

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

平成 25 年

井上 聡 則

目次

第1章 緒論	
1.1 本研究の目的と本章の構成	1
1.2 世界のエネルギー消費動向における褐炭の位置づけ	1
1.3 豪州ビクトリア褐炭の特徴	4
1.3.1 有機成分	5
1.3.2 水分および無機成分(灰分)	7
1.4 石炭直接液化プロセス	9
1.4.1 世界の石炭直接液化プロセス	9
1.4.2 ビクトリア褐炭液化(BCL)プロセス	11
1.4.2-1 脱水工程	13
1.4.2-2 予熱および一次水添工程	14
1.4.2-3 BCL プロセスの課題	17
1.5 スケール抑制に関わる前処理技術(低温加熱処理)	22
1.5.1 石炭の可溶化	22
1.5.1-1 石炭の熱分解機構	22
1.5.1-2 石炭の可溶化機構	24
1.5.2 褐炭の水熱処理	29
1.5.2-1 HTD 法	30
1.5.2-2 MTE 法	32
1.5.3 油添造粒法	34
1.6 本論文の構成	36
参考文献	38
第2章 水熱処理炭の性状と、水熱処理炭・溶剤スラリーの粘度	45
2.1 緒言	45
2.2 実験	46
2.2.1 試料	46
2.2.2 実験方法	47
2.2.3 分析方法	48
2.3 結果と考察	49
2.3.1 水熱処理の収率および処理炭性状	49

2.3.2	水熱処理炭・溶剤スラリーの粘度	53
2.4	結言	58
	参考文献	59
第3章	水熱処理炭の液化特性およびスケール生成挙動	61
3.1	緒言	61
3.2	実験	61
3.2.1	試料	61
3.2.2	実験方法	63
3.2.3	分析方法	66
3.3	結果と考察	67
3.3.1	水熱処理炭の液化特性	67
3.3.2	水熱処理炭のスケール生成挙動	72
3.4	結言	80
	参考文献	80
第4章	水熱処理炭・水スラリーの油水置換（油添造粒）	83
4.1	緒言	83
4.2	実験	84
4.2.1	試料（石炭，油水置換溶剤）	84
4.2.2	実験方法	85
4.2.3	分析方法	87
4.3	結果と考察	87
4.3.1	水熱処理炭・水スラリーの油添造粒による油水置換	87
4.3.2	水熱処理、油添造粒における収支	90
4.3.3	油添造粒時の脱金属挙動	92
4.3.4	水熱処理、油添造粒の排水性状	93
4.4	結言	94
	参考文献	95
第5章	油中加熱処理炭の液化特性	97
5.1	緒言	97

5.2 実験	98
5.2.1 試料	98
5.2.2 実験方法	99
5.2.3 分析方法	102
5.3 結果と考察	102
5.3.1 油中加熱処理炭の液化特性 (PDU 実験)	102
5.3.2 油中加熱条件と褐炭可溶化率の関係 (オートクレーブ実験)	105
5.3.3 油中加熱条件と液化特性の関係 (オートクレーブ実験)	108
5.4 結言	111
参考文献	112
第6章 油中加熱処理炭のスケール生成挙動	113
6.1 緒言	113
6.2 実験	113
6.2.1 試料	113
6.2.2 実験方法	115
6.2.3 分析方法	116
6.3 結果と考察	118
6.3.1 油中加熱処理炭のスケール生成挙動	118
6.3.2 油中加熱条件とスケール生成量の関係	121
6.3.3 油中加熱処理のプロセス導入方法	126
6.3.4 油中加熱処理と水熱処理の比較	128
6.4 結言	128
参考文献	129
第7章 総括	131
附章 (汎用分析の方法)	134
謝辞	137
発表論文	139

第1章 緒論

1.1 本研究の目的と本章の構成

褐炭の直接液化プロセスであるビクトリア褐炭液化プロセス (BCL プロセス, Brown coal liquefaction) は、低品位炭である豪州ビクトリア褐炭を、触媒存在下、約 450 °C、約 15 MPa の条件で水素と反応させ (水添反応) 液体燃料のガソリン～灯油に転換するプロセスである。本研究は、BCL プロセスに代表される褐炭直接液化プロセスの運転安定性と液化油生産性の向上を目的として、褐炭の前処理方法 (水熱前処理、油中加熱前処理) について研究したものである。

