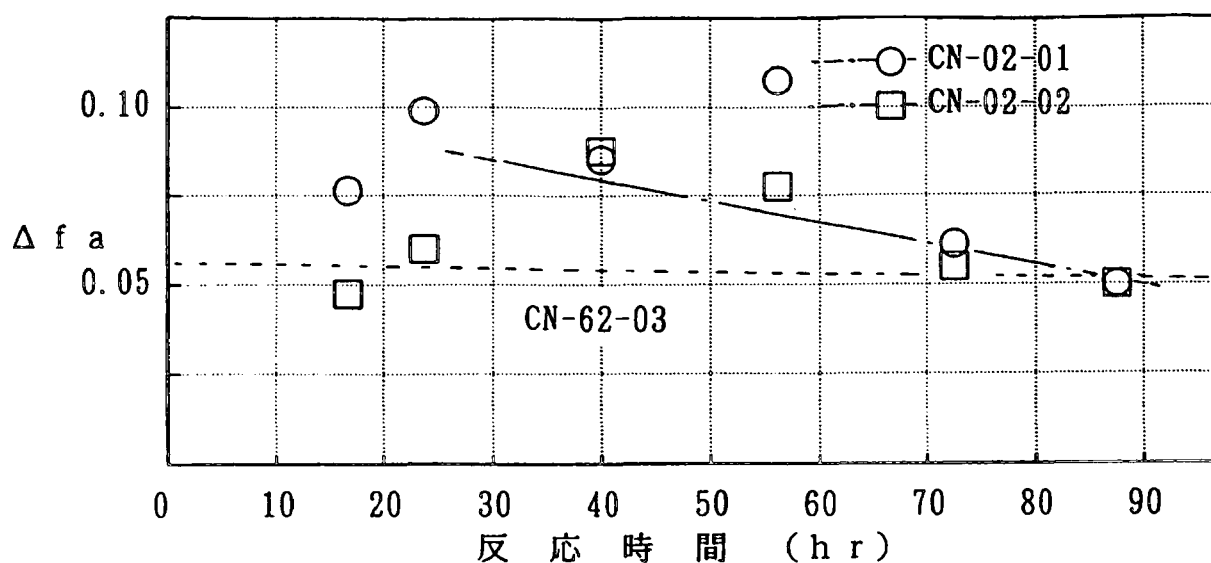


図7 芳香族の水素化活性

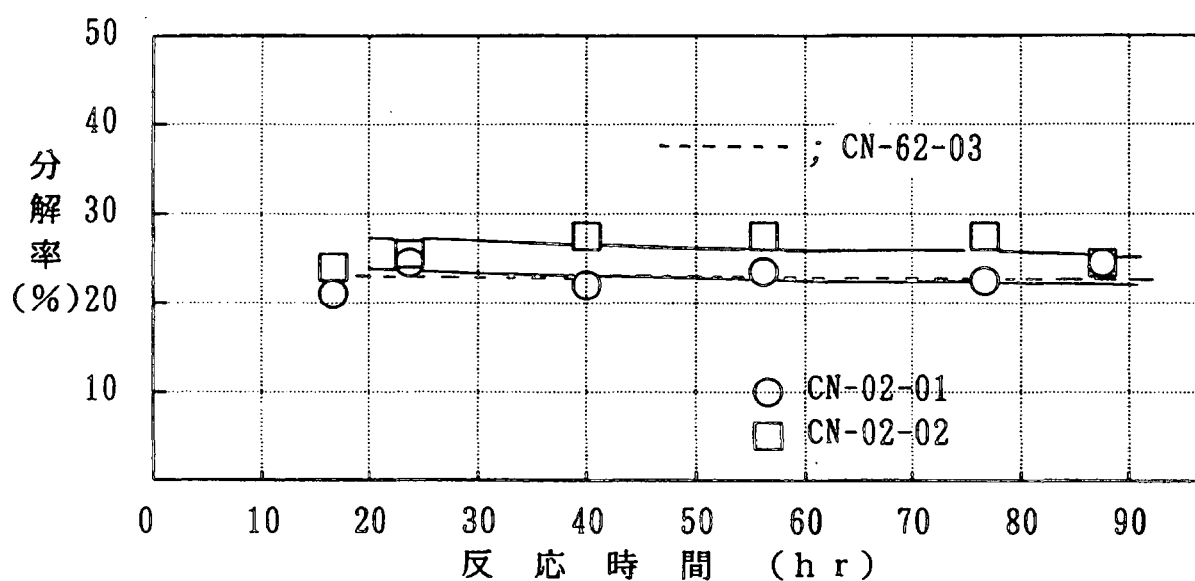


図8 350°C+ 留分分解活性

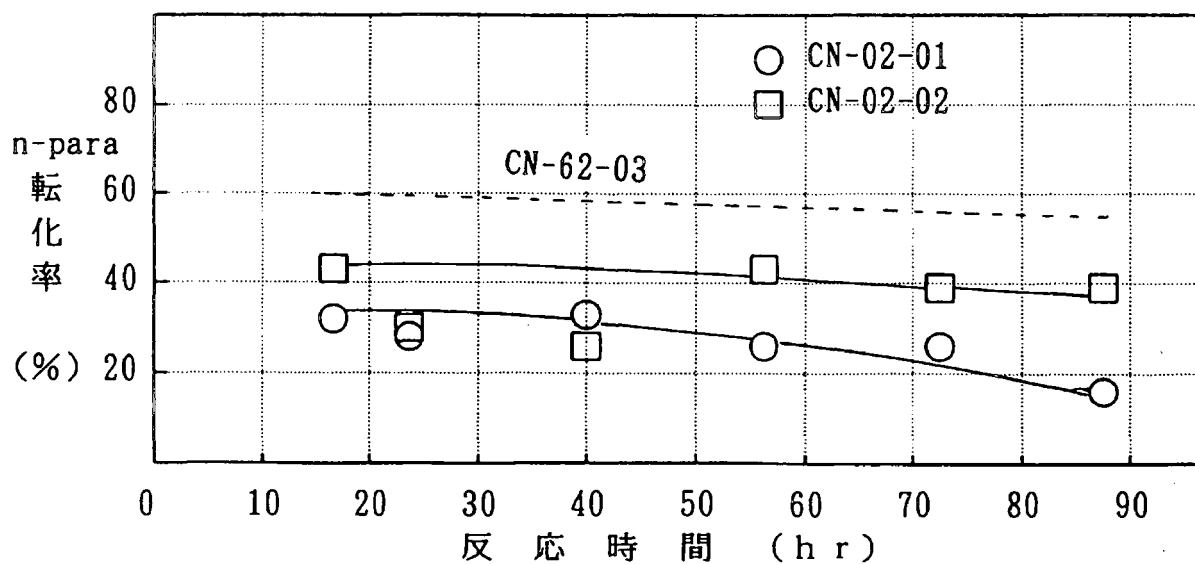


図9 n C₂₂+ パラフィン分解活性

表 2 パラフィン分解活性テスト条件

反応原料油

ワンドアン炭循環溶剤
(硫化剤 n-ブチルメルカプタン 3% 添加)

反応時間

88 (h r)

反応条件

流通系反応による試験

反応温度 ; 380 (°C)
水素圧力 ; 100 (Kg/cm²-G)
LHSV ; 1 (h r⁻¹)
水素／原料油流量比 ; 1000

触媒容積 10 (c c)

平成 2 年度第 3 回瀝青炭液化部会資料

『溶剤水添触媒の研究』

平成 3 年 3 月 4 日

千代田化工建設（株）

1. 水素化触媒の改良・開発とその工業適用評価

ロ) 改良・開発水素化触媒の適用性評価

改良・開発された水素化触媒について、 γ -Al₂O₃/No.6炭循環溶剤を原料に、同一水素化処理条件で約600時間の水素化処理テストを実施する。このテスト結果とKF-153Sの性能を比較することにより、触媒改良効果を確認する。

ハ) 原料溶剤の性状分析

ニ) 原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討

ワンドアン炭循環溶剤を原料油に用い、KF-153Sで硫化剤添加量の異なる水素化処理テストを実施し、触媒活性変化に対する影響を検討する。

2. n-パラフィン分解触媒の改良と再生法の検討

ロ) 軽度水素化処理の検討

軽度水素化処理条件とn-パラフィン分解触媒の活性劣化についての関連性を究明するための水素化テストを実施する。

ハ) 原料溶剤の性状分析

開発水素化触媒の適用性評価

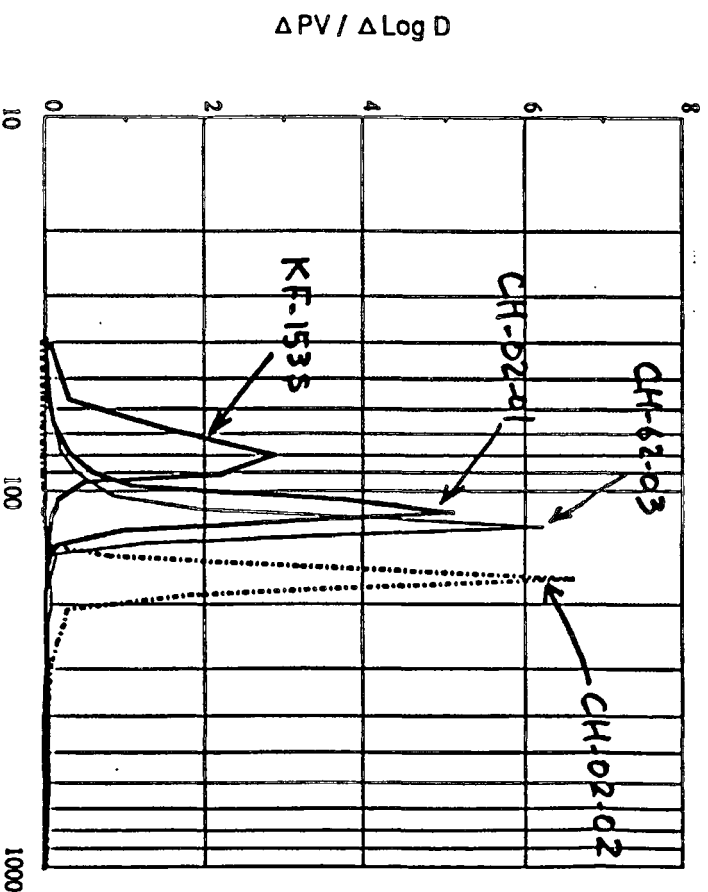
原料油の一般性状分析結果

軽度水素化前処理済み41/4No.6炭循環溶剤

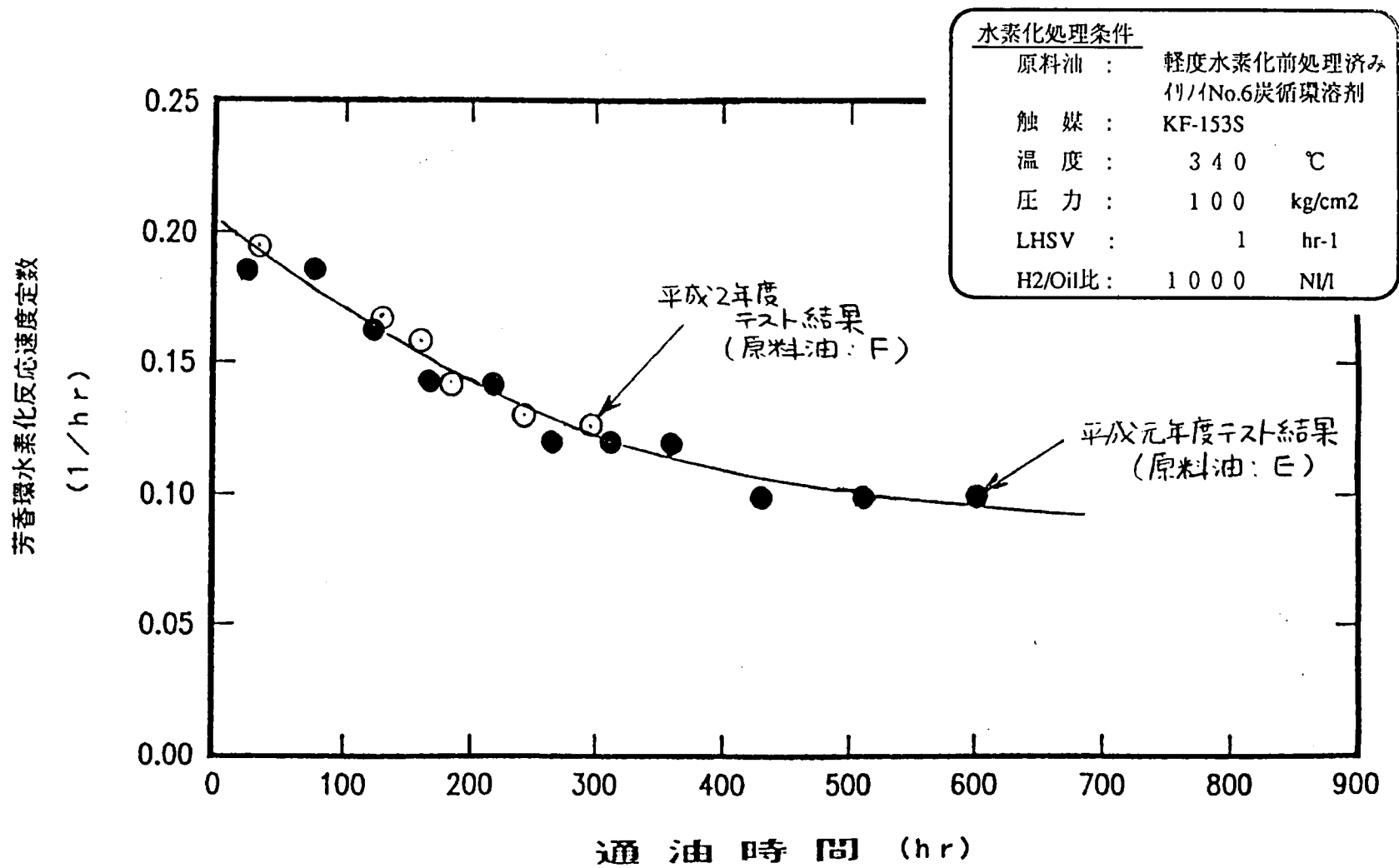
試料番号	平均元素分析値	
	E	F
比重	1.0133	1.0137
粘度 @30℃ (cst)	18.8	18.9
粘度 @50℃ (cst)	8.2	8.3
コナドボン残留炭素	0.29	0.28
ヘキサン不溶分	(wt%)	(wt%)
トルエン不溶分	0.17	0.15
キノリン不溶分	(wt%)	(wt%)
スラッジ様懸濁物質	(wt-ppm)	(wt-ppm)
灰分	9~15	10~20
芳香族指数	<0.01	<0.01
水素/炭素	0.58	0.58
	(原子比)	(原子比)
炭素	89.00	89.03
水素	(wt%)	(wt%)
硫黄	9.08	9.10
窒素	(wt%)	(wt%)
塩基性窒素	0.05	0.05
酸性窒素	0.41	0.40
鉄	(wt%)	(wt%)
	0.26	0.26
	1.5	1.5
	(wt-ppm)	(wt-ppm)
	<1	<1
窒素/炭素		
窒素/炭素		

注) 原料油 F は、約1年向貯蔵した原料油 E にラジカル(臭化ラジカル)を用いて処理したものである。

触媒	KF-1535	CH-62-03	CH-02-01	CH-02-02
組成				
NiO (wt%)	3	3	3	3
MoO ₃ (wt%)	15	15	15	15
SiO ₂ (wt%)	5	-	5	-
Al ₂ O ₃ (wt%)	Balance	-	-	-
表面積 (m ² /g)	280	197	200	140
細孔容積 (cc/g)	0.53	0.60	0.52	0.53
平均細孔直径 (Å)	79	125	110	175
床層密度 (g/cc)	0.79	0.70	0.79	0.70

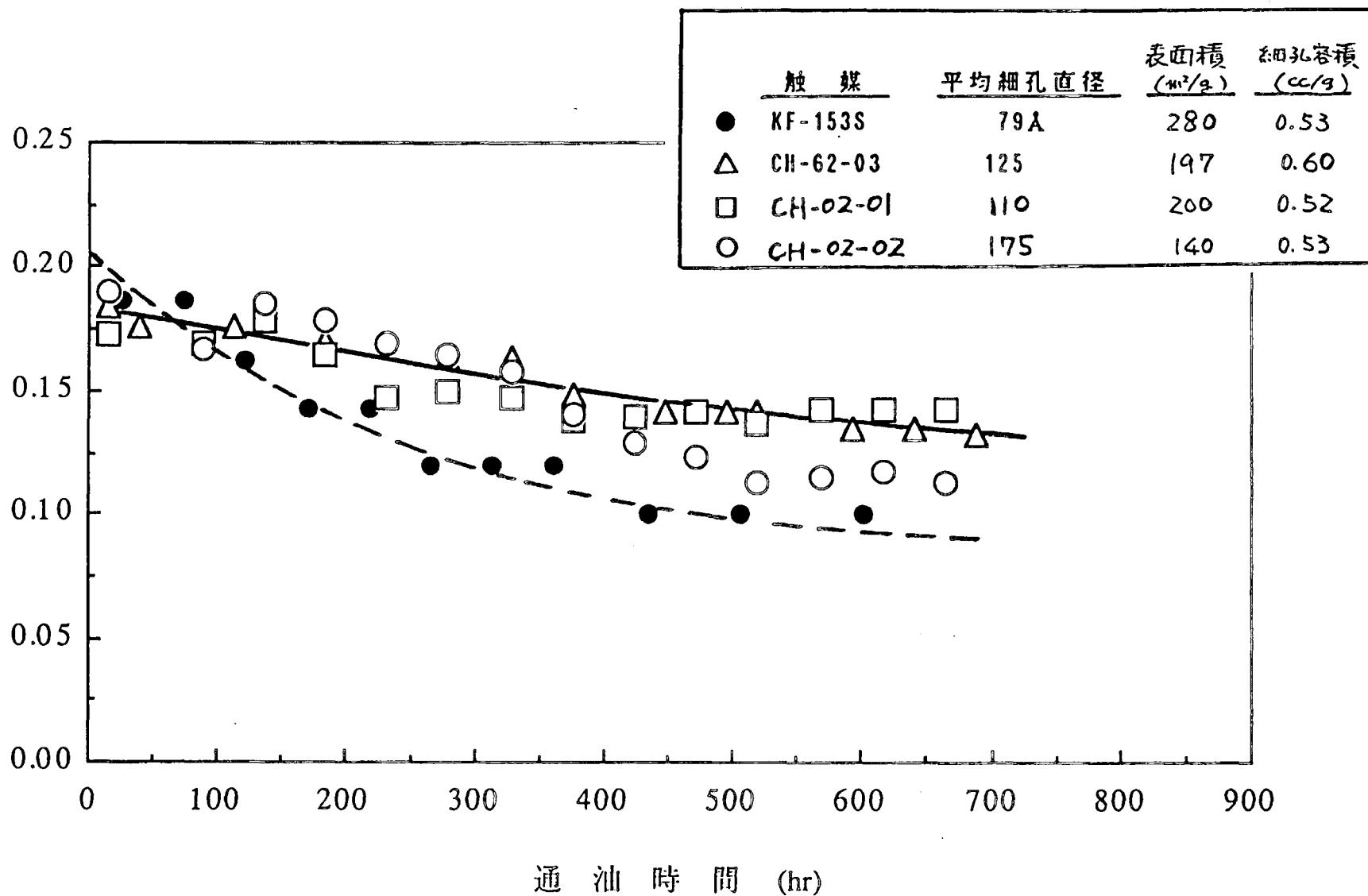


細孔直径 (Å)
改良水素化触媒の物性



原料溶剤の適用性の確認

芳香環水素化反応速度定数
(1/hr)



水素化処理テストの経過

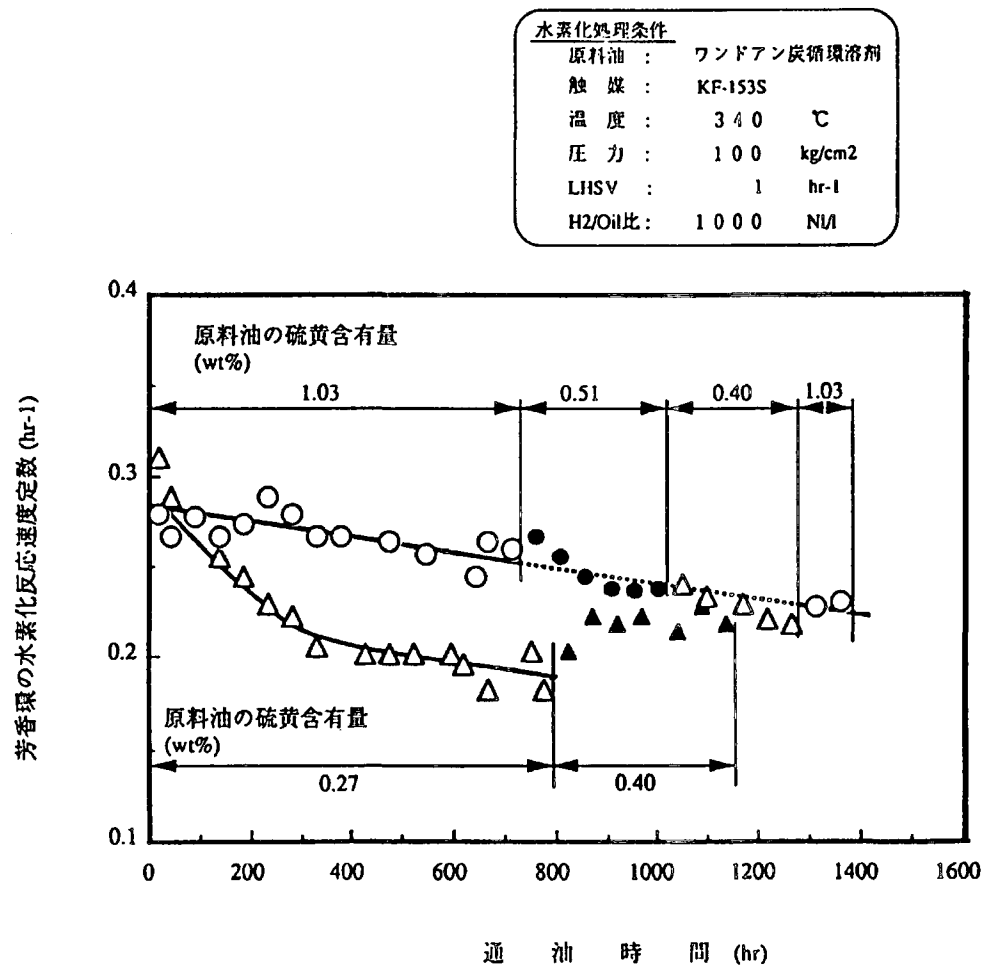
原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討

