

京都大学	博士（工学）	氏名	井上 聡 則
論文題目	褐炭直接液化プロセスの運転安定性および液化油生産性の向上に関する 液化前処理技術の研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、石油代替エネルギーの創出を目的として開発された豪州褐炭直接液化プロセス（BCL プロセス）の液化油生産性および運転安定性を高めるための石炭前処理技術として水熱処理と油中加熱処理を提案したもので、緒論である第 1 章と、本文 5 章、ならびに総括よりなっている。</p> <p>第 1 章 は緒論である。本章では、まず世界一次エネルギーの消費動向の見通しを整理し、それらを踏まえて褐炭利用技術開発の必要性を示した。次いで、褐炭の効率的利用を目指して開発された BCL プロセスの概要を紹介し、当プロセスの実用化にはスケール生成の抑制が不可欠であることを示した。</p> <p>第 2 章 では、BCL プロセスの前処理を想定して豪州褐炭の水熱処理を幅広い条件下で実施し、水熱処理温度と処理炭性状の関係を検討した。その結果、350 °C 以下の水熱処理においてはもっぱら含酸素官能基の熱分解反応が起こることを明らかにし、300 °C 以上の水熱処理によって炭酸塩スケールの原因物質であるカルボキシル基類の大部分を除去できることを明らかにした。また、水熱処理が褐炭・溶剤スラリーの粘度に与える影響を調べ、水熱処理によってスラリー粘度を大きく低減できることを明らかにした。それは、水熱処理によって褐炭の細孔が収縮して油中脱水過程での褐炭への溶剤浸透量を大幅に低減することができたためである。これによって、BCL プロセスの反応器に供給する液化スラリー中の褐炭濃度を 28 wt% から 40 wt% 程度まで高め得ることを明らかにした。液化スラリー中の褐炭の高濃度化は、空時収量を大幅に増加（$40/28=1.4$ 倍増）させるので、水熱処理は液化プラントの生産性向上に大きく寄与する前処理法と判断された。</p> <p>第 3 章 では、オートクレーブと 0.1 トン／日で褐炭を液化できる連続液化装置（PDU）を用いて、水熱処理のスケール抑制効果と液化反応性への影響を検討した。その結果、水熱処理によって、スケール原因物質である褐炭に含まれる Na や Cl はほぼ完全に除去できるが、Ca や Mg は半分以上が残留することを示した。一方、PDU を用いて 200 時間以上の連続液化実験を行った結果から、気流乾燥炭の 2 倍以上の運転時間の液化実験を行っても、水熱処理炭からのスケール蓄積は気流乾燥炭の半分以下に抑制できることを示した。そして、その主な理由が、カルボキシル基の大部分が水熱処理によって分解除去されたので、液化時に炭酸塩の生成量が減少するためであることを明らかにした。一方、水熱処理炭の液化油収率は、気流乾燥炭に比べて若干低下するが、それは、循環ガス流量の増加やボトム循環などの方法によって解決し得ると考えられた。以上の結果より、水熱前処理が、BCL プロセスの液化プラントの運転安定性と液化油生産性の向上に寄与する有効な方法になり得ることを示した。</p>			

第4章では、水熱処理後の処理炭の水スラリーを液化溶剤スラリーに変換する方法として、油添造粒法の適用性を検討した。その結果、造粒溶剤として液化プロセス自生の液化循環溶剤を用いると、処理炭をほぼ100%の収率でペレットとして回収できることと、含水率約28 wt% (daf) まで脱水できることが明らかになった。また、油添造粒処理において褐炭中のCaとMg濃度をさらに低減できることが明らかになり、油添造粒法がさらなるスケール抑制に効果的であることが示された。以上のことから、油添造粒法は、水熱処理と直接液化プロセスをつなぐ適切かつ有効な方法に成り得ることを明らかにした。

第5章と第6章では、水熱処理のような大きなプロセス追加を伴わないスケール対策技術として、油中加熱前処理の可能性を検討した。まず、第5章では、油中加熱処理に用いる溶剤種が液化油収率に与える影響を検討した。その結果、高沸点の部分水素化芳香族による350℃以下での水素供与を伴う処理が液化油収率向上に有効であることを明らかにした。第6章では、油中加熱処理のスケール抑制効果を、PDUを用いた200時間以上の連続液化実験によって検討した。その結果、フェノール類の含有量が少ない二次水添系溶剤を用いて油中加熱処理した褐炭を用いると、反応器内のスケールおよび沈降物の蓄積量が気流乾燥炭に比べて半減することが明らかになった。また、炭酸塩の原因物質であるカルボキシル基の分解温度と炭酸塩スケールの生成開始温度に差が有ることも明らかになった。これらの知見を踏まえて、プロセスおよび運転条件の軽微な変更によってスケール抑制と液化収率向上を両立し得る、効果的な油中加熱処理の導入方法を提案した。

総括では、本論文で得られた成果について要約し、水熱処理および油中加熱処理が空時収量や液化油収率を向上させるとともにスケール問題の改善、すなわち、長期安定運転の実現に大きく寄与することを明らかにした。

以上、本論文は褐炭直接液化プロセスの液化油生産性および運転安定性を高めるための技術の開発を目指して、基礎的な検討と小規模連続装置を用いた実用的な検討を行ったもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

氏名	井上 聡 則
----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、褐炭直接液化プロセスの実用化への貢献を念頭に置き、褐炭液化プロセスの長期安定運転の障害となるスケール生成の抑制と、液化油生産性の向上の両立に取り組んだもので、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 褐炭液化プロセスの前処理を想定して褐炭水熱処理を実施し、水熱処理温度と処理炭性状の関係を検討した。さらに、水熱処理炭から調製した液化スラリーの粘度は大きく低減するためスラリー中の褐炭濃度を 40 wt%程度まで高め得ることを示し、水熱処理が液化プラントの生産性向上に寄与する前処理法となり得ることを明らかにした。

(2) 褐炭を 0.1 トン/日で液化できる液化装置 (PDU) を用いて数百時間の連続液化実験を行い、水熱処理のスケール抑制効果と液化反応性への影響を検討した。その結果、気流乾燥炭の 2 倍以上の 500 時間以上の液化実験を行っても、水熱処理炭からのスケール蓄積量は気流乾燥炭の半分以下に抑制できることを示した。このような顕著なスケール抑制効果が、水熱処理中のカルボキシル基の分解除去によるものであることを明らかにした。

(3) 水熱処理炭の水スラリーを液化溶剤スラリーへ変換する方法として、油添造粒法が有効であることを明らかにした。また、本法によって含水率は約 28 wt% (daf) まで低下し、油添造粒法が既往の脱水法に匹敵する脱水法となり得ることも示した。また、本法によって Ca, Mg 濃度がさらに低減することを見出し、油添造粒法がさらなるスケール抑制にも効果的な前処理法であることを明らかにした。

(4) 褐炭液化プロセスの前処理を想定した油中加熱処理を実施し、油中処理温度、溶剤種が褐炭可溶化および液化反応に及ぼす影響を検討し、油中加熱中における低温域での溶剤からの水素供与が液化反応の促進に重要な役割を果たすことを示した。さらに、油中加熱における溶剤種、処理温度とスケール生成挙動の関係を検討し、炭酸塩スケールの生成機構を明らかにし、それに基づいてスケール抑制と液化収率向上を両立し得る新しい前処理プロセスを提案した。

以上、本論文は褐炭直接液化プロセスの液化油生産性および運転安定性を高めるための技術の開発を目指して、基礎的な検討と小規模連続装置を用いた実用的な検討を行ったもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 12 月 19 日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。