本章では、本研究に関わる既往の研究を整理した。まず、本研究の背景として、研究対象とした褐炭を含む低品位炭の、世界エネルギー消費動向における位置づけ (重要性) をまとめた (1.2 項)。次いで、対象としたビクトリア褐炭の物理的、化学的特徴をまとめた (1.3 項)。また、これまでに世界で開発された主な石炭直接液化プロセスと BCL プロセスについて、それらの構成や課題を整理した (1.4 項)。

次いで、本研究の対象とした BCL プロセスの課題として、運転安定性の障害となるスケールの生成問題を取り上げた。この問題を改善しうる前処理法として、本研究では水熱処理と油中加熱処理を取り上げ、各々に関連する既往の研究を整理した (1.5 項)。これらの前処理をスケール対策として導入する際の前提条件は、液化油の収率・生産性を維持し、可能であればさらに向上させることである。この観点から、BCL プロセスの液化油収率・生産性に影響する因子、特に本研究の前処理が関係する褐炭転化初期の低温反応を整理した (1.5.1 項)。最後に、以上の知見を踏まえて、本研究の目的と論文構成・内容を記した (1.6 項)。

1.2 世界のエネルギー消費動向における褐炭の位置づけ

近年、世界の一次エネルギー消費は、中国を始めとする非 OECD 諸国の人口増加や急激な経済発展に伴って、増加の一途を辿っており、2030 年には 2007 年の約 1.4 倍に増加すると予想されている (図 1.2-1) [1]。現在の一次エネルギーは、主に石油、石炭、天然ガスの化石資源や、原子力が担っている。これらの化石エネルギー源の中で、石炭は地球温暖化への影響が指摘されつつも、2000 年から 2010 年までの 10 年間に於いて、一次エネルギー消費の増加量の約半分を担ってきた (図 1.2-2) [2]。さらに、2030 年までの今後 20 年間も、天然ガスや再生可能エネルギー等の利用拡大が進むものの、石炭への依存度は現在と概ね同レベ

ルが維持されると予想されている（図 1.2-3）[1]。

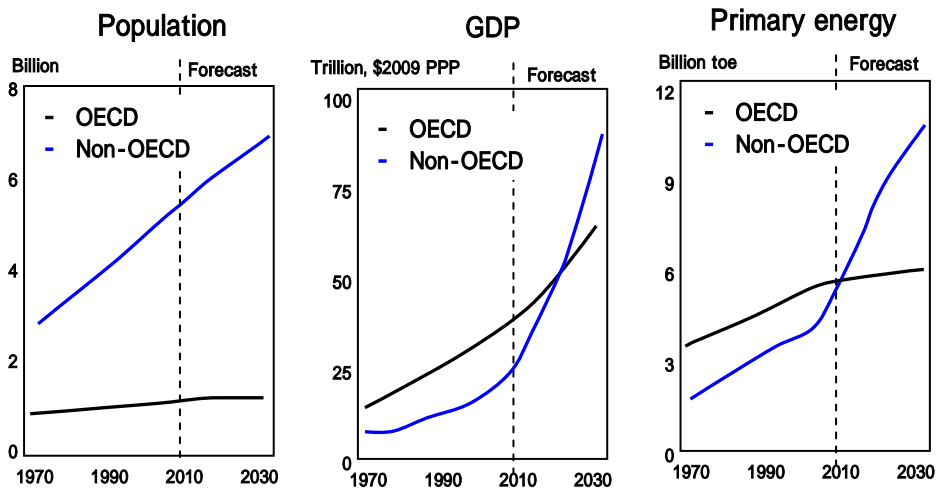


図 1.2-1 世界の人口，GDP，一次エネルギー消費の推移および予測（2011年）[1]

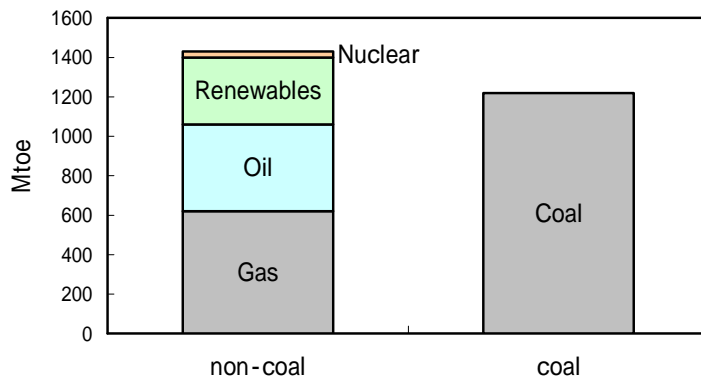


図 1.2-2 2000年から2010年における世界一次エネルギー消費の増加量（2010年）[2]