原料油の一般性状分析結果

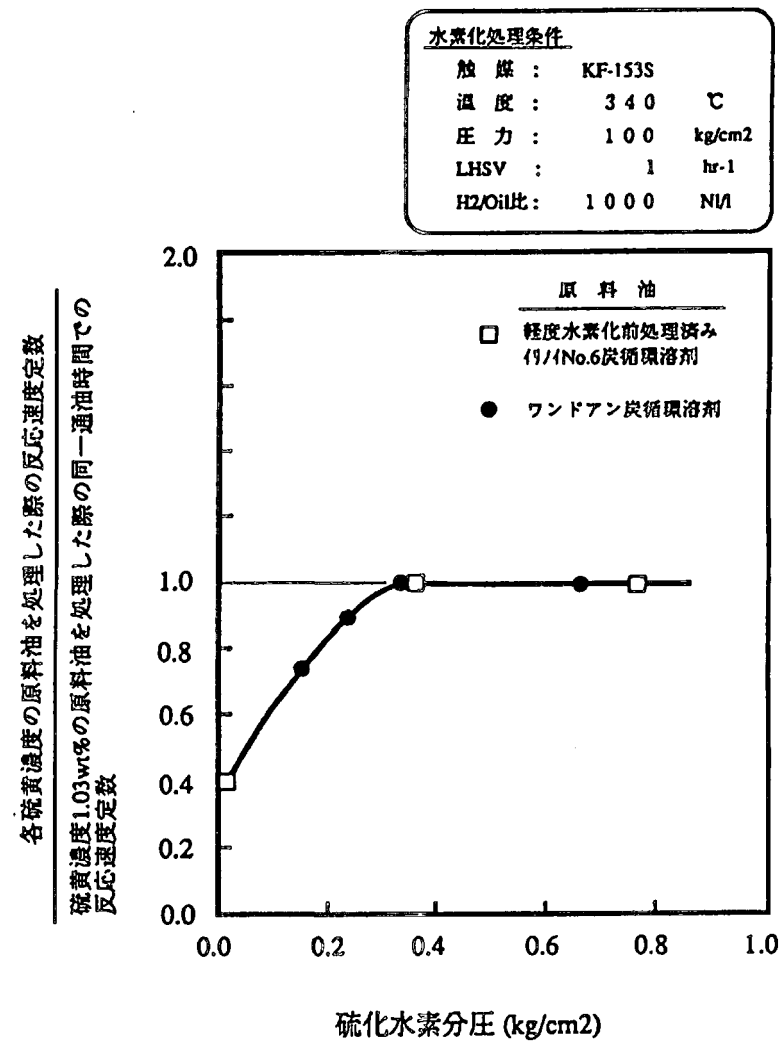
(参考データ)

原料石炭種	ワンドアン炭	ワンドアン炭
試料番号 ^{*1}	0104	1大/日PDU602-2
比重 (d25/4℃)	1.0061	0.9616
粘度 @30℃ (cst)	18.8	10.7
@50℃ (cst)	8.04	5.6
コンラドゾン残留炭素 (wt%)	0.48	0.76
ヘプタン不溶分 (wt%)	0.45	0.29
トルエン不溶分 (wt%)	0.02	0.03
キノリン不溶分 (wt%)	<0.01	<0.01
スラッジ様懸濁物質 (wt-ppm)	50~60	430
灰分 (wt%)	<0.01	0.01
水分 (wt%)	0.05	—
平均分子量 (—)	測定せず	229
芳香族指数 (—)	0.60	0.48
水素/炭素 (原子比)	1.191	1.36
全n-パラフィン含有量 (wt%)	15.5	14.1
nC22+ パラフィン含有量 (wt%)	4.3	4.5
炭素 (wt%)	88.20	88.98
水素 (wt%)	8.82	10.21
硫黄 (wt%)	0.27	0.16
窒素 (wt%)	0.49	0.22
塩基性窒素 (wt%)	0.26	0.12
酸素 (wt%)	2.1	0.9
鉄 (wt-ppm)	10	3
蒸留性状		
C5~200℃ (wt%)	tr.	0.8
200~220℃ (wt%)	0.6	3.0
220~350℃ (wt%)	66.4	65.2
350℃+ (wt%)	33.0	31.0

*1 4桁の数字は1/日PSUのラン番号を示す。



水素化処理テストの経過
(原料溶剤への硫化剤の最適添加量の検討)



硫化水素分圧と触媒活性の関係
(芳香環水素化反応)

平成 2 年度 第 3 回 瀝青炭液化部会資料

**150t/日規模パイロットプラント
進 捗 状 況**

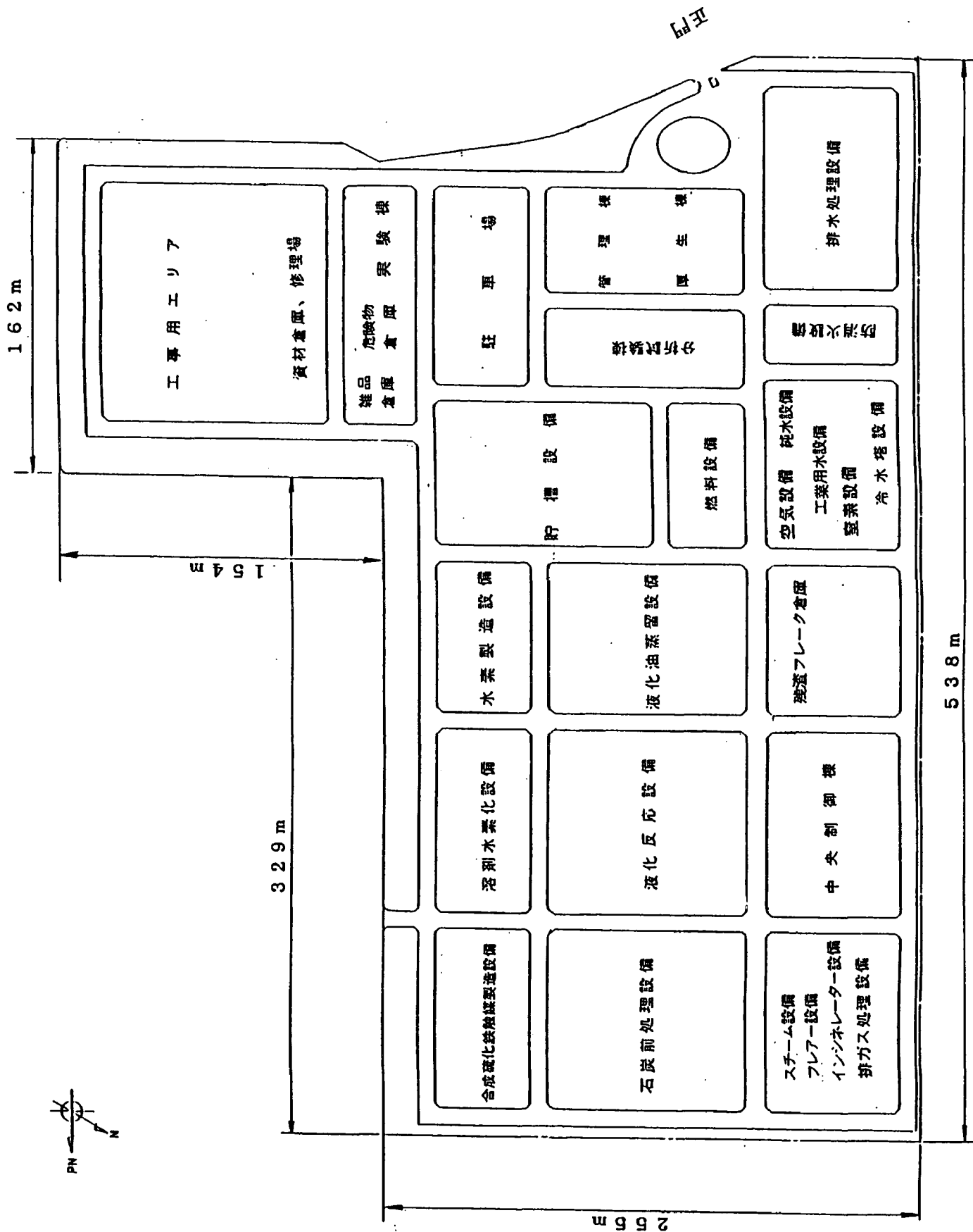
平成 3 年 3 月 4 日

日本コールオイル株式会社

全体工程表

日本コ-ルオイル㈱

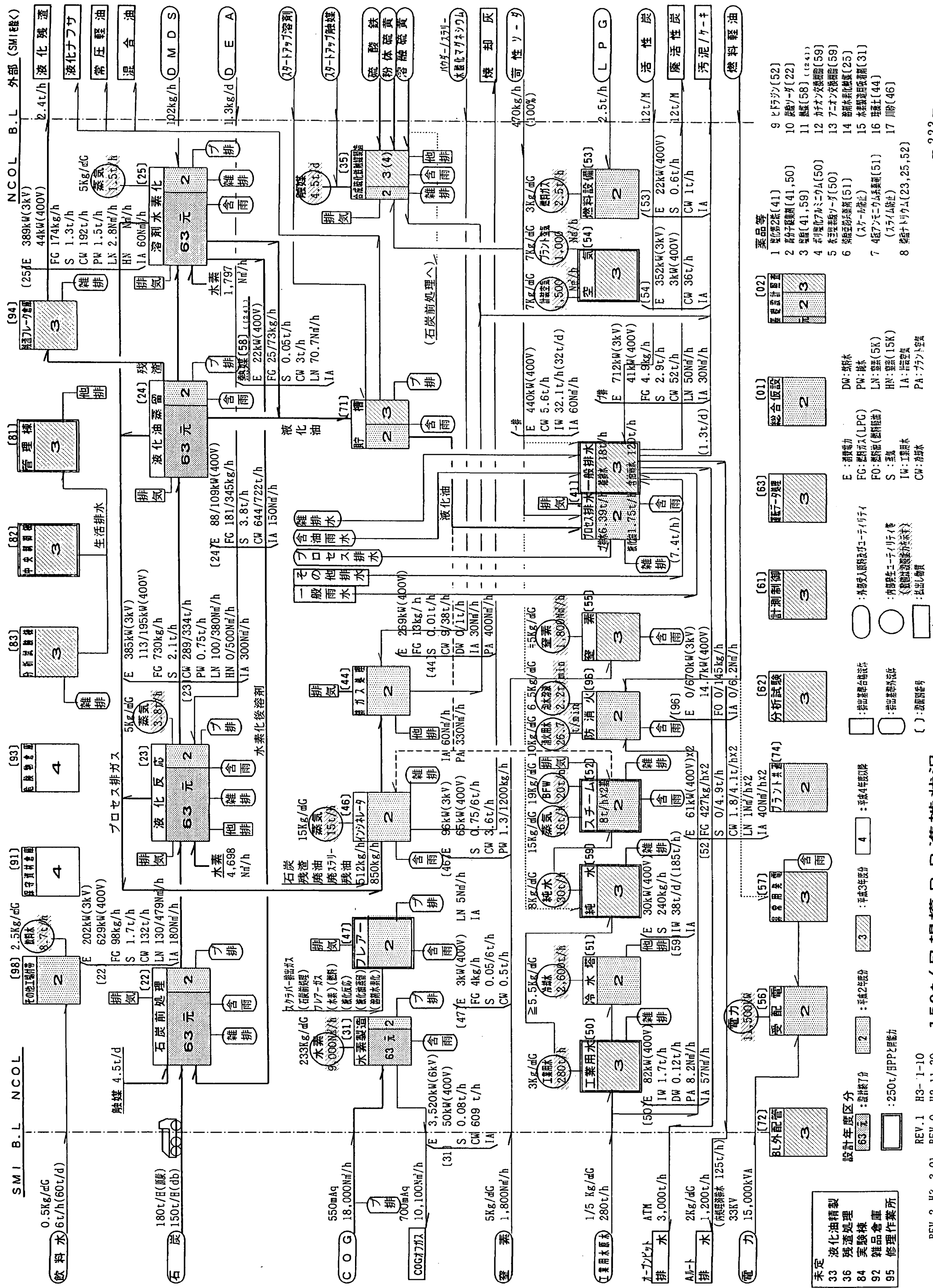
技 術 開 発 項 目		6 3 年 度	元 年 度	2 年 度	3 年 度	4 年 度	5 年 度	6 年 度	7 年 度	8 年 度	9 年 度
		設計フェーズ			建設フェーズ			運転フェーズ			
遼寧炭液化技術開発全体スケジュール											
1	設 計										
2	官 庁 申 請										
3	調 達（機器、資材等）										
4	現 場 工 事 土 木 工 事 建 築 工 事 配 管 工 事 電 気 工 事 計 装 工 事 保 護 、 防 災 工 事										
5	運 転 運転要領書作成および運転訓練 試 験 運 転 運 転 （開放点検、改造計画、設計、製作および工事）										



150 t/日規模瀝青炭液化パイロットプラントのプロットプラン

設計工程表(案)

No.	設備名	年度	昭和 6 3	平成 1	2	3	4	5	6	7	備 考
1	(01)総 合 仮 設										
2	(02)基 礎 設 計 照 査										
3	(22)石炭前処理設備										
4	(23)液化反応設備										
5	(24)液化油蒸留設備										燃焼設備(58)を含む
6	(25)溶剤水素化設備										
7	(31)水素製造設備										
8	(35)合成窒化炭素製造設備										文庫・基礎研究結果を踏まえ、設計変更必要?
9	(41)排水処理設備										
	(プロセス排水処理設備)										
	(一般排水処理設備)										250t/日PP設計の見直し
10	(44)排ガス処理設備										
11	(46)インシネレーター設備										
12	(47)フ レ ア ー 設 備										
13	(50)工業用水設備										250t/日PP設計の見直し
14	(51)冷 水 塔 設 備										
15	(52)ス チ ー ム 設 備										
16	(53)燃 料 設 備										
17	(54)空 気 設 備										250t/日PP設計の見直し
18	(55)窒 素 設 備										
19	(56)受 配 電 設 備										
20	(57)非常用発電設備										
21	(59)純 水 設 備										250t/日PP設計の見直し
22	(61)計測制御設備										
23	(62)分析試験設備										
24	(63)運転データ処理システム										
25	(71)貯 槽 設 備										
26	(72)B. L 外配管設備										
27	(74)プラント共通設備										
28	(81)管 理 棟										守衛室(97)を含む、
29	(82)中 央 制 御 棟										250t/日PP設計建屋Ⅱ
30	(83)分 析 試 験 棟										250t/日PP設計建屋Ⅰ
31	(84)実 験 棟										設計施工一括発注
32	(91)保守資材倉庫										設計施工一括発注
33	(92)雑 品 倉 庫										設計施工一括発注
34	(93)危 険 物 倉 庫										設計施工一括発注
35	(94)残渣フレーク倉庫										
36	(95)修 理 作 業 所										設計施工一括発注
37	(96)防 消 火 設 備										
38	(98)その他工場付帯設備										
39	(-)緊急・衛生設備										設備内容の検討必要
40	(-)緑化・環境・保全設備										設備内容の検討必要



[illegible]

平成 2 年度第 3 回瀝青炭液化部会資料

資料 2 - 3 - 8 - (1)

試験調査概要

液化溶剤性能の適正化に関する試験調査

平成 3 年 3 月 4 日

**日本コールドイル株式会社
三菱重工業株式会社**

平成 2 年度 試験調査結果概要

<液化溶剤性能評価>

1. 研究目的

NEDOL法活性炭液化プロセスに適した液化溶剤の評価指標 (NSQI : NEDOL SOLVENT QUALITY INDEX)を提案, 評価する。

2. 研究内容

63年度研究では次式に示すNSQIを提案した。

$$R=0.312[A] + 0.353[B] + 0.415[C] + 0.294[D] \\ + 0.841[E] + 2.219[F] + 0.986[G] + K \cdots \cdots \textcircled{1}$$

ただし, [A] ~ [G] は部分水素化縮合芳香族の供与性水素濃度 (wt%) である。

従来の研究ではバトルリバー炭及びワンドアン炭平衡溶剤を対象に研究を実施し, 本年度は従来に引き続き,

- (1) 溶剤性状と液化特性の相関
- (2) イリノイNa6炭平衡溶剤のNSQIの算出を実施した。

3. 研究成果

- (1) イリノイNa6炭平衡溶剤におけるNSQIは次式でまとめられる。

$$R=0.312[A] + 0.353[B] + 0.415[C] + 0.294[D] \\ + 0.841[E] + 2.219[F] + 0.986[G] + 0.448$$

- (2) 液化率を与える上式のK値は炭種毎に相違する石炭固有の値であり, 各種石炭溶剤についてはNSQIによる評価を行い, 次のK値を得た。

イリノイNa6炭平衡溶剤	K 0.448
ワンドアン炭平衡溶剤	K 0.593
太平洋炭循環溶剤	K 0.541
バトルリバー炭平衡溶剤	K 0.384

- (3) 本提案のNSQIを用いて, 液化溶剤の水素化における最適水添条件の推定が可能である。

<異種石炭溶剤相溶性>

1. 研究目的

NEDOL法活性炭液化プロセスにおける溶剤種と液化用石炭種が相違した際のスラッジ生成有無についての評価および液化特性への影響を把握する。

2. 研究内容

イリノイNa6炭循環溶剤, イノリイNa6炭水素化前溶剤及び水素化クレオソートとイリノイNa6炭, 太平洋炭, バトルリバー炭及びワンドアン炭の組合せにより異種石炭溶剤相溶性試験を実施し,

- (1) スラッジ生成の有無
- (2) 石炭の膨潤とスラリー粘度
- (3) 石炭液化特性

について検討した。

3. 研究成果

- (1) 今回実施した溶剤種と石炭種の組合せ条件下においては, スラッジの生成は認められず液化率の低下は無かった。
- (2) 特定の溶剤種と石炭種の組合せ条件下においては, 石炭の液化反応機構に起因する粘度の上昇により流動阻害が起こる可能性がある。

表1-1 各種石炭平衡溶剤の組成分析結果

(wt%)

成分名	イリノイNa 6 炭	ワンドアン炭 ²⁾	太平洋炭 ²⁾	バトルリバー炭 ¹⁾
n-パラフィン	3.47	17.45	13.91	10.46
芳香族類	33.02	27.23	25.83	18.11
ビフェニル類	10.29	12.07	9.27	14.25
ナフテン類	0.42	0.64	1.43	2.48
フルオレン類	5.65	7.71	7.08	5.68
インダン類	1.45	0.68	1.71	3.26
部分水素化芳香族 2 環	25.40	15.02	21.71	21.55
3 環	4.08	4.07	3.85	6.53
4 環	2.81	3.51	2.94	5.66
5 環	—	0.08	0.04	0.08

1) 昭和63年度分析結果

2) 平成元年度分析結果

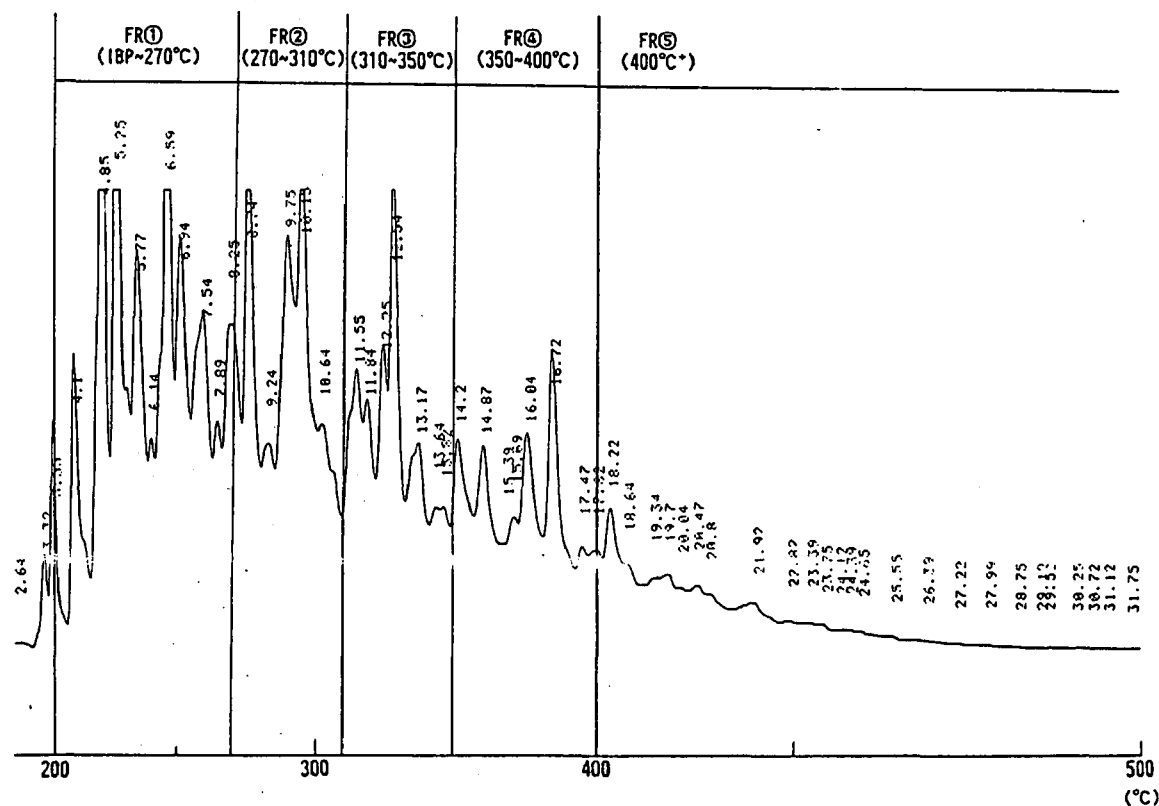


図1-1 イリノイNa 6 炭循環溶剤（水素化溶剤）のGC蒸留クロマトグラム（芳香族基準）

表 1-2. イリノイ Na₆ 炭燐燐溶剤蒸留カット留分の供与性水素濃度
(原 溶 剤 ベ ー ス)