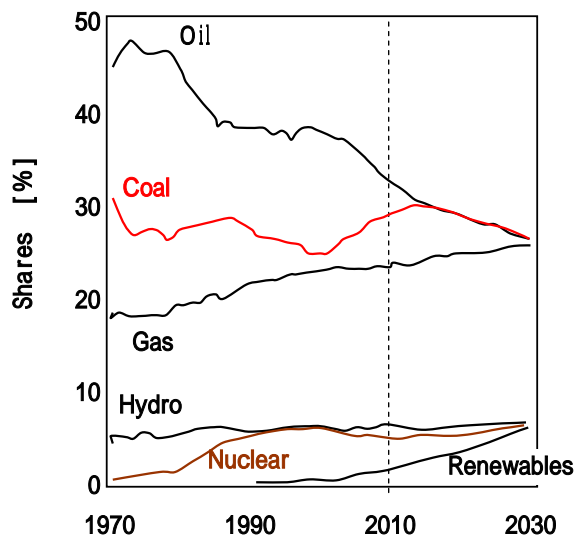


図 1.2-3 世界一次エネルギー消費の構成比の推移と予測(2011年)[1]

以上の予測の背景には、石油資源の枯渇や価格高騰の他、原子力や再生可能エネルギーの利用拡大の困難さ等の種々の因子が関わっており、様々なシナリオが検討されているが、いずれの場合も、あと数十年は石炭に依存せざるを得ず、そのためには石炭の高度利用技術とCO₂ 排出抑制技術の開発が必須と考えられている[1-4]。

石炭は、表 1.2-1 に示すように、他の化石資源に比べて可採年数 (R/P, 可採埋蔵量(R)/年生産量(P)) が長い利点を有している。しかし、1998 年の石炭の可採年数は 269 年であったが、2004 年では 164 年と、近年、急激に減少し続けている。この理由は、中国等の非 OECD 諸国における産炭量・消費量が急激に増加しているためである[1,2]。

さらに着目すべきことは、表 1.2-2 に示すように、可採埋蔵量の約半分を亜瀝青炭、褐炭、亜炭の低品位炭が占めていることである。これらの低品位炭の中で褐炭は、含水率が高く、乾燥させると自然発火性を示すため、長期輸送に適さず、現在は産炭地近郊での火力発電用燃料等に利用されているのみの状況である[5]。

表 1.2-1 化石資源の確認可採埋蔵量と R/P 比 (可採埋蔵量 / 年生産量) [1]

Fossil fuels	Oil	Gas	Coal
Proved reserves (Billion toe)	169	160	420
R / P	41.6	60.3	133

表 1.2-2 主要産炭国の確認可採埋蔵量の内訳 [1]

	Anthracite and bituminous (A)	Sub-bituminous and lignite (B)	B / (A+B)
	[million tonnes]		
USA	108,501	128,794	0.54
Russia	49,088	107,922	0.69
China	62,200	52,300	0.46
Australia	37,100	39,300	0.51
Total world	404,762	456,176	0.53

以上のように増加の一途を辿っている世界エネルギー消費の現状・見通しにおいて、石炭の位置づけ・利用状況は、以下のように要約される。

今後も石炭は世界中で使われ、2030年においても世界の一次エネルギー消費の約30%を担うと予想されている。

石炭の可採年数は、石油や天然ガスに比べると長いものの、中国等での急激な消費増加に伴って急激に減少している。したがって、現在は十分に使われていない低品位炭の活用を図ることが重要である。

石炭の可採埋蔵量の約半分を低品位炭が占めているが、その内で褐炭は、高含水率と自然発火性に起因して長期輸送に適さず、国際市場で取引されていない。

特に日本は、エネルギー自給率が4%、石炭輸入割合が99%以上であり、さらには福島原発事故以降、原子力エネルギーの活用が困難になっている[6]。したがって、一次エネルギー源としての褐炭の利用技術の確立・事業化を図ることは、必須の課題と考えられる。

1.3 豪州ビクトリア褐炭の特徴

豪州南東のビクトリア州に存在するビクトリア褐炭は、賦存量2020億トン、経済可採埋蔵量330億トンの膨大な資源である[7]。露天掘りによって採掘できる安価な石炭であるが、60 wt%の水分を含み、乾燥すると自然発火し易く、長期輸送・大量保管に適さないため、現地で主に火力発電用燃料として利用されているのみである。

ビクトリア褐炭の炭田として、表1.3-1のYallourn、Morwell、Loy Yangが挙げられ[8]、現在はLoy Yangが主力となっている。いずれも約60 wt%の水分と、無水無灰炭基準で26-28 wt% (dry ash free, daf)の酸素を含んでおり、その発熱量は約10 MJ/kgと低いため、国外利用を図る際の輸送効率を考慮すると、脱水等の改質操作が必須と考えられている[5]。一方、灰分含有量は最大で4 wt%程度(乾燥炭基準)、硫黄含有量も最大で0.4 wt%程度(daf)と低く、燃料として好適な特長も有しており、新たな用途開発が望まれている[8]。

ビクトリア褐炭をはじめとする褐炭の、有機成分、水分、無機成分(灰分)の特徴を、次に整理する。

表 1.3-1 豪州ビクトリア褐炭の性状 [8]

Properties	Yallourn Seam Y	Morwell Seam M1	Loy Yang Seam M1B	Loy Yang Seam M2
Coal properties				
Moisture, % (ar)	65.5	60.1	62.5	61.0
Ash, % (db)	1.7	3.3	1.5	1.7
Volatile Matter, % (db)	51.1	48.2	51.3	50.5
Carbon, % (db)	66.7	67.8	68.3	69.2
Hydrogen, % (db)	4.7	4.8	4.8	4.9
Sulphur, % (db)	0.3	0.4	0.4	0.4
Specific energy				
Gross dry (MJ/kg)	25.9	26.5	27.0	27.6
Net wet (MJ/kg)	7.1	8.8	8.1	8.8
Ash analysis				
SiO ₂ , %	26.9	16.4	17.2	45.5
Al ₂ O ₃ , %	8.6	3.4	12.4	8.5
Fe ₂ O ₃ , %	20.0	9.3	11.5	17.4
TiO ₂ , %	0.5	0.3	-	-
CaO, %	6.0	24.7	3.0	4.8
MgO, %	14.3	14.2	11.6	6.6
Na ₂ O, %	6.5	4.9	17.4	4.6
K ₂ O, %	0.3	0.3	-	-
SO ₃ , %	17.1	26.6	26.9	12.7

1.3.1 有機成分

褐炭を構成する有機成分の特徴は、炭素含有量が瀝青炭や亜瀝青炭に比べて低く、酸素含有量が多いことであり、ビクトリア褐炭の場合、炭素含有量が 66-70 wt% (表 1.3-1)、酸素含有量が約 26 wt%である。褐炭の推定モデル構造を図 1.3-1 に示す[9]。石炭は、基本的には単位構造としての縮合芳香族が脂肪族や含酸素官能基によって連結された高分子構造を持っており、褐炭は瀝青炭に比べて芳香族ユニットが 1~3 環と小さく、それらの多くがエーテル等の含酸素官能基で連結された構造を有している。

後述する直接液化反応は、これらの連結を主に熱的に切断し、低分子物質(液体の油)を得る操作であり、比較的小さなユニットが、切れ易い含酸素官能基で連結された褐炭の構造は、直接液化に適した化学構造と考えられる。例えば、液化の目的生成物であるガソリン~軽油留分は、分子量が 100-300 程度であり、褐炭の単位構造は概ねこの範囲内にあるので(主なユニットである 2 環芳香族の分子量は 128 から 200 以下)これらの連結を効果的に切り、安定化できれば、高い液化油収率を得ることができる。