単位: wt%

試 料 名	原 溶 剤		FR①	FR②	FR③	FR④	FR⑤
	M ₁	H _N					
テ ト ラ リ ン	132	4	0.018				
メ チ ル テ ト ラ リ ン	146	4	0.192				
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	160	4	0.158	0.003			
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	174	4	0.094	0.033			
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	188	4	0.046	0.076			
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	202	4	0.008	<0.001			
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	172	2	0.034	0.045			
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	186	2	0.018	0.005			
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	200	2	0.003				
ジ ヒ ド ロ フ ェ ナ ン ス レ ン	180	2	0.015		0.062	0.004	
ジ ヒ ド ロ フ ェ ナ ン ス レ ン	182	4	0.037		0.102	0.072	0.002
メ チ ル テ ト ラ リ ン	196	4	0.021		0.031	0.072	0.002
メ チ ル テ ト ラ リ ン	186	8	0.030		0.123	0.010	
ド ギ カ ビ ド フ ェ ナ ン ス レ ン	190	12	0.013		0.001	0.063	0.008
メ チ ル テ ト ラ リ ン	218	2	0.010			0.008	0.003
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	232	2	0.005			0.027	0.013
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	246	2	<0.001			<0.001	0.005
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	260	2	<0.001				0.005
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	274	2					0.002
メ チ ル テ ト ラ リ ン	206	4	0.019		0.089	0.015	
メ チ ル テ ト ラ リ ン	220	4	0.004		0.010	0.016	
メ チ ル テ ト ラ リ ン	208	6	0.018		0.077	0.024	
メ チ ル テ ト ラ リ ン	222	6	0.002		0.003	0.010	
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	258	2					0.002
メ チ ル テ ト ラ リ ン	232	4	0.001			0.014	
メ チ ル テ ト ラ リ ン	254	2					0.002
C ₂ 7 キ ル テ ト ラ リ ン	282	2					0.003
計			0.734	1.427	0.642	0.408	0.182

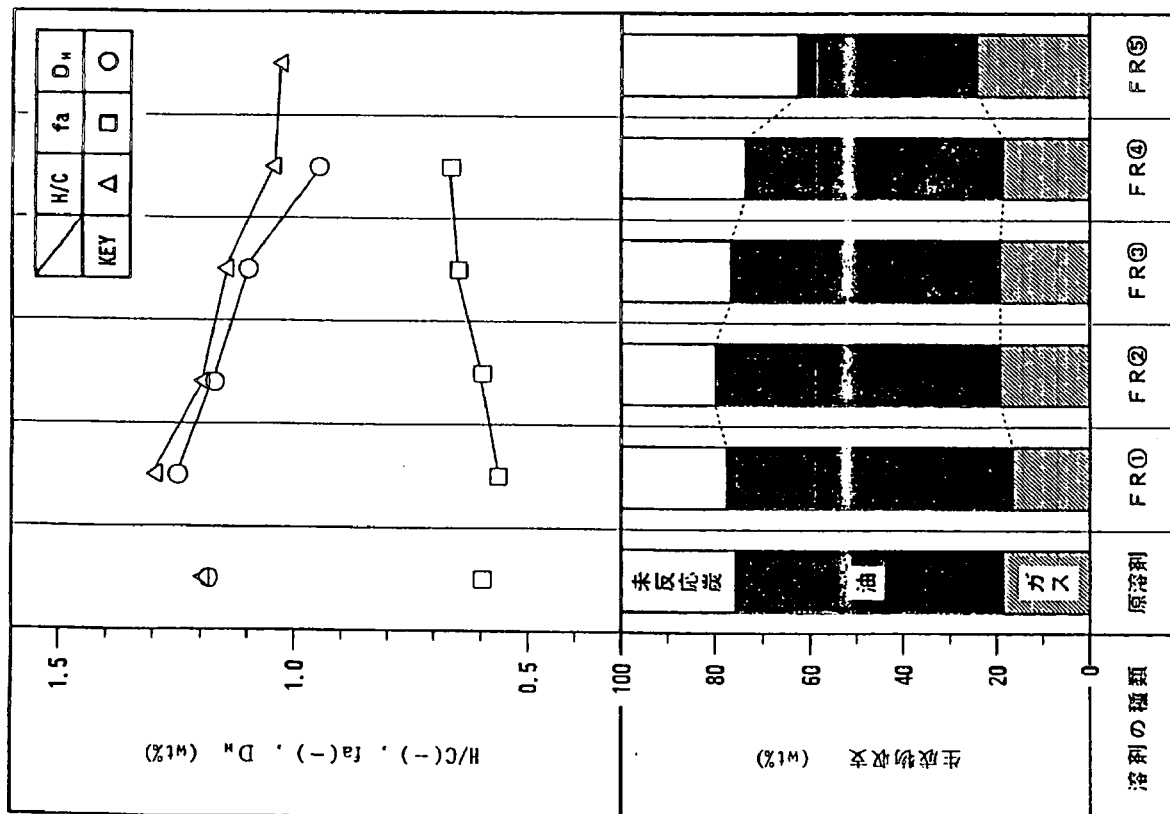
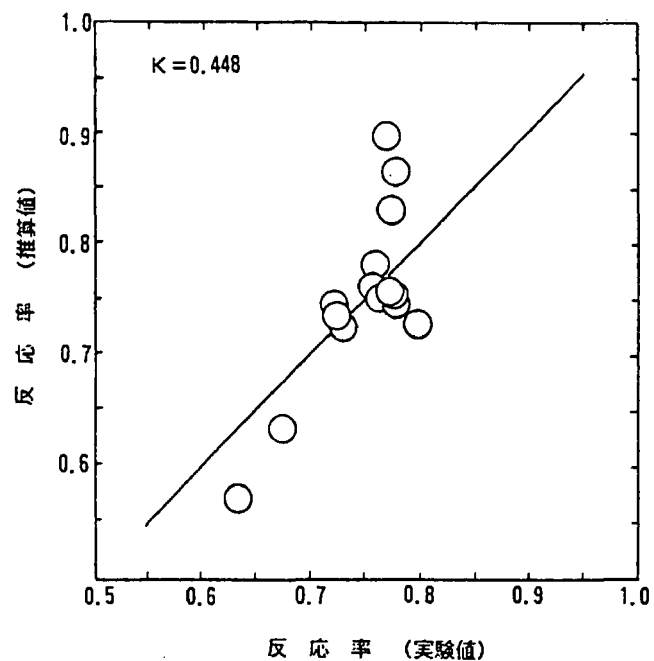


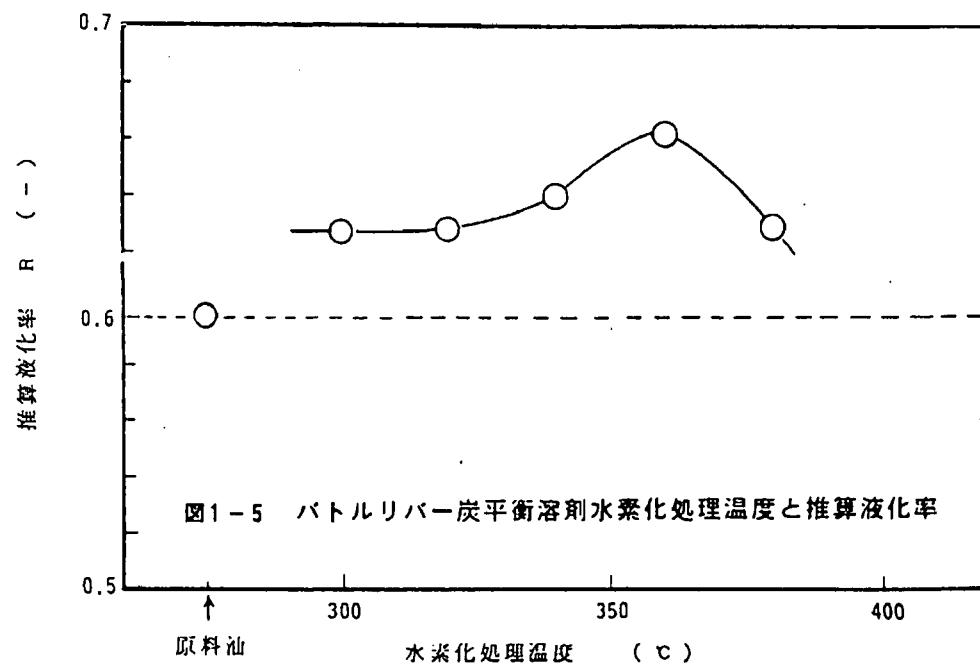
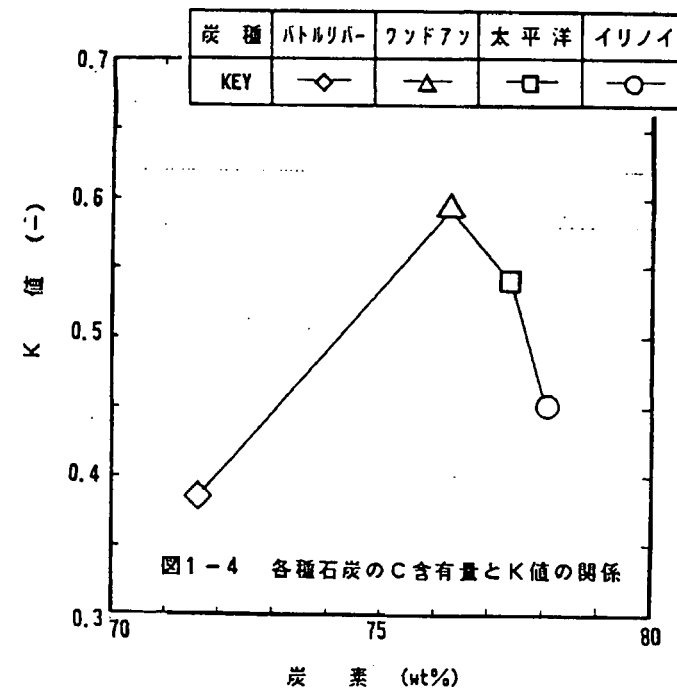
図 1-2 各種溶剤と液化率及び H/C, fa, DN の関係



$$R = 0.312[A] + 0.353[B] + 0.415[C] + 0.294[D] + 0.0415[E] + 0.212[F] + 0.986[G] + K$$

- | | |
|--------------------|--------------------|
| [A] テトラリン類 | [E] オクタヒドロフェナンスレン類 |
| [B] ジヒドロナフタレン類 | [F] ジヒドロピレン類 |
| [C] ジヒドロフェナンスレン類 | [G] ヘキサヒドロピレン類 |
| [D] テトラヒドロフェナンスレン類 | K 定数 0.448 |

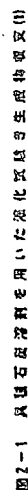
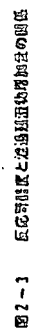
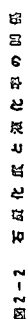
図1-3 推算式から求めた液化率と実験値の関係

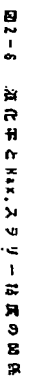
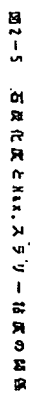
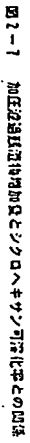
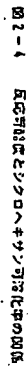


五穀雜糧飼食也可飼

成分	バトリリバー	ワンドアン	太陽	シリナイム6
シリナイム6				
炭酸ナトリウム				
シリナイム6				
水酸化ナトリウム				
水酸化				
クレオソート				

材料	110℃	150℃	400℃	430℃	450℃
5分					
10分					
30分					
60分					





試験調査概要

スラリー予熱炉に関する試験調査

平成 3 年 3 月 4 日

日本コールオイル（株）

N K K

1. 平成2年度試験調査内容

(1) 水素ガス流通下でのコーキング試験

コーキング試験に使用する水素ガスが流通式とバッチ式の場合のコーキング特性の違い及び水素ガス流通下のコーキングに対する圧力、炭種による違いを検討する。

(2) 窒素ガス雰囲気下のコーキング試験

従来よりも予熱炉により近い性状のスラリーからのコーキングを、窒素ガス雰囲気下のコーキング試験で再現し、検討する。

(3) テストピース表面性状によるコーキングの違い

表面が凹凸のあるテストピースや予め表面の一部にコーキング物を付着させたテストピースを用いたコーキング試験を行い、テストピース表面性状によるコーキング発生状況の違いを検討する。

(4) 高温高圧粘度測定

イリノイ No. 6 炭平衡溶剤を使用した各種石炭スラリーの粘度測定を行う。

2. 試験調査成果概要

今回は、水素ガス流通下及び窒素ガス雰囲気下のコーキング試験結果について、報告する。

(1) 水素ガス流通下でのコーキング試験 (図1～4)

- ・水素ガスの流通式よりもバッチ式の方がコーキングが発生しやすい。
- ・スラリーのバルク温度が743 K、753 Kのコーキング試験では、 f_a が0.5、0.7、0.9の三種の溶剤の内、最も水素供与性が高い、 f_a が0.5の溶剤を用いたスラリーが一番コーキングしやすい。
- ・圧力低下によりコーキングが促進される。
- ・局部加熱の起こり易さ、試験後のスラリー性状から、ワンドアン炭よりもイリノイ No. 6 炭の方がコーキングしやすい傾向にある。

(2) 窒素ガス雰囲気下のコーキング試験 (図5～9)

- ・テストピースによるスラリーの局部加熱開始時のスラリー中のTHFIが大きいほどコーキングしやすい。
- ・ f_a が0.5、0.7、0.9の三種の溶剤を使用した各スラリーについて、局部加熱開始時のスラリー中のTHFIを同一とした場合、コーキングしやすさは f_a が0.5、0.9、0.7の順となった。
- ・温度753 K、時間2.5 hの条件では、初期充填ガスが N_2 、70 Kg/cm²・Gと N_2 、 H_2 35 Kg/cm²・Gずつの場合のコーキング特性の違いはあまりなく、溶剤の f_a の影響の方が大きい。

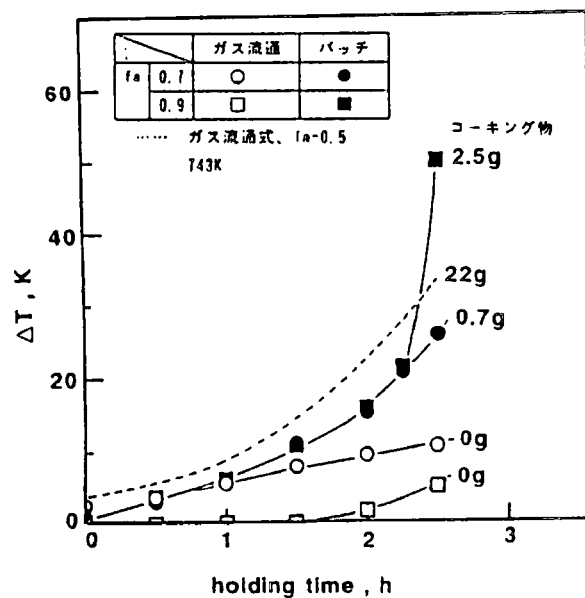


図1 温度差 ΔT の時間変化
(ガス流通式による違い)

イリノイ No. 6 炭スラリー
石炭/溶剤重量比 = 40/60
スラリーバルク 753K (..... 除く)

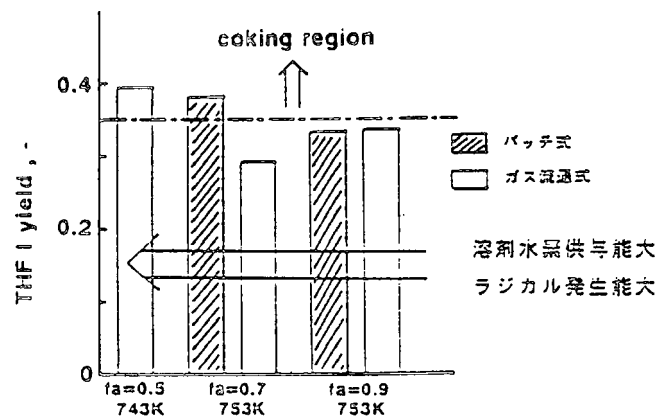


図2 コーキング試験後のスラリー性状
(ガス流通方式、溶剤種による違い)

イリノイ No. 6 炭スラリー
石炭/溶剤重量比 = 40/60
保持時間 2.0h

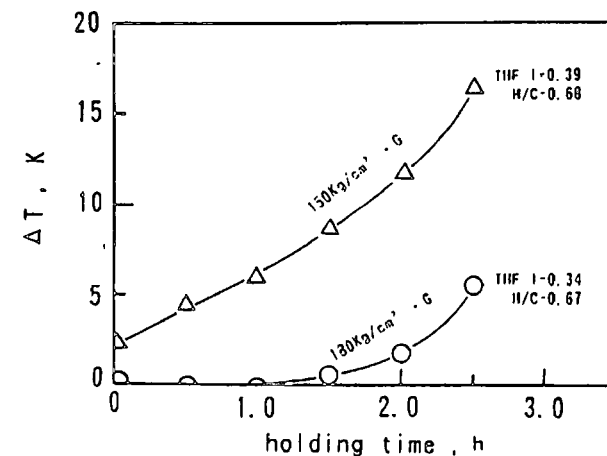


図3 温度差 ΔT の時間変化の圧力による違い

イリノイ No. 6 炭スラリー
石炭/溶剤重量比 = 40/60
水素化クレオソート油 ($f_a=0.9$)
スラリーバルク温度 753K

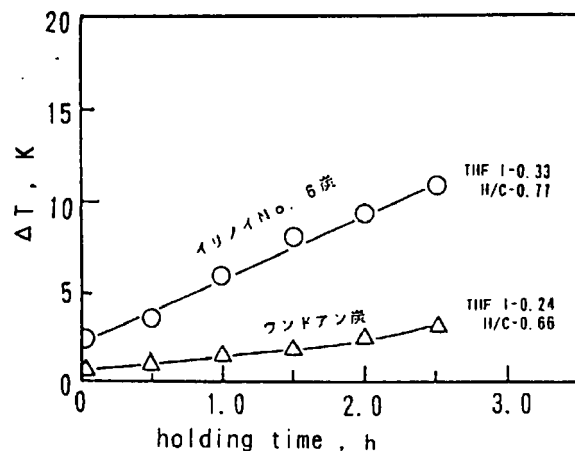


図4 温度差 ΔT の時間変化の炭種による違い

石炭/溶剤重量比 = 40/60
水素化クレオソート油 ($f_a = 0.7$)
スラリーバルク温度 753 K

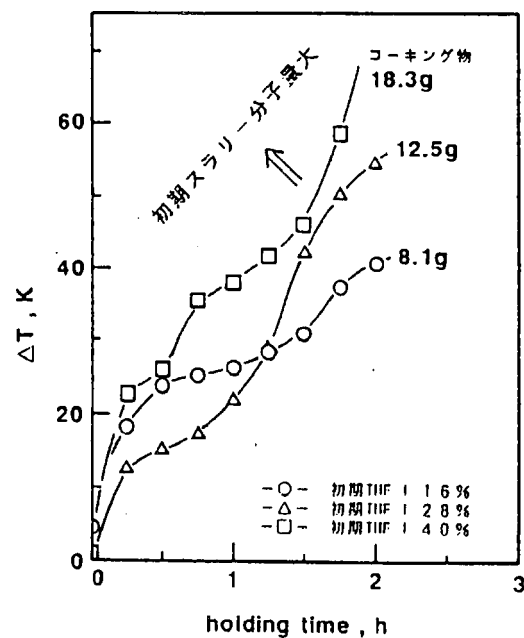


図5 温度差 ΔT の時間変化
(スラリー初期THF I による違い)

イリノイ No. 6 炭スラリー
石炭/溶剤重量比 = 40/60
スラリーバルク 753 K

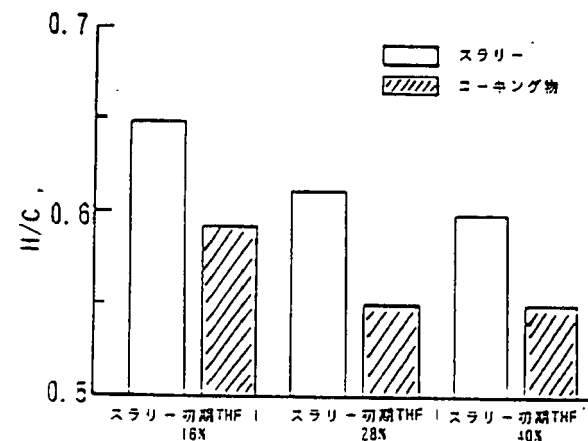


図6 窒素ガスコーキング試験後のスラリー及びコーキング物の元素分析結果 (スラリー初期THF I による違い)

イリノイ No. 6 炭スラリー、石炭/溶剤重量比 = 40/60
753 K、2.5 h、水素化クレオソート油 ($f_a = 0.7$)

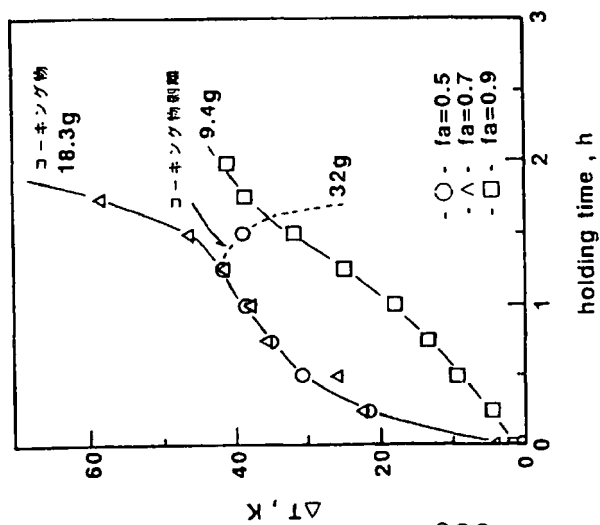


図7 温度差 ΔT の時間変化
(溶剤種による違い)