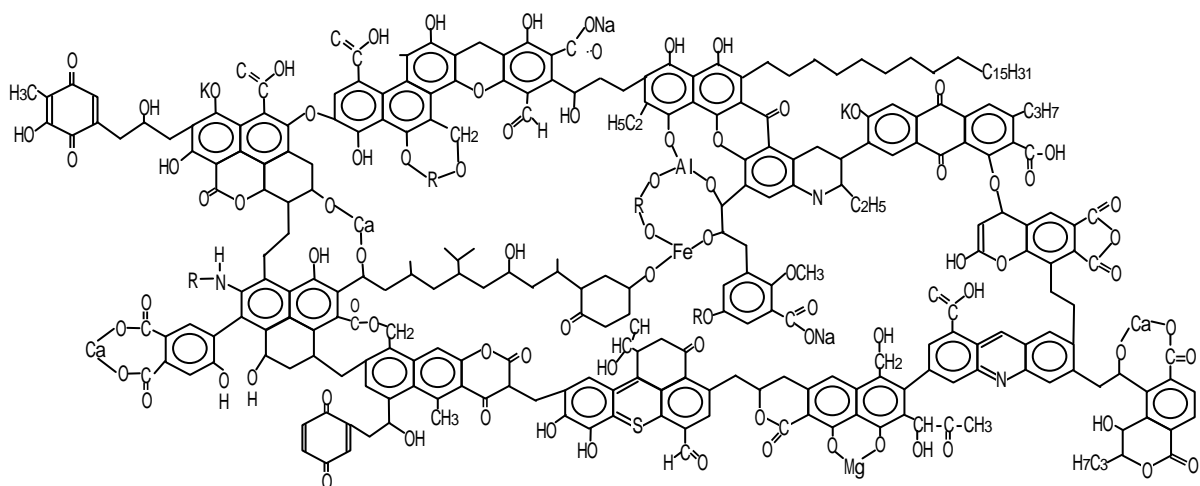


図 1.3-1 褐炭のモデル構造 [9]

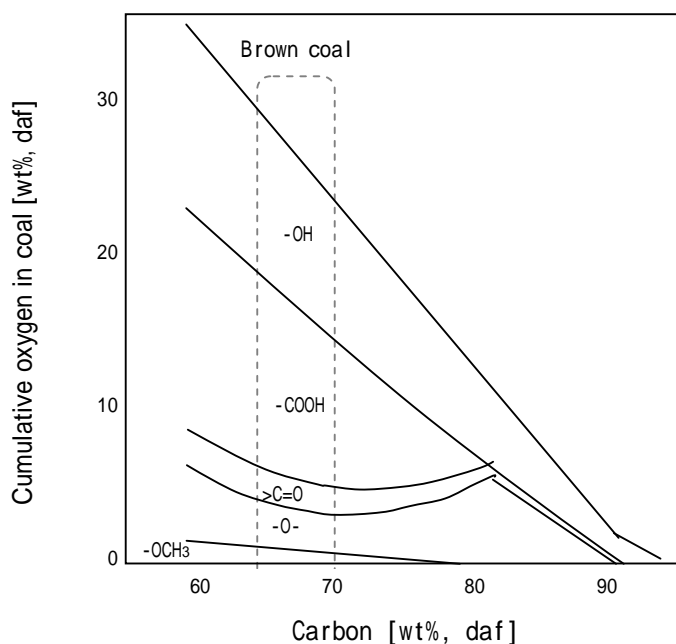


図 1.3-2
石炭中の含酸素官能基の濃度 [10]

褐炭の最も大きな化学的特徴は、図 1.3-2 に示すように他の石炭に比べて含酸素官能基を多く含むことである [10]。ピクトリア褐炭に含まれる含酸素官能基の分類を表 1.3-2 に示す [11]。褐炭中の有機酸素の半分以上は、カルボキシル基類とフェノール性水酸基の酸性含酸素官能基である。その他の含酸素官能基は、図 1.3-2 の C 65-70 wt%域に示す組成のように、エーテルやカルボニル基などの反応性の比較的に乏しい形態で存在している。酸性の含酸素官能基は、その高い反応性・熱分解性のために、液化や熱分解等の転換プロセスにおける解

重合反応[12-16]に大きな影響を及ぼす。その他、含酸素官能基は、褐炭の膨潤・収縮現象[16]や、褐炭・溶剤スラリーの粘度[17]などにも大きな影響を与える。

表 1.3-2 豪州ビクトリア褐炭に含まれる含酸素官能基[11]

Field	Phenolic O	Carboxylic O	Acidic O	Total O % (daf)
	% (dry basis)			
Yallourn	6.0	8.6	14.9	26.9
Morwell	5.9	8.0	14.1	25.3
Loy Yang	4.9	8.0	13.0	24.7