イリノイNo. 6炭スラリー
石炭/溶剤重量比=40/60 753K
試験開始時スラリーTHF 40%

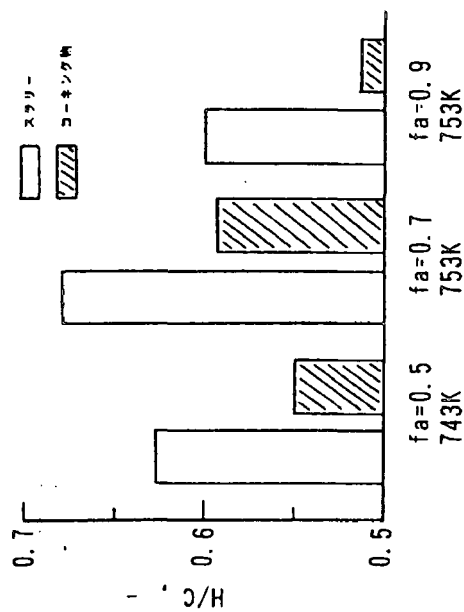


図8 窒素ガスコーキング試験後のスラリー
及びコーキング物の元素分析結果
(溶剤種による違い)

イリノイNo. 6炭スラリー、石炭/溶剤重量比=40/60
保持時間2.5h、スラリー初期THF 40%

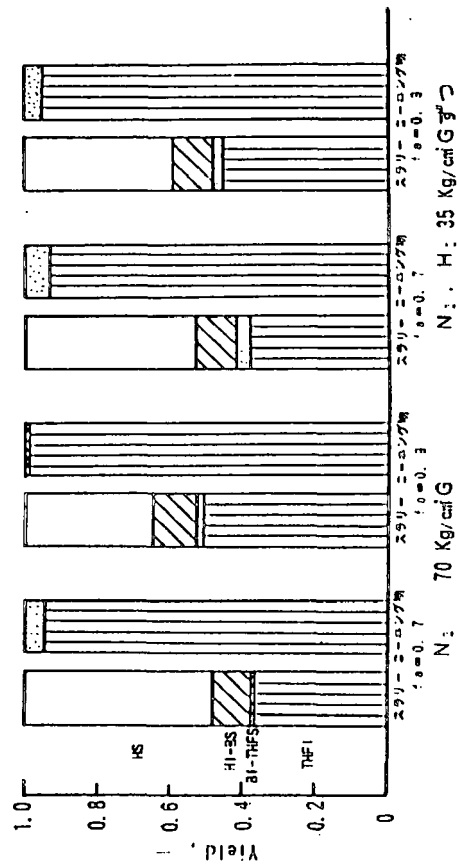


図9

コーキング試験後のスラリー及びコーキング物のガス雰囲気、
溶剤種による違い

イリノイNo. 6炭スラリー、石炭/溶剤重量比=40/60
753K, 2.5h

試験調査概要

石炭スラリ－性状に関する試験調査

平成3年3月4日

日本コールオイル(株)
三井造船(株)

1、試験目的

瀝青炭液化パイロットプラントの前処理工程（石炭スラリー調製工程）における石炭スラリー性状に関する試験調査として、石炭スラリーの粘度変化及び固形粒子の沈降性に影響を与える因子について調査・整理し、異常事態発生等によるパイロットプラント緊急停止時の石炭スラリー処理方法、高温高圧設備（液化反応設備）への安定な石炭スラリーの供給の確保及びスラリー濃度アップ運転方法等を検討するためのデータとする。

2、平成2年度の試験内容

1) 石炭スラリーの粘度変化に関する試験

- a、イリノイ#6炭（リバーキング）スラリーについて溶剤種、石炭粒径、スラリー濃度、攪拌保持時間、スラリー温度等の各因子が粘度変化にどのような影響を与えるかについて試験調査し、平成元年度のワンドアン炭の結果と比較検討した。
- b、溶剤種の影響の検討として、各種溶剤に用いたワンドアン炭スラリーの粘度変化について試験調査した。
- c、補完データとして、同心二重円筒型回転粘度計を用いて剪断応力の測定を行い、石炭スラリーの流動特性を検討した。

2) 石炭スラリー中の固形粒子の沈降性に関する試験

イリノイ#6炭スラリー中の固形粒子（石炭及び液化触媒）の沈降性が石炭粒径やスラリー温度等の各因子によってどのような影響を受けるかについて試験調査した。

3、平成2年度の試験結果

イリノイ#6炭スラリーの粘度変化、固形粒子の沈降性等について、試験の目的が達成できた。今回は粘度変化の試験結果について報告する。

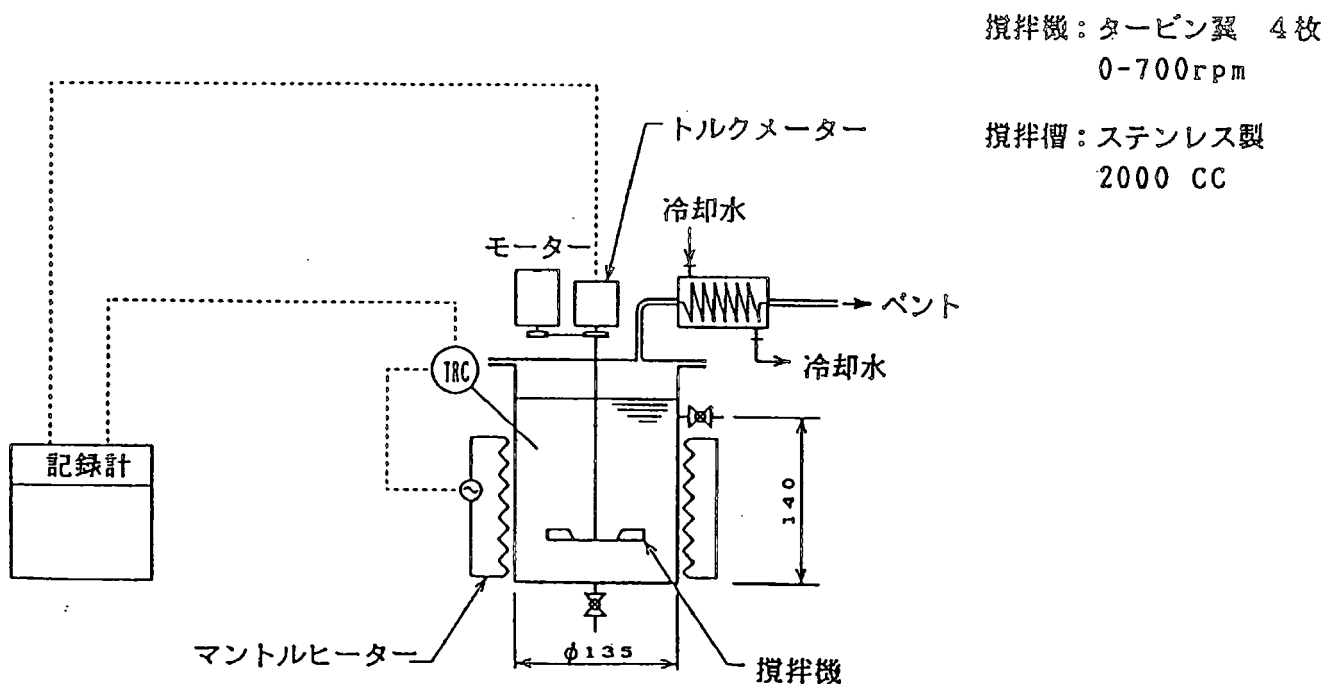


図1 スラリー粘度変化試験装置

表1 イリノイNo. 6炭（到着炭）分析結果

項 目	単 位	ベ-ス	分 析 値
工 水	WT %	到 着	12.8
炭 揮 発 分	WT %	dry	39.0
分 固 定 炭 素	WT %	dry	48.4
灰 分	WT %	dry	12.6
炭 素	WT %	d.a.f.	77.8
水 素	WT %	d.a.f.	5.8
窒 素	WT %	d.a.f.	1.39
硫 黄	WT %	dry	3.38
酸 素	WT %	d.a.f.	11.3
灰組成分析 Fe	WT %	dry coal	0.97

注*diff. 値

表2 溶 剤 元 素 分 析 結 果

項 目	単 位	base	ワンドアン炭 平衡溶剤	クレオソート油 水素化溶剤	イリノイ#6炭 平衡溶剤
炭 素	WT %	d.a.f.	88.9	91.3	90.3
水 素	WT %	d.a.f.	9.6	7.7	9.0
窒 素	WT %	d.a.f.	0.39	0.85	0.60
硫 黄	WT %	dry	0.03	0.12	0.07
酸 素*	WT %	d.a.f.	1.07	0.03	0.03

注 *diff 値

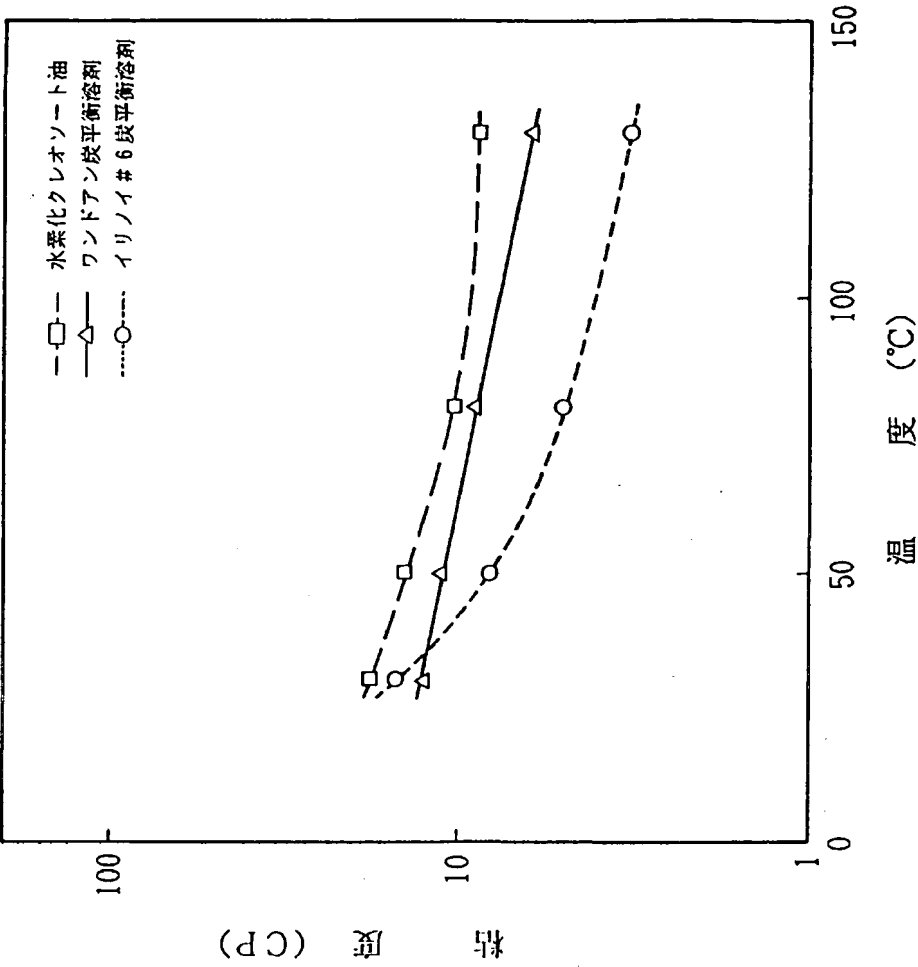


図 2 溶 剤 の 粘 度 特 性

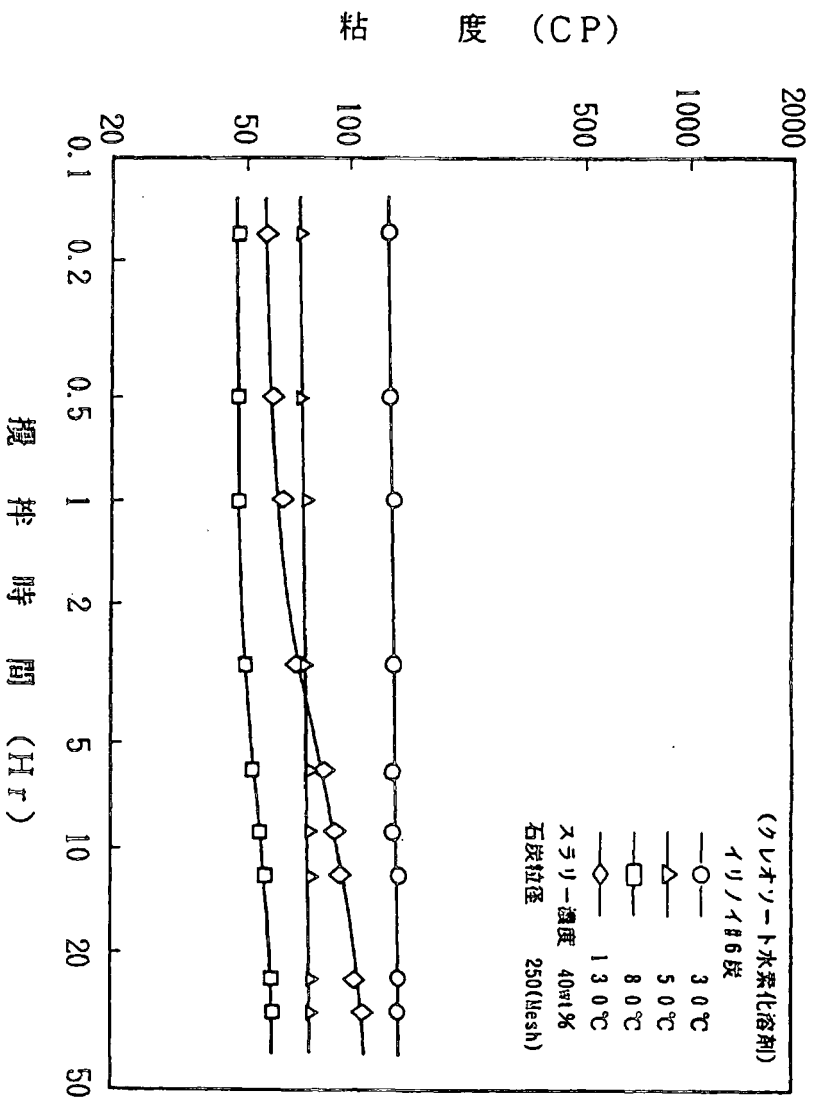


図 3 攪拌時間と粘度の関係 (イリノイ#6炭 250mesh—クレオソート水系化溶剤)

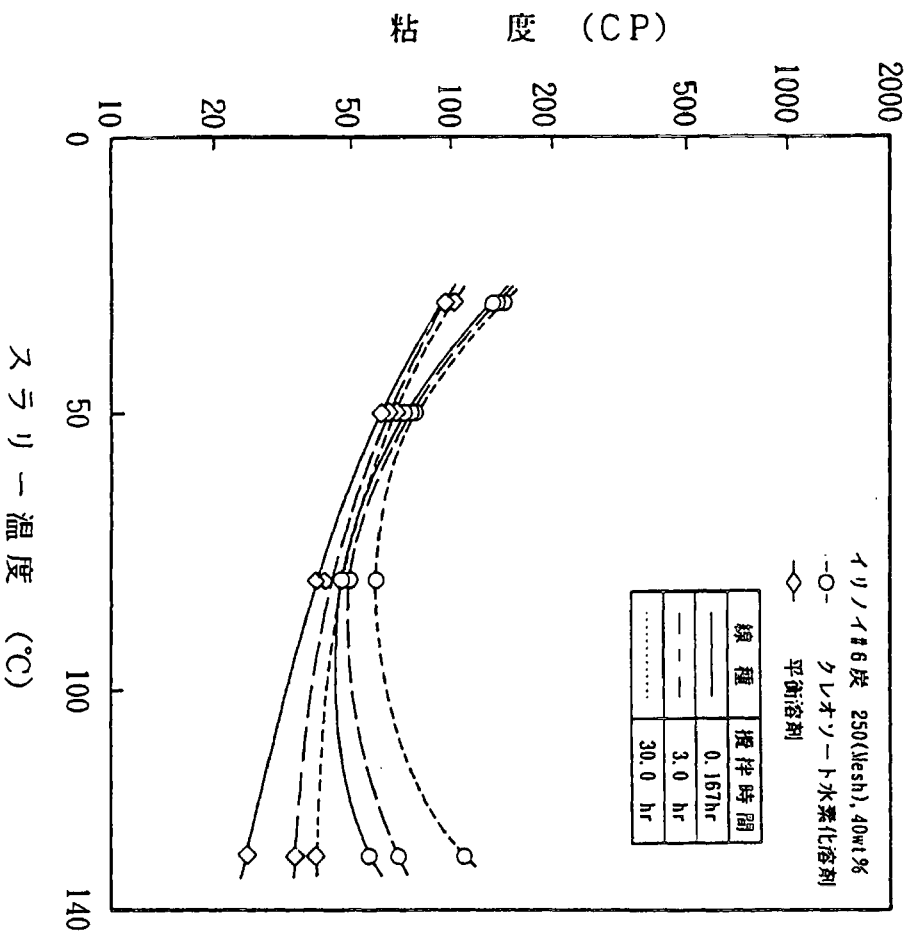


図 4 石炭スラリー温度の影響 (パラメータ：溶剤種)

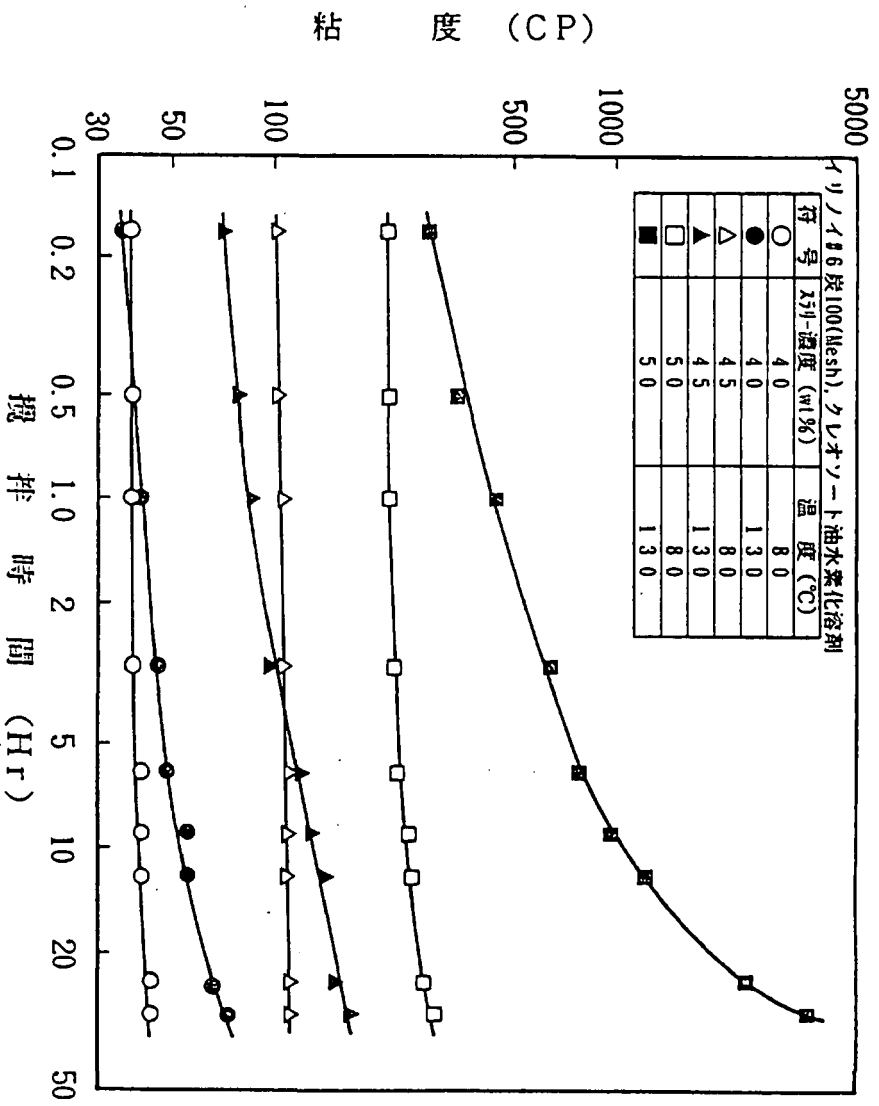


図 5 攪拌時間と粘度の関係 (イリノイ#6炭—クレオソート油水素化溶剤)

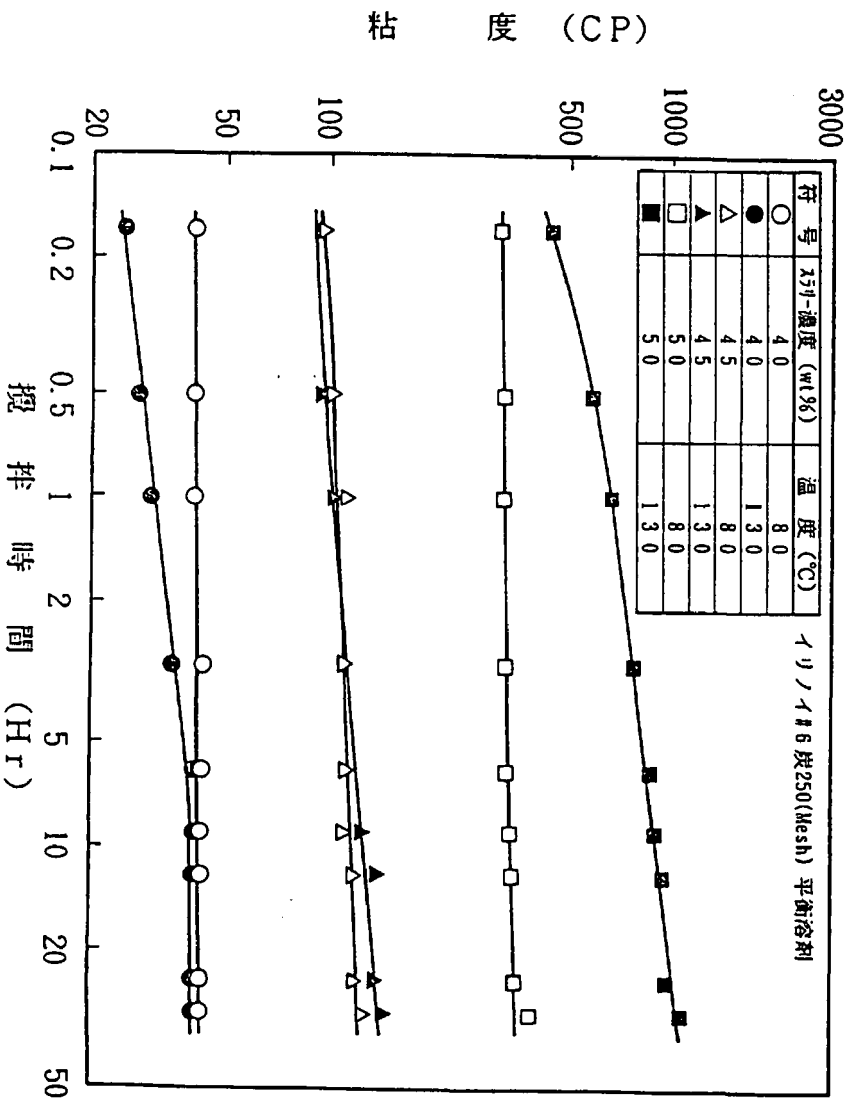


図 6 攪拌時間と粘度の関係 (イリノイ#6炭—平衡溶剤)