1.3.2 水分および無機成分（灰分）

ビクトリア褐炭は約 60 wt%の水分を含み、その物理的性質に水分が大きく影響している。

図 1.3-3 に Yal lourn 炭の脱水過程での収縮挙動を示す[18]。

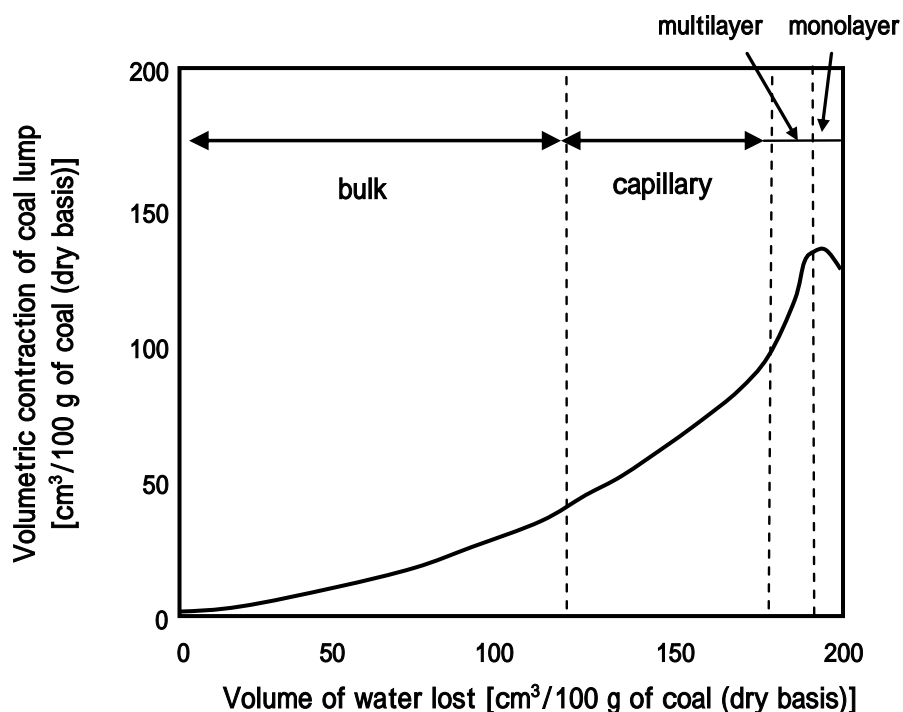


図 1.3-3 ビクトリア褐炭（Yal lourn 炭）塊の乾燥に伴う体積変化[18]

図 1.3-3 に示すように、ビクトリア褐炭に含まれる約 60 wt%の水分を完全に乾燥除去すると(図中 X 軸の $200 \text{ cm}^3\text{-H}_2\text{O}/100 \text{ g}$)、 $100 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 以上の大きな収縮が起こる。この変化は、乾燥過程での褐炭の収縮によって、細孔中の水分が押し出され、細孔容積が減少した結果である。したがって、気流中などで乾燥した褐炭は、水分が抜けた後の細孔を多く有しており、 $200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きな比表面積と約 30 vol. %以上の気孔率を有している[19]。この大きな比表面積や細孔容積は、 O_2 との反応である自然発火性に深く関わっており[20]、直接液化プロセスにおける液化溶剤中での脱水工程においても、溶剤浸透による褐炭の膨潤[17]などの現象に深く関わっている(1.4.2-3 項 に後述)。

次に、ビクトリア褐炭の無機成分(灰分)の特徴を記す。ビクトリア褐炭は、前記の通り灰分が他の石炭に比べて非常に少ない特長を有している。ビクトリア褐炭に含まれる主な金属成分および Cl の含有量を表 1.3-3 に示す[21]。 SiO_2 、 Al_2O_3 や Fe 化合物などの鉱物質の他に、Ca、Mg、Na がカチオンとして存在している。これらのカチオンは、カルボキシル基等と結合したイオン交換性金属として存在しており、カルボキシル基の熱分解性に大きく影響する[5]。また、これらの灰分は、後述する褐炭液化反応において CaCO_3 等の形態のスケールとして析出し、プロセスの長期安定運転の障害要因となるため、量的には少ないが、無視することができない含有物である。

表 1.3-3 ビクトリア褐炭に含まれる無機成分 (% , dry basis) [21]

	Field	Yallourn	Loy Yang	Morwell
SiO_2		0.30	0.16	0.14
Al_2O_3		0.14	0.20	0.08
K_2O		0.01	<0.005	0.007
Total-Fe		0.53	0.04	0.21
Ca		0.12	0.04	0.54
Mg		0.20	0.07	0.31
Na		0.09	0.14	0.09
Cl		0.11	0.18	0.07

1.4 石炭直接液化プロセス

近年の石油価格は、2008年にWTI価格が史上初めてバーレル100米ドル(以下、ドル)を大幅に超えた後、その半年後には40ドルまで急落し、2011年には再び100ドルを突破するなど、大きく乱高下している(図1.4-1)[22]。この急騰、変動には、石油資源の供給逼迫への懸念が関わっている[23]。中でも輸送用液体燃料は、種々の新規液体燃料が検討されているが、量的に石油を代替することは容易ではないと考えられている[1,2]。

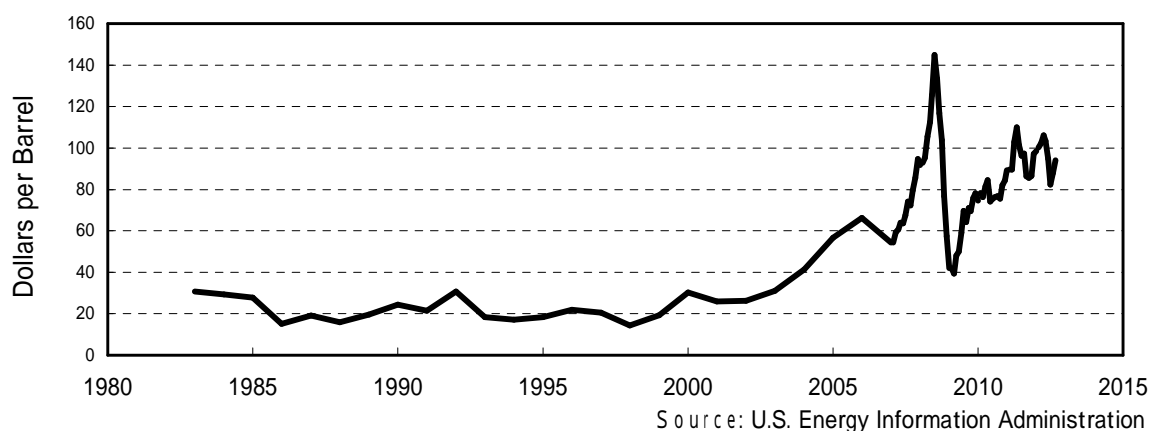


図 1.4-1 WTI 原油先物価格の推移[22]

そのため、埋蔵量が豊富な石炭の液化が着目されつつあり[8]、従来、利用されなかった褐炭などの低品位炭の利用を推進することが重要と考えられている。

1.4.1 世界の石炭直接液化プロセス

石炭の直接液化技術開発は、1912年にBergiusが石炭と高圧水素を反応させ、液体燃料を合成した100年前の研究が発端である[24]。Bergiusの基本技術は、油スラリー中での石炭の水添反応に改善された後、第二次世界大戦前にBASFやI.G.によって工業化され、得られた液体燃料は戦時中のドイツの航空機等に用いられた。当時は、温度450以上、圧力22MPa以上の極めて厳しい条件で液化反応が行なわれていた。

その後、石炭直接液化の研究は、中東での大油田の発見などにより滞った時期もあったが、1970年代のオイルショックを契機に、アメリカを中心に再び活発化した。当時の開発では、

液化プロセスの経済性が重視され、反応条件の緩和とプロセスの大型化が指向された。その代表的プロセスである EDS 法では、水素供与性溶媒の積極的利用が検討され(図 1.4-2)、温度 450 以下、圧力 約 15 MPa まで、液化反応条件が緩和された[24]。