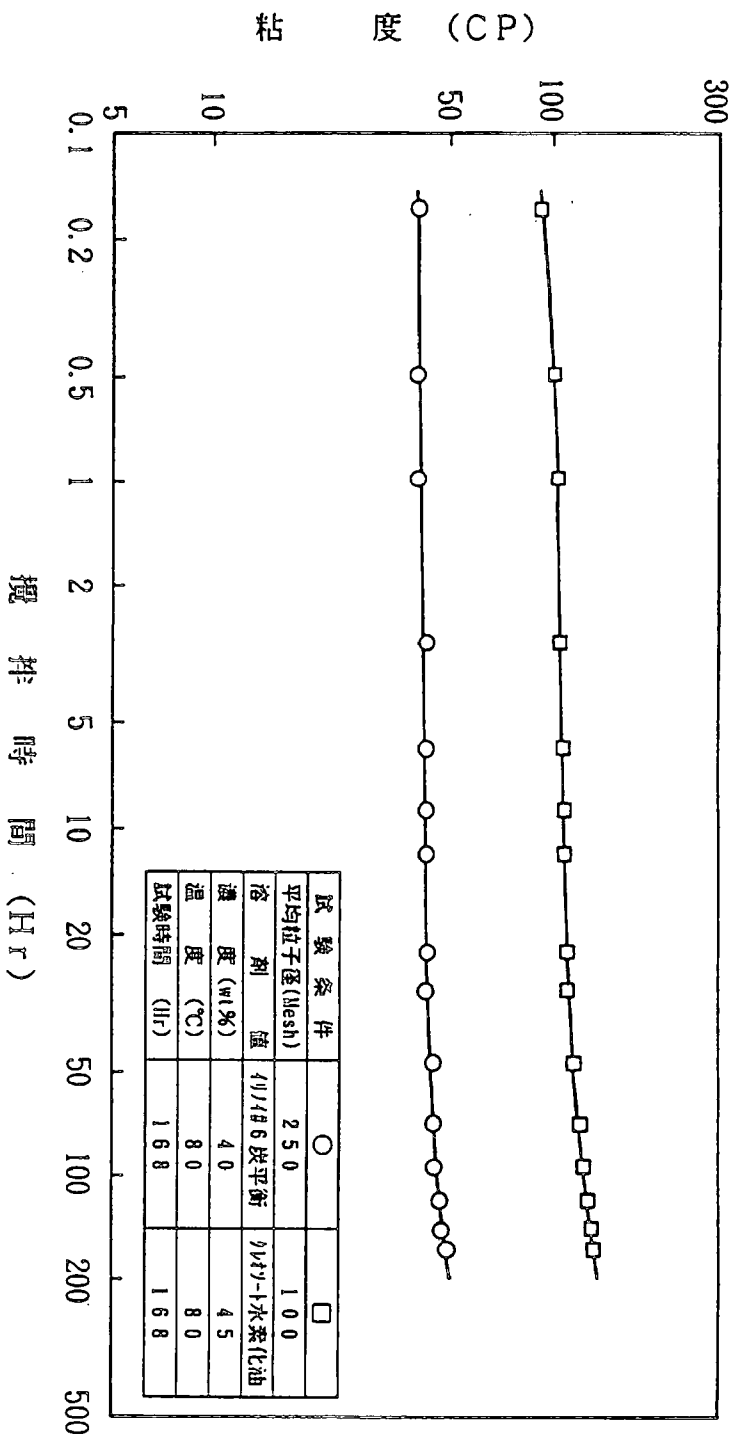


図 7 石炭スラリーの保持時間の影響 (イリノイ#6炭……スラリー粘度)

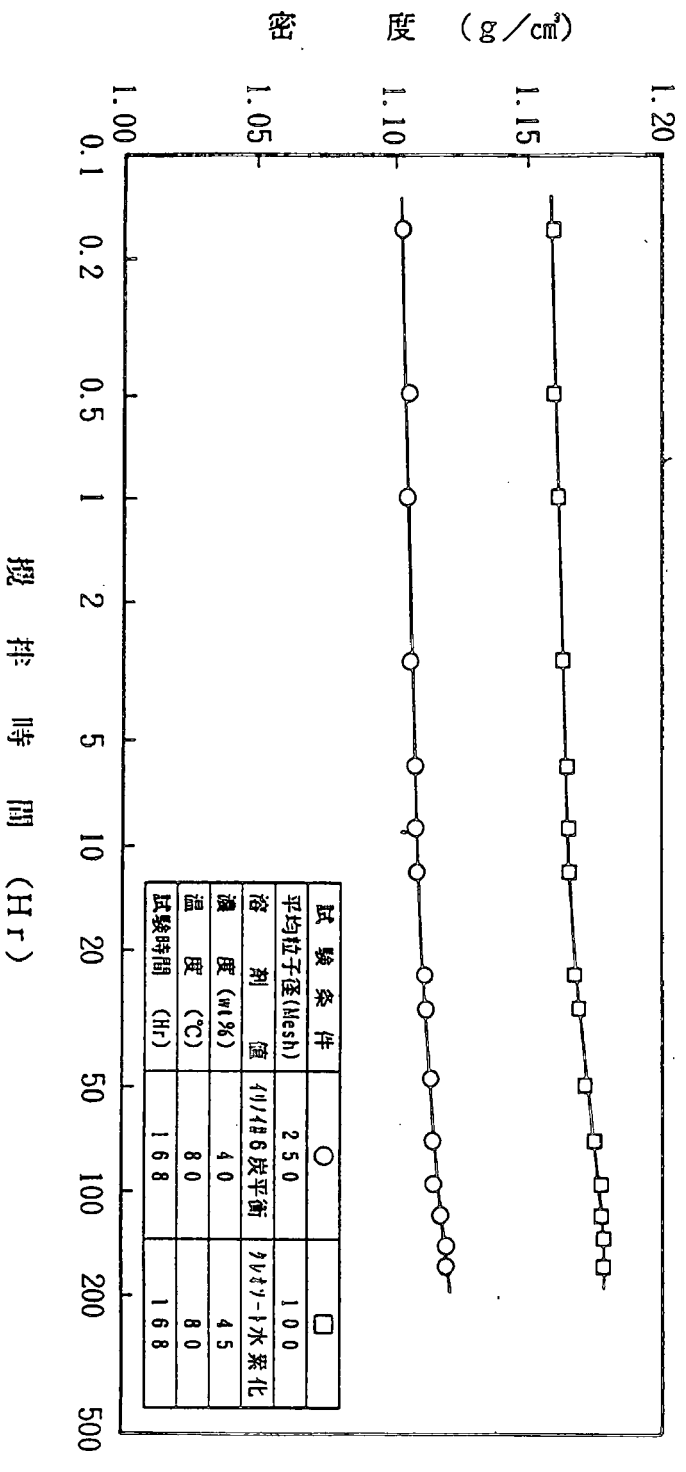


図 8 石炭スラリーの保持時間の影響 (イリノイ#6炭—スラリー密度)

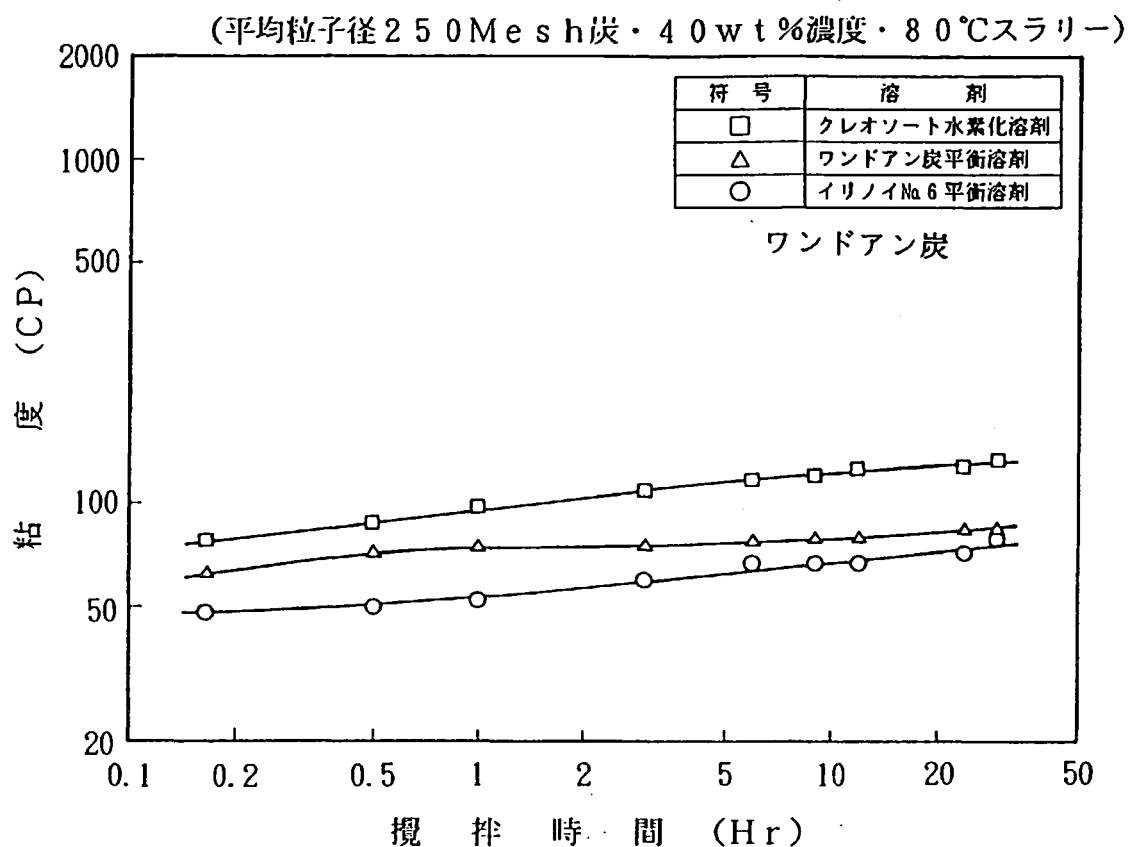


図 9 溶剤種の影響 (ワンドアン炭……スラリー粘度)

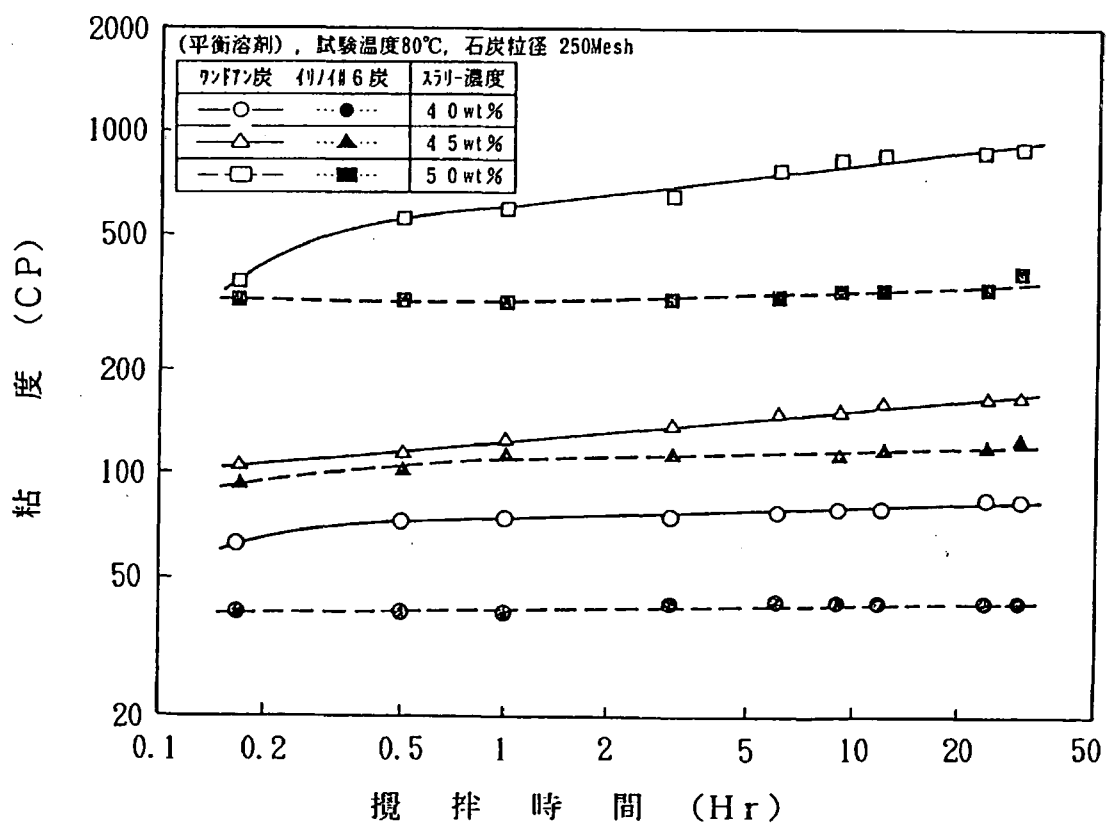


図 10 石炭種によるスラリー粘度の比較 (平衡溶剤, 試験温度 80 °C)

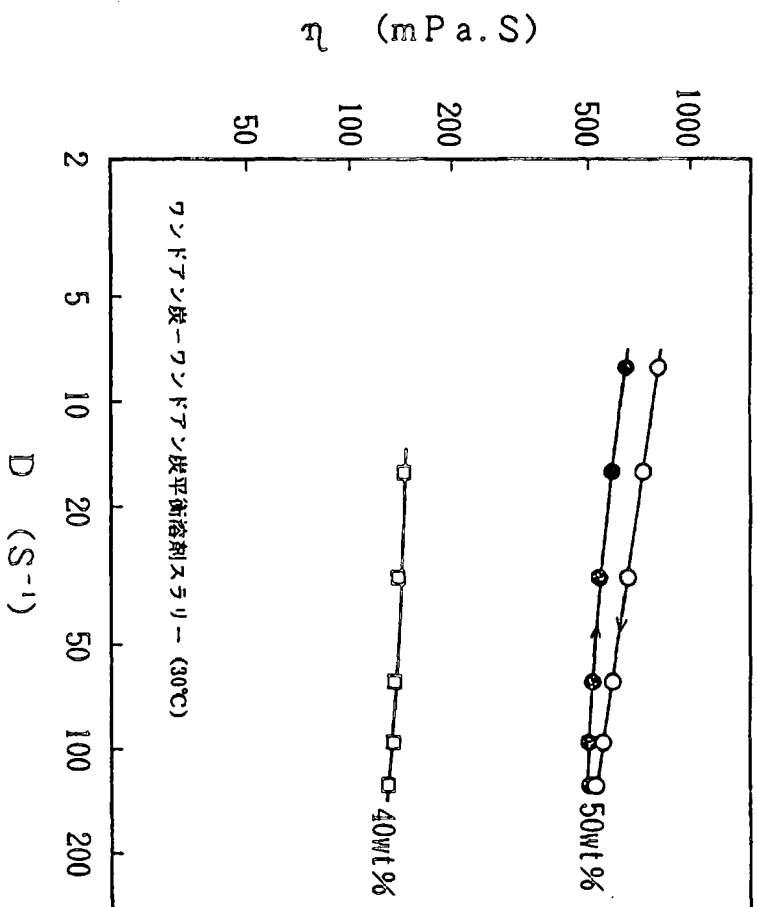


図 1 1 剪断速度と見かけ粘度の関係 (ラントアソ炭)

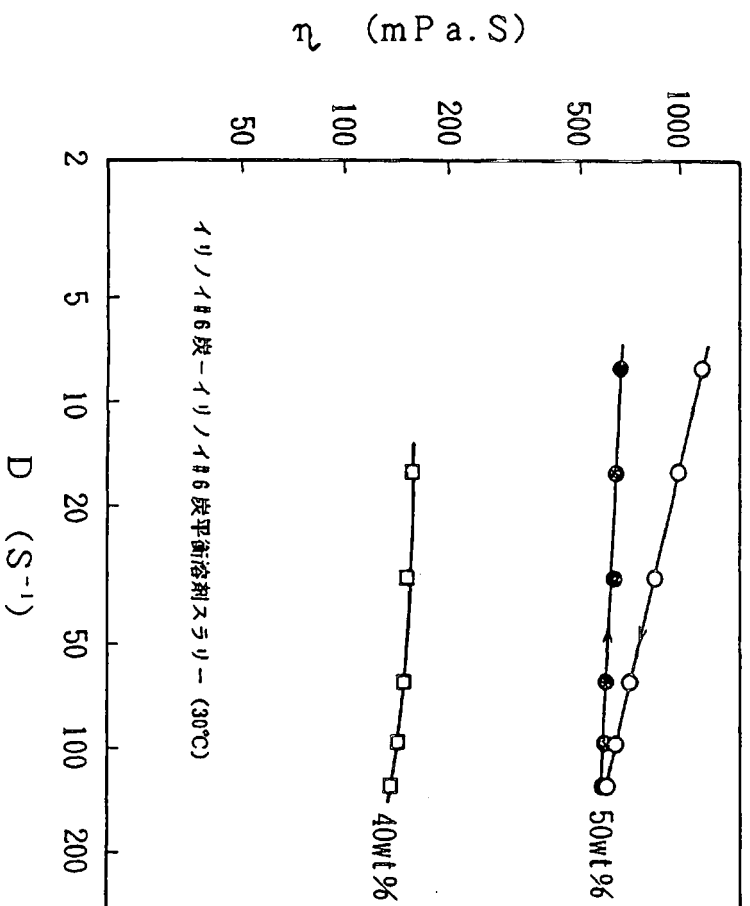


図 1 2 剪断速度と見かけ粘度の関係 (イリノイ # 6 炭)

試験調査概要

その他試験調査

石炭輸送・保管試験調査

(実験容器(ミニハッチ)による石炭自然発熱調査)

平成3年3月4日

日本コールオイル㈱

NKK

1. 試験調査の概要

石炭利用水素製造パイロットプラントの原料となる石炭は幅広い炭種を対象とする。この中で低石炭化度亜瀝青炭等は輸送時に自然発火の可能性がある。

このため、石炭輸送保管に関する技術確立の一貫として輸送船ハッチ内での低石炭化度亜瀝青炭等の発熱状況、発熱対策効果の推定の基礎データの取得、検討のために実験容器（ミニハッチ）による石炭自然発熱試験調査を行う。

2. 試験概要

（1）自然発熱テスト

- ・試験装置：ミニハッチ2基（概略は図1参照）
- ・試験炭種：ワイオミング炭
- ・測定条件
 - 装入方法：2水準 通常装入：装入密度 767 kg/m^3
填圧装入：装入密度 817 kg/m^3
 - 空気流入量： $10 \ell / \text{h}$
 - 天井鉄板温度： 70°C
 - 測定期間：45日間
 - 加熱期間：30日経過後15日間（加熱位置は図1参照）
- ・測定項目（概略の測定位置は図1参照）
 - 温度：中心、断熱材内・外の3列を各列とも高さ方向に5点以上
づつ連続して測定。
 - 酸素濃度：ミニハッチ出口連続測定。
中心部高さ方向5点以上1回/日測定。
 - ガス組成：ミニハッチ出口でCO、CO₂、CH₄を1回/日測定。

（2）ガス移動速度の測定

- ・試験装置：ミニハッチ2基（概略は図1参照）
- ・試験炭種：ワイオミング炭および太平洋炭相当品。
- ・測定条件
 - 水準：5水準
 - 測定期間：5日間
- ・測定項目：アルゴン濃度1回/日測定、（測定位置は図1参照）

（3）計算機シミュレーション

- ①ワイオミング炭の熱物性値測定
- ②ミニハッチおよび実寸大ハッチの計算機シミュレーションによる感度解析
～ ガス拡散速度
- ③ミニハッチおよび実寸大ハッチの計算機シミュレーション
～ （1）の試験に対応

3. 結果

ワイオミング炭の試験結果を、従来の太平洋炭、ワンドアン炭およびイリノイNo.6炭についての結果と対比して記述する。

- (1) ワイオミング炭、太平洋炭、ワンドアン炭およびイリノイNo.6炭いずれも填圧装入による発熱抑制効果が認められたが、通常装入、填圧装入どちらも自然発火には至っていない。(図2、3参照)
- (2) ワイオミング炭においてミニハッチ内に発熱体を埋め込み加熱テストを行ったが、通常装入、填圧装入いずれも自然発火には至らなかった。(図4参照)
- (3) メタンはワイオミング炭(図5参照)およびイリノイNo.6炭ではほとんど発生せず、ワンドアン炭で若干、太平洋炭で5%程度発生した。一酸化炭素はワイオミング炭で1000ppm程度(図5参照)、太平洋炭およびワンドアン炭で数百ppm発生し、イリノイNo.6炭ではほとんど発生しなかった。二酸化炭素はワイオミング炭(図6参照)およびワンドアン炭で4%程度、イリノイNo.6炭および太平洋炭で2%程度発生した。
- (4) 計算機シミュレーションモデルによりガスの拡散係数が石炭の昇温に与える影響が大きいことが判明し、ガス拡散係数の測定及びその値を用いたシミュレーション計算を実施した。

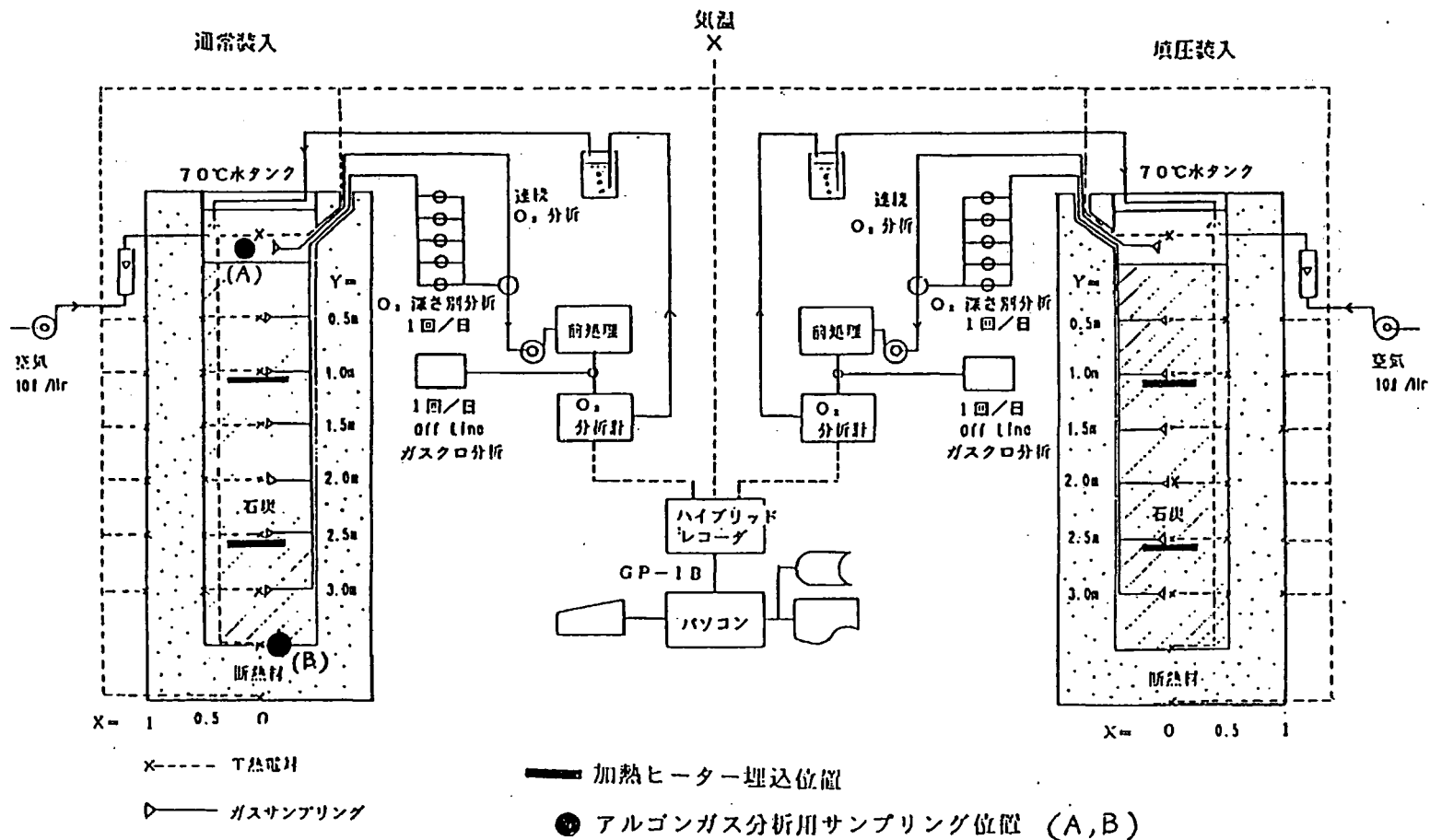


図1 ミニハッチによる自然発熱試験条件・測定位置

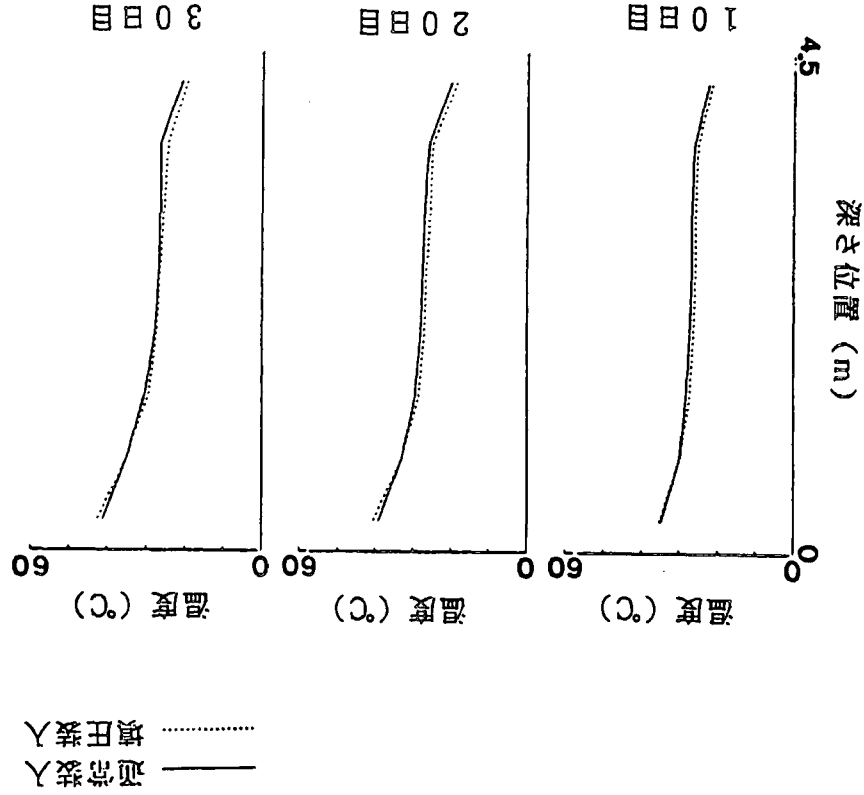
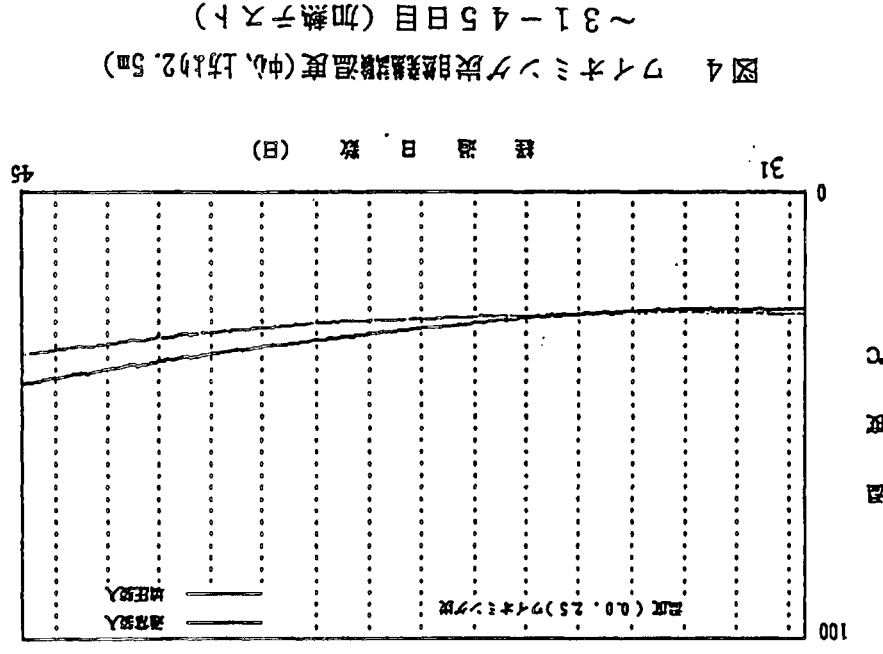
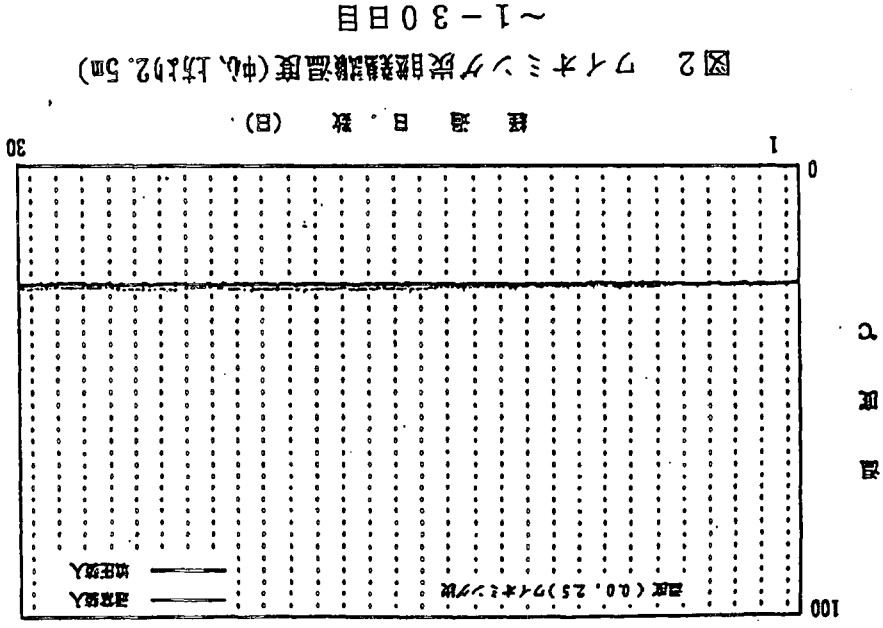


図3 ワイオミソク炭酸ガス温度(中心、圧力2.5m)の方向温度分布

図4 ワイオミソク炭酸ガス温度(中心、圧力2.5m)
～31-45日目 (加熱テスト)

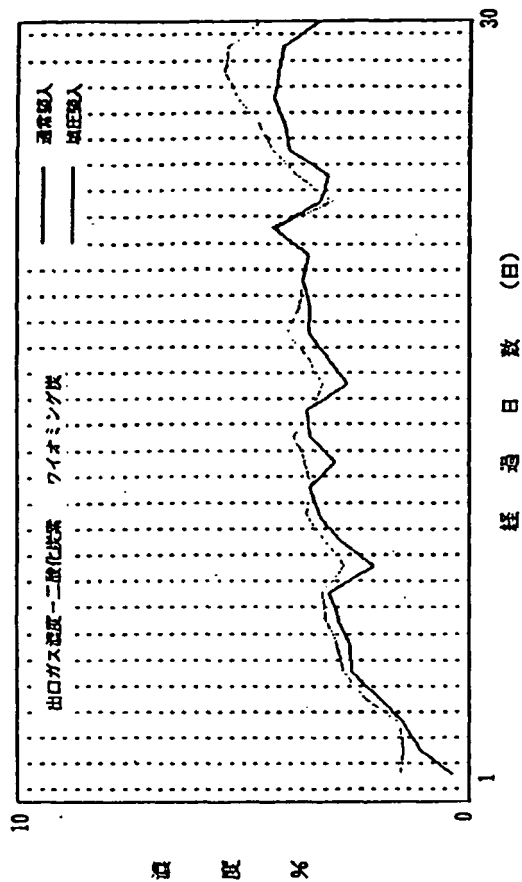


図5 ワイオミング炭自然発熱試験出口ガスCO濃度

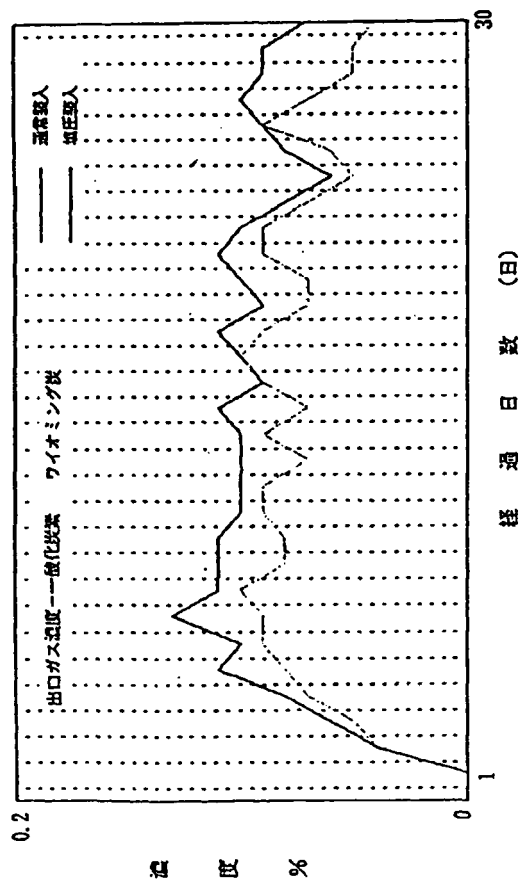


図6 ワイオミング炭自然発熱試験出口ガスCO₂濃度

表1 自然発熱試験結果比較

銘柄	かさ比重	30日後ガス濃度 (%)				30日後温度差 (°C) 深さ2.5 m 埋圧-通常
		O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
太平洋	0.79通常炭	8	0.09	2.0	3.1	-3.0
	0.84埋圧炭	7	0.08	2.0	2.5	
ワンドアン	0.69通常炭	1.4	0.03	1.1	0	-1.7
	0.93埋圧炭	0.4	0.04	1.9	0	
イリノイ No. 6	0.76通常炭	0.4	0	1.6	0	-1.4
	0.93埋圧炭	0	0	2.0	0	
ワイオミング	0.77通常炭	1.1	0.04	4.6	0	-0.9
	0.82埋圧炭	3.1	0.07	3.3	0	

試 験 調 査 概 要
そ の 他 試 験 調 査
自 然 発 火 防 止 試 験 調 査

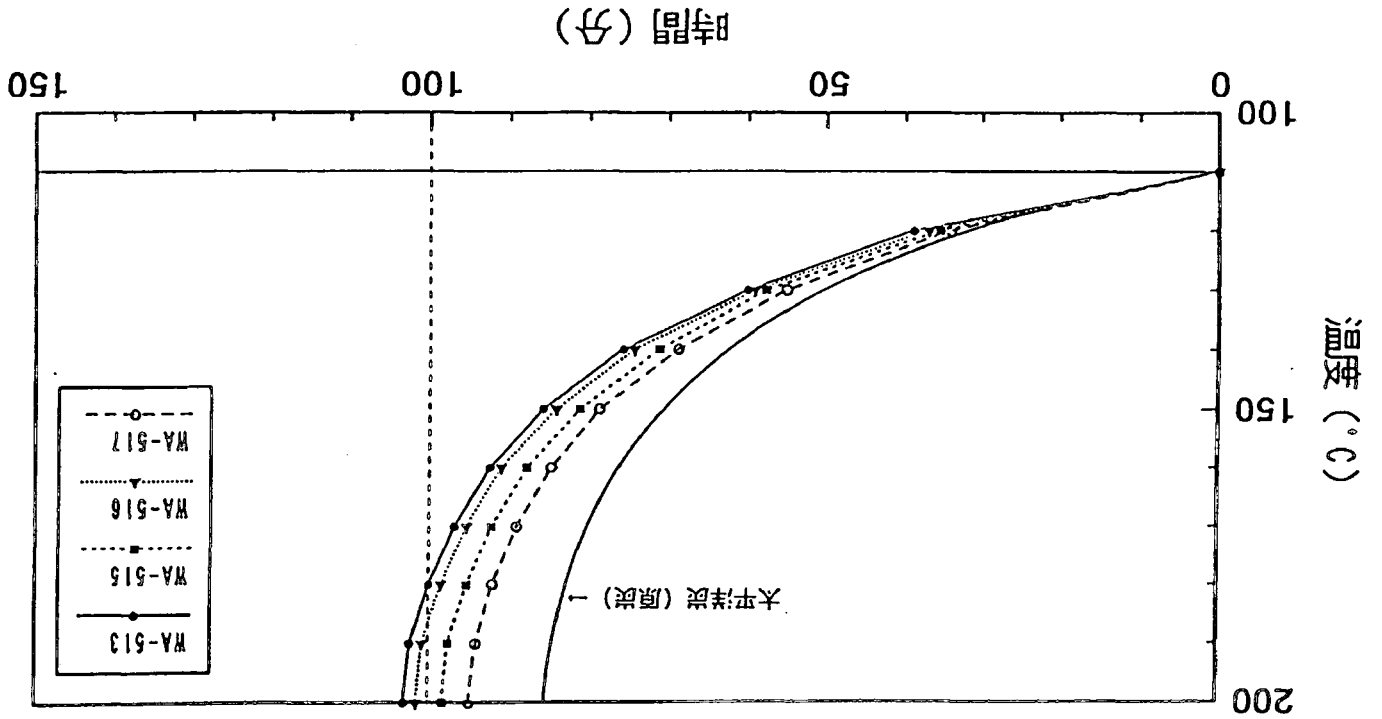
平成3年3月4日

日 本 コ ー ル オ イ ル 株 式 会 社
出 光 興 産 株 式 会 社
財 団 法 人 石 炭 技 術 研 究 所

【調査項目とその結果】

1. 散布剤Bの選定⇒平成元年度の散布剤A（サンコートWA-506RA）の自然発火抑制効果を上回る散布剤を
＜出光＞ 試作し選定した。試作品：浸透型7種、内散布剤Aを上回るもの2種
2. 酸化に伴うCO・CO₂発生ラボテスト⇒平成元年度のフイールドテストでバイル内のCO測定を実施したが、
＜技研＞ 十分な結果が得られなかったため、北海道大学樋口先生に発生ガス量の測定を行って頂いた。その結果、両ガスの発生量とも石炭粒度が小さくなる程増加した。また、散布剤B自身からの発生もあり、散布剤Bの抑制効果は確認できなかった。
3. 実バイルにおける昼夜バイル内温度差の確認⇒千葉バルクターミナル（株）内バイル、小名浜バイル及びラボ
＜出光＞ テストで各種温度計を用いてバイル内温度の測定方法と昼夜の温度変化を検討した。その結果、温度計による差はほとんどないが、熱電対を用いる際は、結線方法や記録計の置き場所を注意する必要があることが分かった。
4. 自然発火防止に係るフイールドテスト⇒100トンバイル×3（自然積み、自然積み散布剤B、輾圧）で、約3
＜技研＞ か月間実施した。その結果、最終到達温度が65℃程度と低く、明確な評価はできなかったが、温度上昇は自然積み＞散布剤B＞輾圧。
5. 局部冷却方法の検討⇒小名浜バイルを用いてテスト実施。その結果、冷却剤の量は石炭あたり3
＜出光＞ ～5%水分増加量、注入場所は温度上昇部の真上、水よりも散布剤Bの方法が効果がバイル内での広がりか大で持続性もあることが分かった。
6. 管理マニュアルの指針（案）の検討⇒全体のまとめ。
＜出光＞

図 5-3 自然発火測定結果 (2)



* 1 : 基準となる506RAと同等であれば※一つ。良ければ※二つ。
* 2 : 基準となる506RAと同等であれば※一つ。良ければ※二つ。

散布割合	落下試験 (1%)		判定 * 1	動的漏れ性試験 ($\times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{s}$)		判定 * 2
	0.5%	1.0%		0.5%	1.0%	
WA-506RA	25	17	基準	0.16	0.35	基準
WA-510	32	23		0.24	0.25	
WA-511	31	23		0.22	0.34	
WA-512	25	18	※	0.28	0.61	
WA-513	30	21		0.32	0.41	
WA-515	落下せず	落下せず		未測定	未測定	
WA-516	31	22		0.35	0.34	
WA-517	48	34		0.17	0.31	※

表 5-2 散布割合の選定結果 1 (漏れ性評価面)

酸化に伴うCO・CO₂発生ラボテスト

図4-4、5に測定装置全体及び反応容器を示す。また、写真-1に測定状況を示す。

測定は、散布剤Bを散布した石炭と未散布の石炭を加熱し、その際に発生するガス(CO・CO₂)量をガスクロマトグラフィを用いて測定した。

以下に測定条件の詳細を示す。

a. 測定条件

測定は以下の条件の組み合わせで実施した。

石炭	粒径(mesh)	散布剤	計測時温度	昇温速度
太平洋炭	1) 30-60 2) 8-14 3) 5- 8	1) 散布剤B	1) 60℃ 2) 80℃ 3) 90℃	1) 0.5℃/分 2) 1.0℃/分

* 1 : 空気流量は50ml/minで一定。

* 2 : 散布剤Bの散布濃度は200ppm及び一部400ppm、800ppm

b. 測定方法

測定は以下の方法で行った。

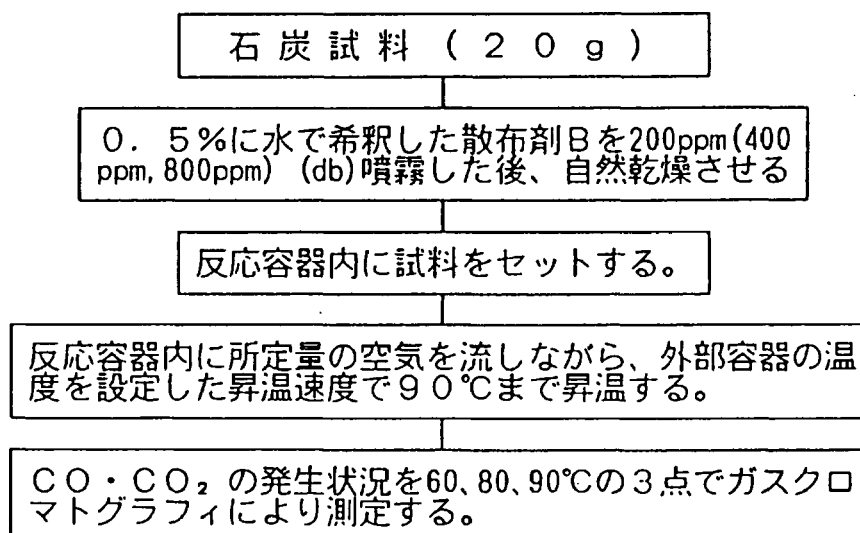
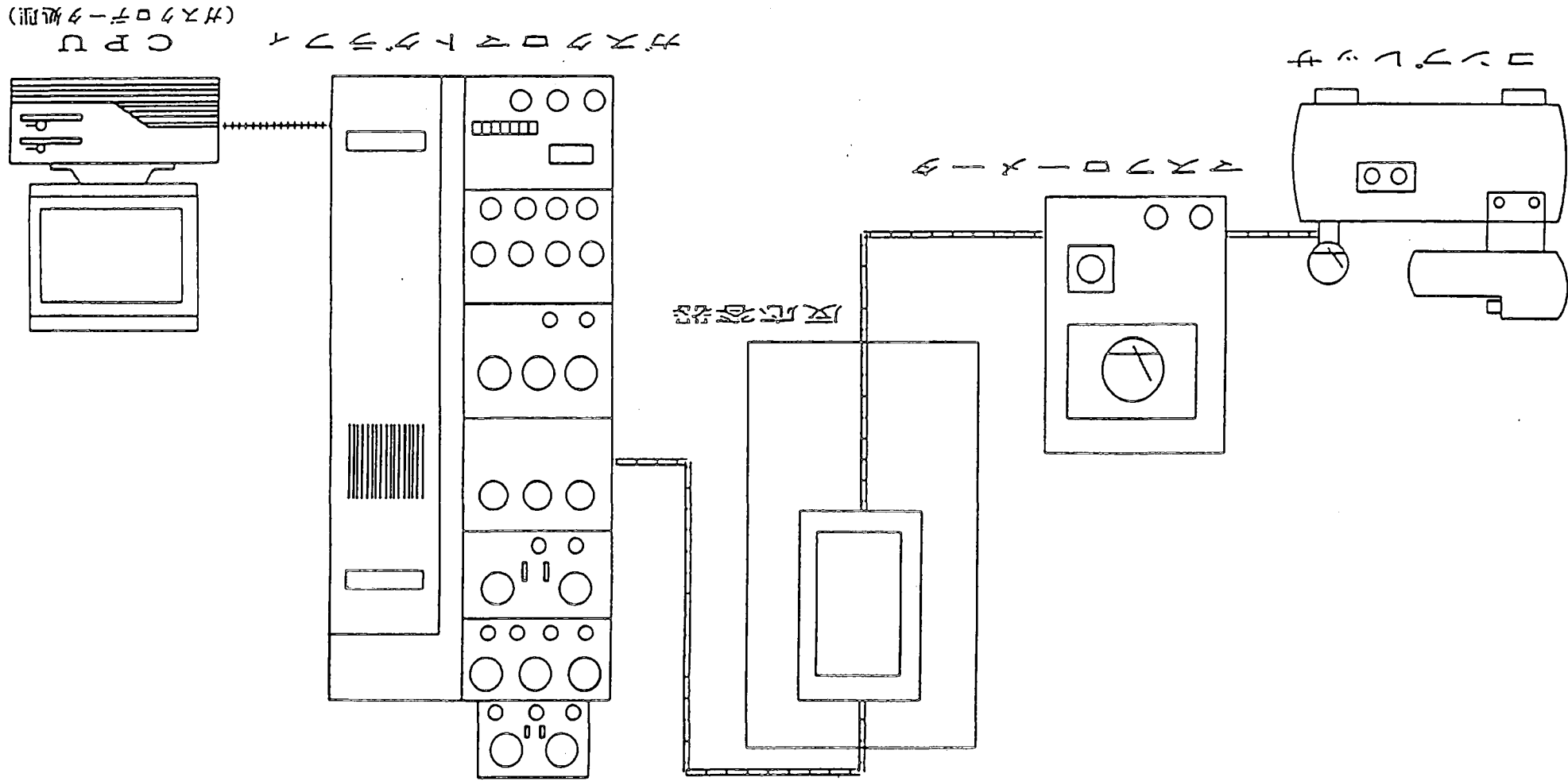


図4-4 CO ・ CO_2 発生測定装置



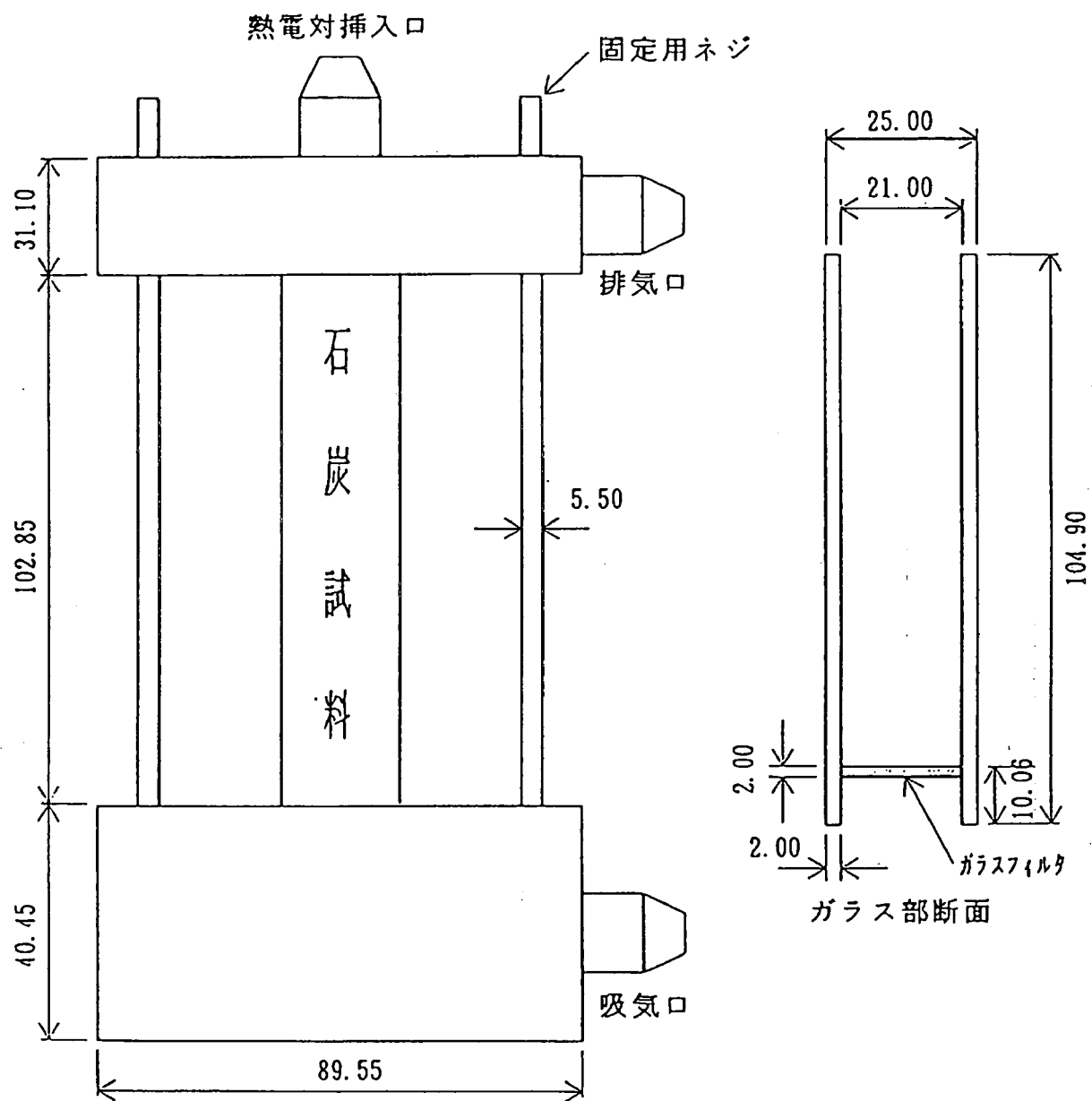


図 4 - 5 反応容器

表 CO, CO₂発生量測定結果

(単位: ppm)

		粒度 (mesh)	CO			CO ₂		
			60℃	80℃	90℃	60℃	80℃	90℃
昇 温 速 度 0.5 ℃/min	無処理	30~60	25.69	97.43	177.62	522.78	754.47	1434.52
		8~14	28.20	82.25	133.74	485.51	778.56	1114.61
		5~8	22.67	49.30	92.88	433.77	620.07	877.73
	散布	30~60	45.41	173.42	240.59	578.52	1210.27	1656.84
		8~14	21.92	70.45	93.36	450.70	739.67	919.47
		5~8	13.80	44.80	73.27	450.47	653.66	821.24
昇 温 速 度 1.0 ℃/min	無処理	30~60	35.96	180.51	334.70	712.21	2398.61	2793.49
		8~14	13.56	47.19	84.44	410.98	678.76	947.37
		5~8	16.11	45.91	69.95	416.08	820.31	1122.62
	散布	30~60	18.36	120.96	226.80	460.58	973.37	1604.28
		8~14	10.36	38.80	67.60	445.21	682.46	912.84
		5~8	6.49	30.31	57.60	401.62	620.75	886.69
	2倍	8~14	4.36	79.40	131.66	441.71	763.61	1106.01
	4倍		10.26	52.98	111.56	491.84	825.59	1260.48

試料重量: 20.0 gr

流量: 50.0 ml/min

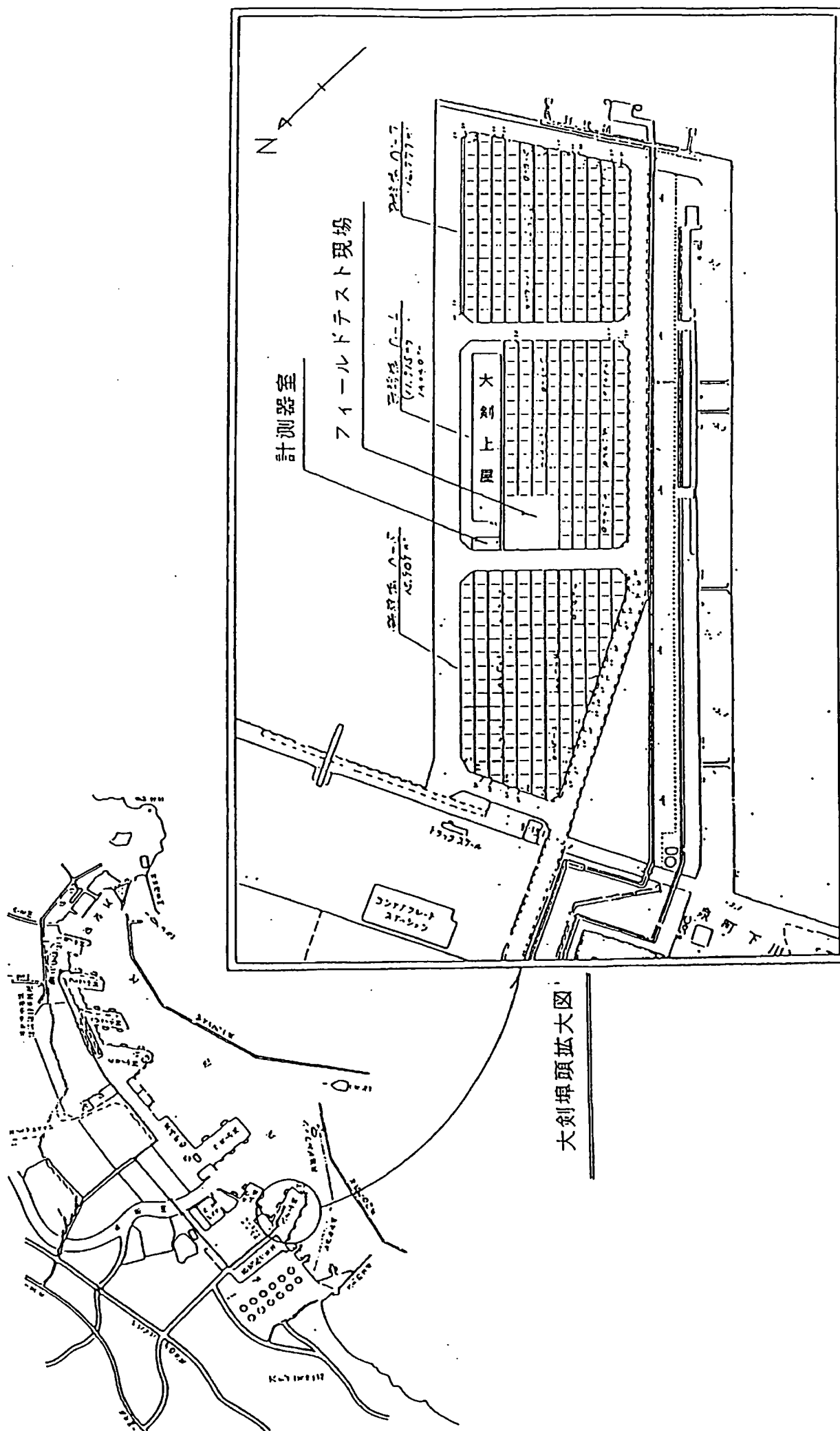
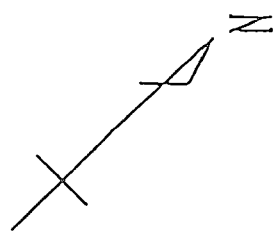
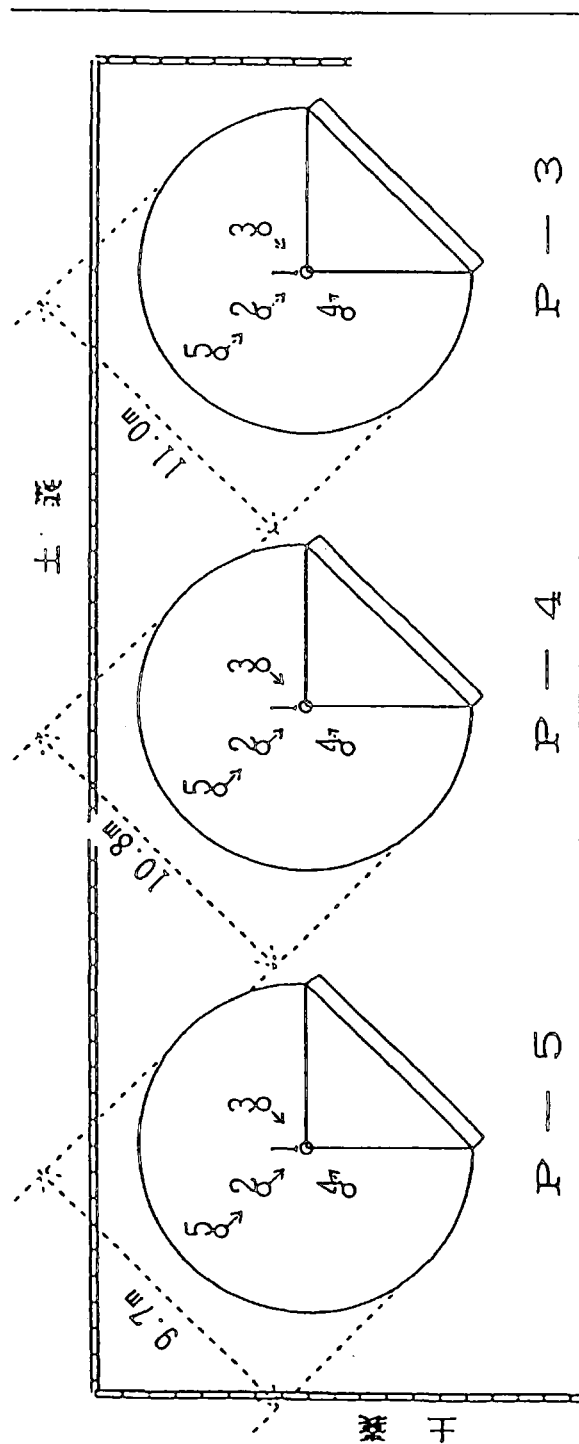
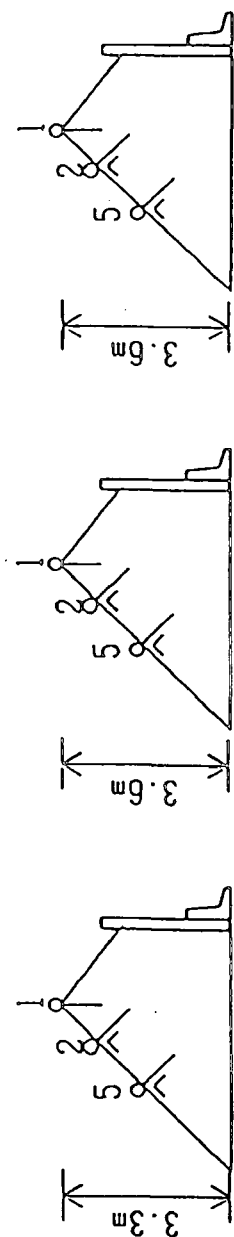


図5-30 フィールドテスト全体配置図



道路



計測機室

大剣上屋

図5-31 フィールドテスト石炭パイプ

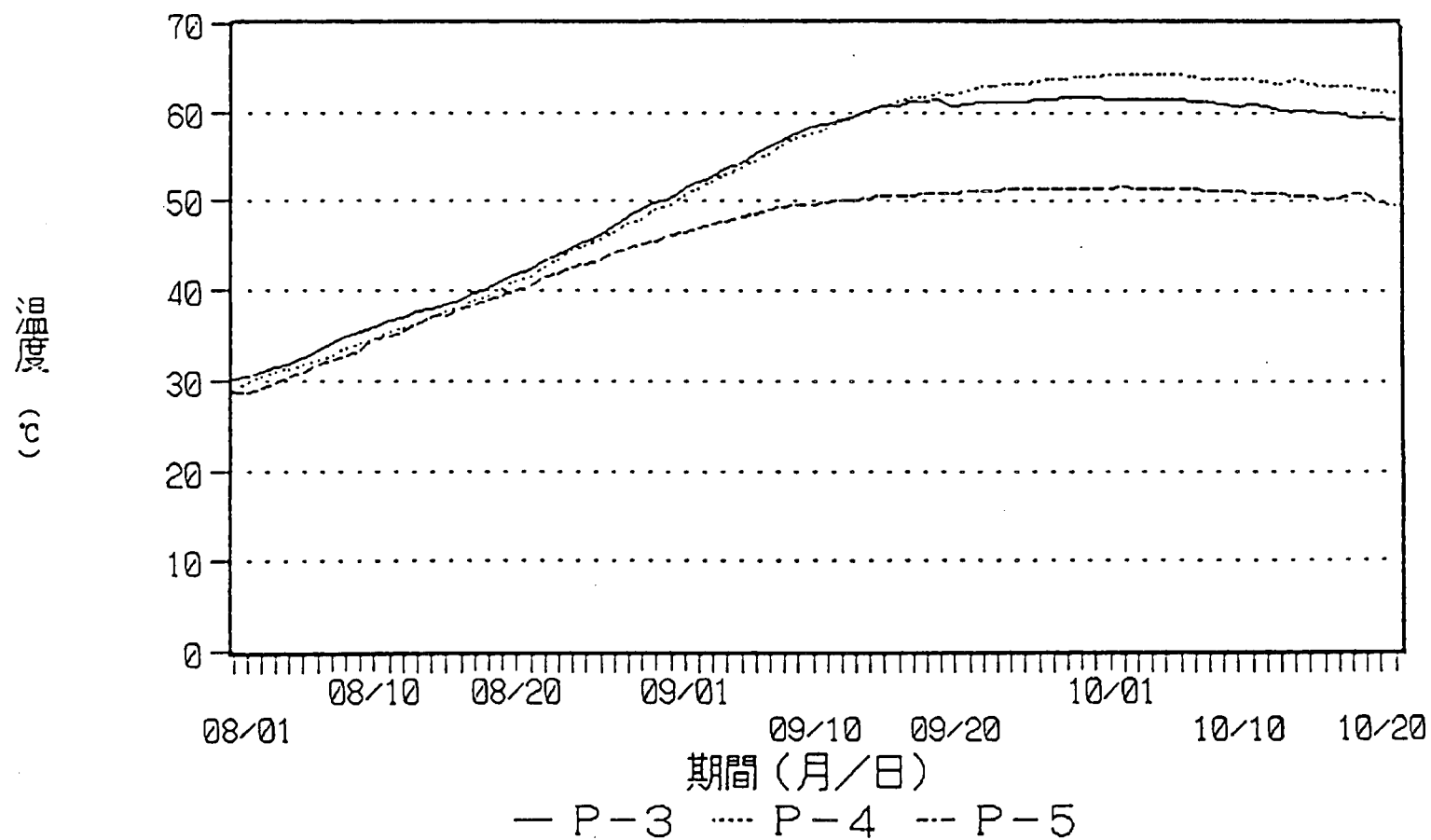
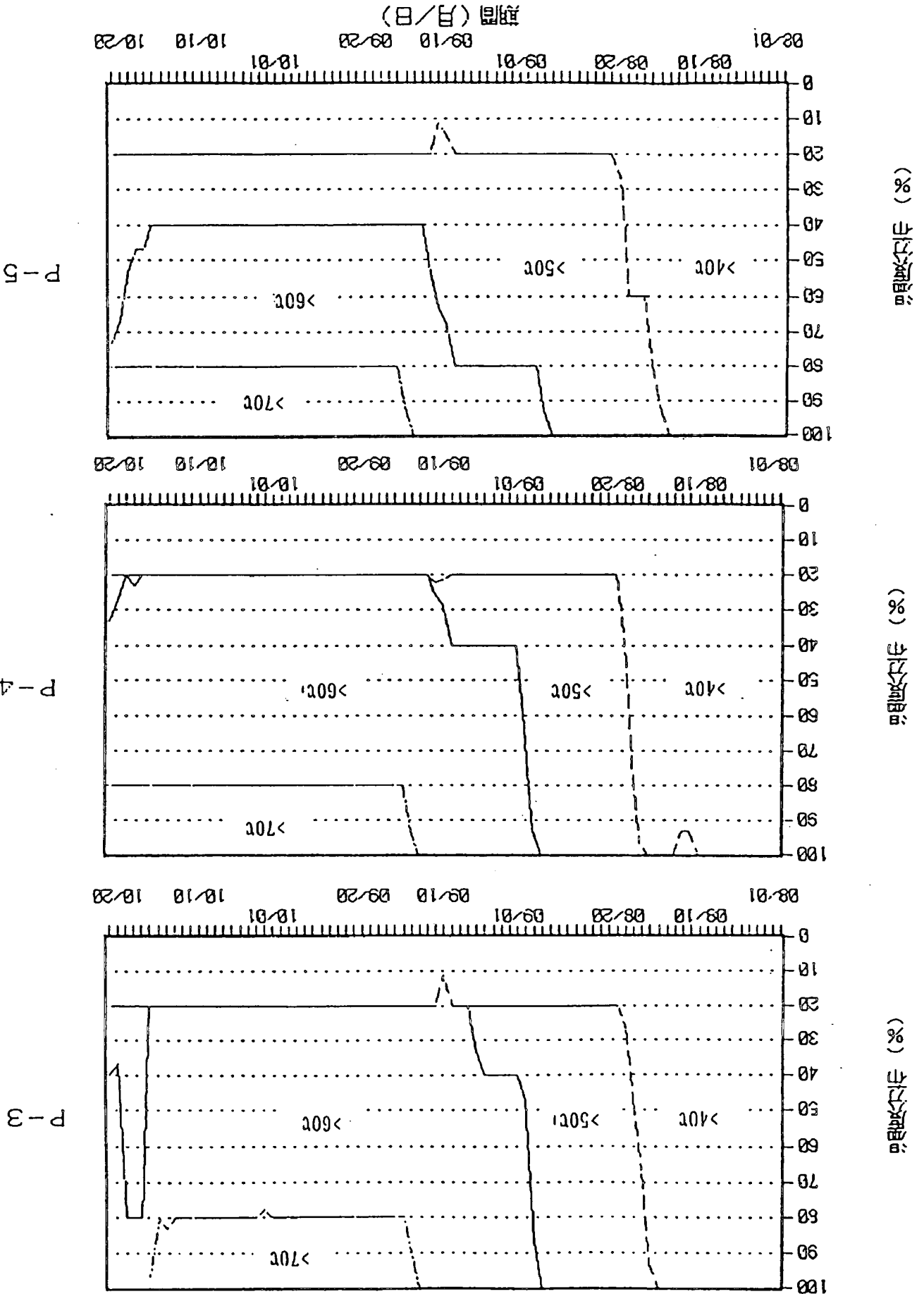


図5-52 パイル内温度測定結果 [最高温度 / T]

図5-62 温度測定データの解析

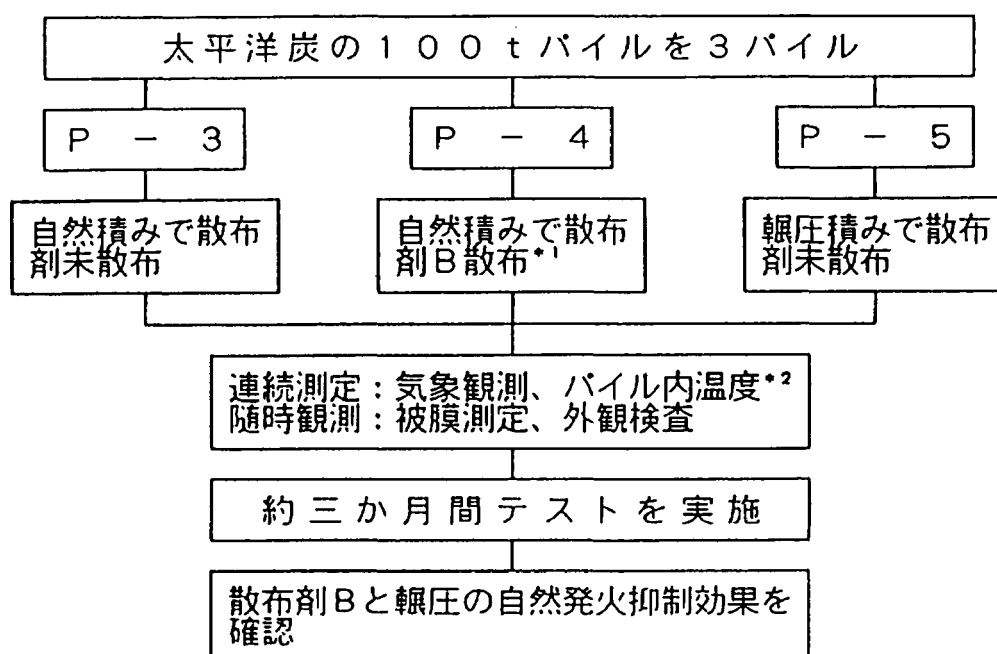


自然発火防止に係るフィールドテスト

フィールドテストは、現地（小名浜測候所）の気象観測データ収集、3パイル（P-3、P-4、P-5）内の温度測定、及び随時表面の被膜強度測定、外観観察を行うことによって実施した。（写真-2～7参照）

なお、パイル作製時に北側側面にパネルを立ててパイルの高さを確保するとともに、雨水対策としてパイルの周辺にビニールホースを下敷きし、土嚢を乗せた形の流水防止堰を設けた。

フィールドテストは以下の要領で実施した。



* 1：散布剤Bの散布量は200ppm

* 2：熱電対は各パイルに5本ずつ挿入（深さ1.5m）

フィールドテストで用いた測定機器及び測定状況は以下の通りである。

a. 気象観測

小名浜測候所地上気象観測日原簿から、10日に1回の定期現地観測当日に必要なデータを個別収集し、月別に集計整理した。

気象観測項目の内容の一部を下記に説明する。

①雲量

空の全面積の何割を雲が占めるかを表わし、全天が雲に覆われてい

るか、隙間があってもそれが一割に満たない時を10、雲が全くないが一割に満たない場合を0とする。

②気温

大気温度のことで、特にこだわらない限り地上約1.5mの高さでの温度をいう。この理由は種々あるが、主として地表面のごく近くでは高さによる気温の変化は大きいが地表から1.5m離れるとその変化は緩やかになることや、人間の生活に深い関係があることなどが挙げられる。

③風速

絶えず変動しているため、一般的にある時間の平均値で表わす。我が国では、観測時間前10分間の平均数値で表わす。風速は、気圧傾度に比例して大きくなる。 $\text{最大瞬間風速} = \text{最大平均風速} \times 1.3 \sim 1.4$

④降水量

地表に降った雨、雪、雹などが流出したり地中にしみ込まず、地表にとどまった深さをmmで表す。雪などは湯に溶かして水量に換算し、霧、露は雨量計で測れる程度になった場合に降水量とする。

b. パイル内温度測定

今回のフィールドテストでは、耐圧防爆形ターミナルヘッド付シース熱電対（岡崎製作所製）を各パイル5本（深さ1.5m）、合計15本用いた。また、測定値はレコーダーで連続記録を行った。

c. 被膜強度測定

図4-10に測定装置の概略図を示す。

本試験で用いた被膜強度測定用硬度計は土圧測定等に用いられる硬度計である。

まとめ

今回の調査結果を以下に要約する。

酸化に伴うCO・CO₂発生ラボテスト

平成元年度のフィールドテストバイルを用いて、COの発生量を測定したが、水分その他の影響で十分な測定結果が得られなかった。そこで、ラボテストによって、散布剤Bを散布した時と未散布の時のCO・CO₂の発生量を測定した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 散布剤BによるCO・CO₂の発生抑制効果は粒度が粗い場合に確認されたが僅かであった。
- (2) 粒度が細くなると抑制効果は見られず、CO・CO₂の発生量も増加した。
- (3) 80℃を超える温度領域では、散布剤B自身から発生すると考えられるCO・CO₂が増加し、未散布より発生量が増加した。従って、より正確に発生量を検討するためには散布剤B自身から発生するガスをブランクとして差し引く必要がある。

自然発火防止に係るフィールドテスト

a. 試験状況について

平成元年度の試験状況から、バイルの高さ確保とヤード内の流水対策のため、コンクリートパネルの設置や土嚢とビニールホースによる水よけを行った。しかし、実際にはバイルの高さは3.6mであり十分な高さ(>4m)を持たせることができなかった。

また、流水の防止は十分効果があったが、テスト期間中の降水量も多く、3か月間を通してバイル内の水分は、比較的高いレベルで維持したため、バイル内温度が十分な温度領域まで(>70℃)到達しなかった。

試験の時期は平成元年度と同時期であったが、やはり8月の初めに台風の影響を受けた。また、昨年度はテスト終了時期の10月にさほど雨が降らずバイル内の温度が上昇したが、本年度はこの時期にかなりの雨が降り、逆にバイル内の温度が10月中旬以降下降気味であった。

b. フィールドテストの結果

上記のように、パイル内温度が期待通りに上昇しなかったため、最高温度が65℃程度の低い温度領域でのフィールドテストとなった。

本フィールドテストを実施し、得られた結果を以下に示す。

- (1) 輾圧パイル(P-5)の温度上昇は、自然積み(P-3、P-4)に比べ遅かった。今回のテストでは、輾圧が最も効果的であった。
- (2) P-3(散布剤未散布)とP-4(散布剤B200ppm散布)を比較すると、若干P-4の方が温度上昇は遅いが、両パイル間に明確な差はない。これは、自然発火性評価結果に見られるように、高温酸化を抑制する散布剤であるため、効果を確認する温度領域まで達していないためと考えられる。
- (3) フィールドテスト期間中にパイル水分は増加した。石炭性状表に示すように、試験開始前の水分は9.8%であったのに対し、終了時は11.6%であった。
- (4) 被膜強度は、輾圧パイルで約1か月間は、炭塵発生を抑制するのに十分な強度を持っている。また、散布剤Bを散布した場合も、自然積み比べ、約1.5か月間かなりの被膜強度を示していた。

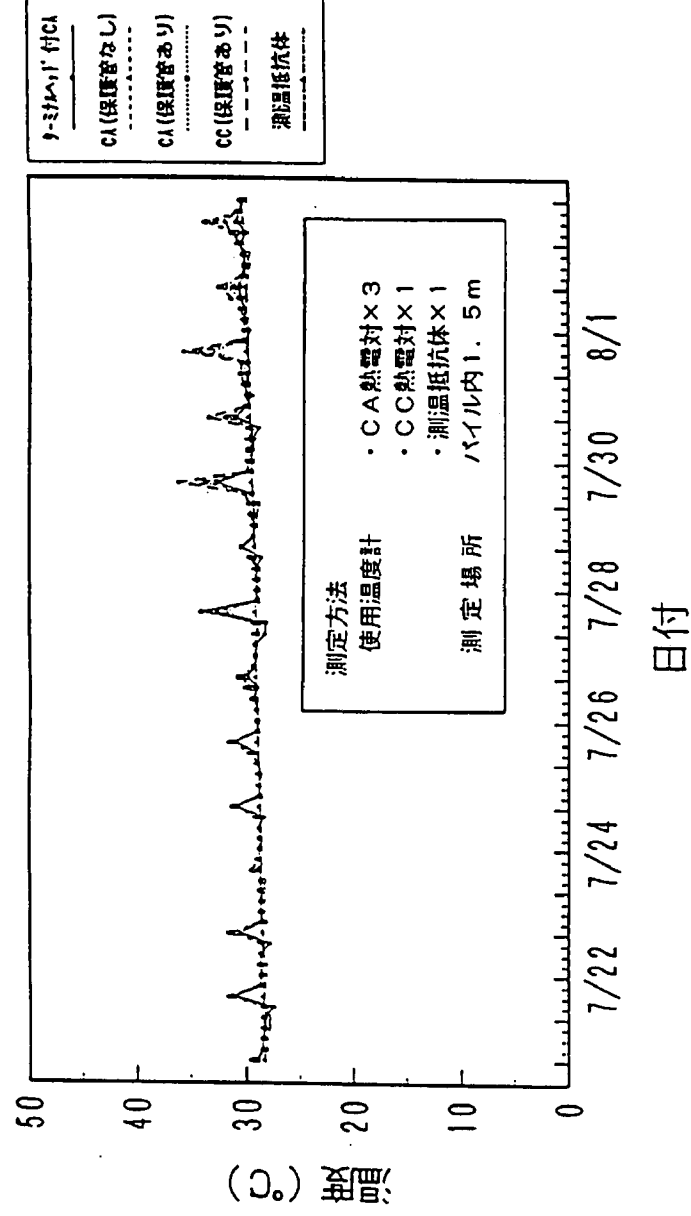


図5-26 測定方法の比較(1) [BP-1]

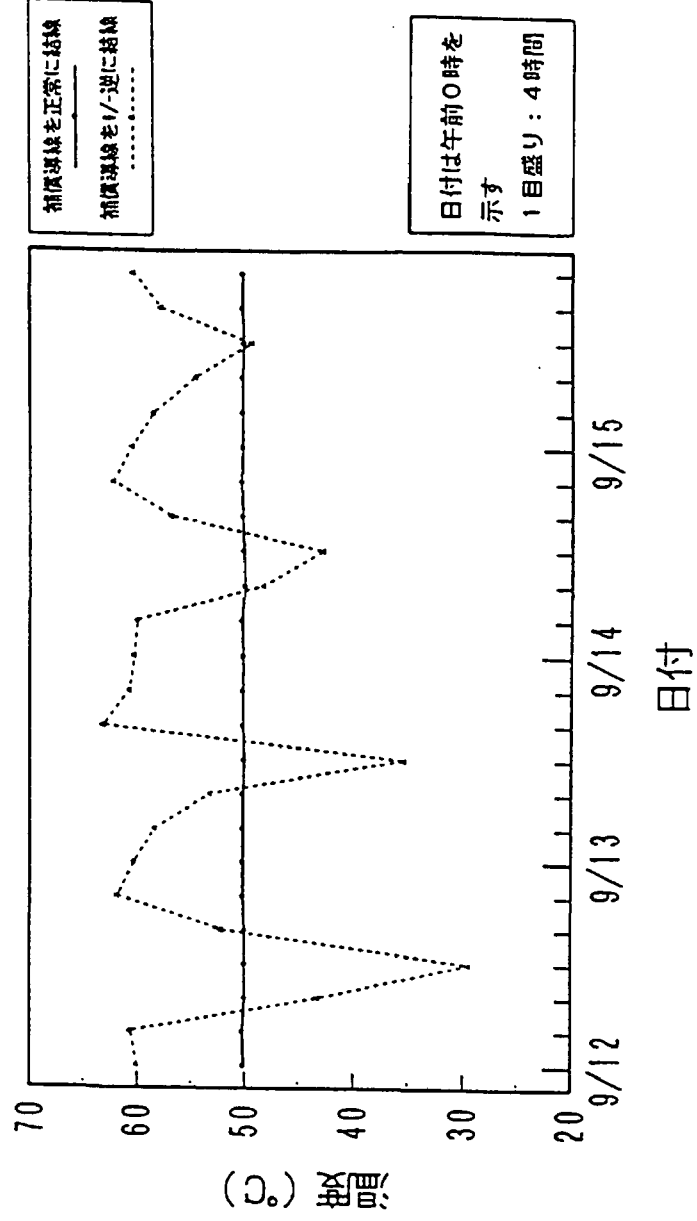


図5-28 小名浜フィールドテストでの確認

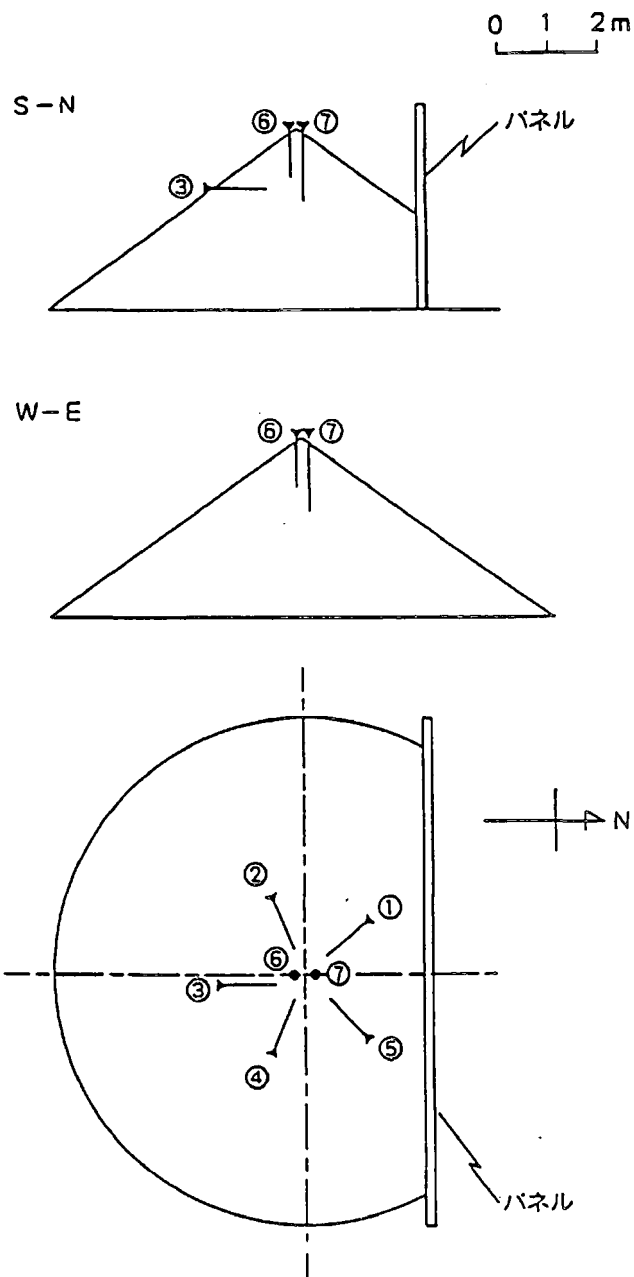


図5-64 熱電対配置図 [B]

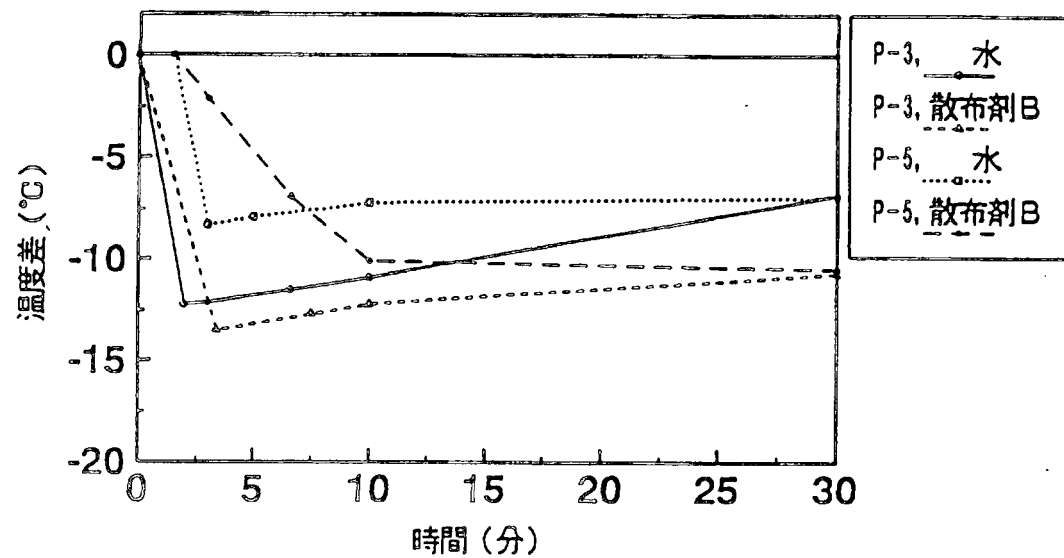


図5-73 局部冷却効果 [冷却効果]

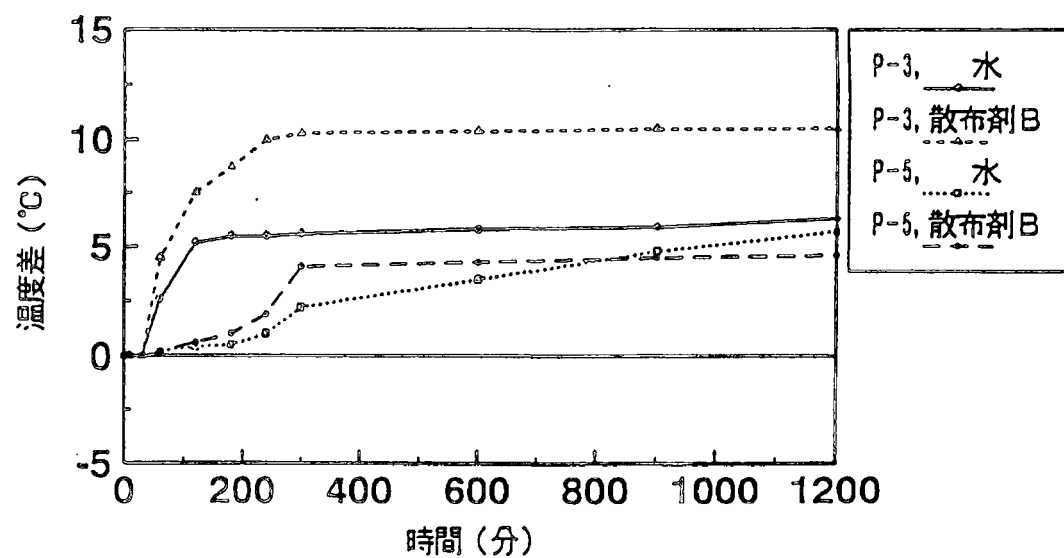


図5-74 局部冷却効果 [温度の回復状況]

管理マニュアルの指針（案）の検討

防止方法コスト概算

防止方法	コスト（円／t）	効果
①散布剤散布	70	○
②散水法	94	△
③輥圧法Ⅰ	41	○
④輥圧法Ⅱ	61	◎
⑤シート掛け法	180	△
⑥積み替え	194	△

*：コストは1万トンパイルで3か月間貯炭で概算した。

*：コスト内にはクーリエリティ（電気代、水代）は含まれていない。

・散布剤使用時の注意

- （1）散布する時の希釈濃度は、0.5%以上。（望ましいのは1.0%）
- （2）散布量は、噴霧状態で200ppmが必要。シュート部ではさみ込むように散布する。
- （3）散布剤の再散布時期は約3か月後。または1000mm以上の雨にさらされた時。
- （4）散布剤のみの効果は絶対的ではないので、輥圧との併用が望ましい。

・局部冷却実施時の注意

- （1）温度上昇部を正確に把握する。
- （2）上昇部の石炭に対し3%以上の水分増加にあたる冷却剤を注入する。
- （3）注入は上昇部中心の真上から実施する。
- （4）実施後、貯炭期間が長い場合は散布剤を冷却剤として用いる。短い場合は、水のみで十分である。
- （5）輥圧パイルに実施した方が、効果の持続性がある。