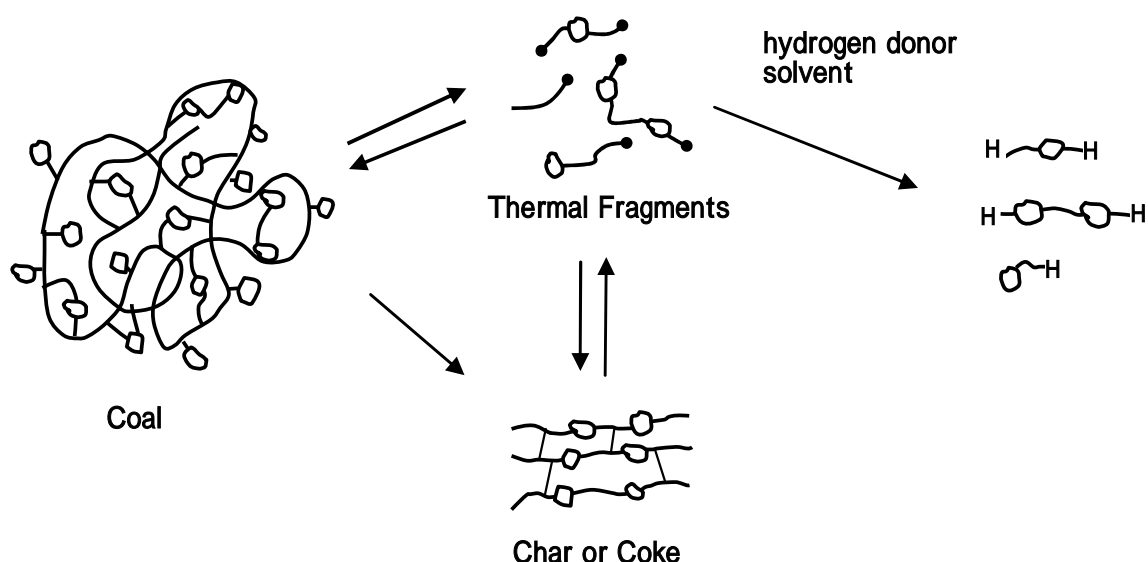


図 1.4-2 石炭直接液化反応における水素供与性溶媒 (Hydrogen donor solvent) の作用機構[25]

世界の主な直接液化プロセスを表 1.4-1 に示す[24]。いずれのプロセスも、液化油収率の向上と液化反応条件の緩和を目的として検討され、高い液化油収率が得られる触媒の開発と、液化条件の緩和を目的とした溶剤活用法が、大きな課題として取り上げられた。

日本での石炭液化技術開発は 1970 年代後半から活発化し、サンシャイン計画の中で二つの大きなプロジェクトが進められた。一つは、瀝青炭を対象として、既存の液化三法(溶剤抽出法、直接水添法、ソルボリシス法)を統合した NEDOL 法である[27]。もう一つは本研究の対象プロセスであるビクトリア褐炭直接液化プロセス (Brown Coal Liquefaction ; BCL) である。BCL プロセスの詳細を次項に記す。

表 1.4-1 世界の主な石炭直接液化プロセス [24,26]

Country	Process	Coal	Reactor	Catalyst	Capacity [ton/day, db]	Year
USA	SRC-	Sub-bituminous etc.,	Slurry bed	- -	50	1974-1981
USA	EDS	Brown coal ~ Bituminous	Slurry bed	Ni-Mo ^{a)}	250	1979-1983
USA	H-coal	Sub-bituminous etc.,	Ebullated-bed	Co-Mo	600	1979-1982
USA	CC-ITSL	Sub-bituminous etc.,	Slurry bed	Co-Mo Ni-Mo	2	1985-1992
Germany	New-IG	Brown coal, Bituminous	Slurry bed	Fe based	200	1981-1987
Japan	NEDOL	Bituminous	Slurry bed	Fe based	150	1996-1998
Japan	BCL	Brown coal	1st Slurry bed ^{b)} 2nd Fixed bed ^{c)}	Fe based ^{b)} Ni-Mo ^{c)}	50	1986-1990
China	Shenhua	Bituminous	Slurry bed	Fe based	3000	2002-

a) Catalyst for hydrogenation of solvent recycled, b) Primary hydrogenation, c) Secondary hydrogenation

1.4.2 ビクトリア褐炭液化プロセス

ビクトリア褐炭液化 (BCL) プロセスは、基本的には脱水、一次水添、脱灰、二次水添の四工程から成っている。BCL プロセスのフローを図 1.4-3 に示す[7]。BCL プロセスの特長は、一次・二次の二段水添法を採用することによって、反応温度、圧力等の反応条件の緩和を図っていることである。すなわち、一次水添工程を可能な限り温和な条件とし、二次水添工程で高活性触媒(Ni-Mo/Al₂O₃)を用いて一次水添重質液化生成物 (Coal Liquid Bottom, CLB, 沸点 420 以上) をさらに水添する方法が適用された。そのため、二次水添工程での触媒被毒を抑制するために、CLBに含まれる灰分や重質成分(プレアスファルテン, THF 不溶分)を除去した二次水添原料 (De-Ashed Oil, DAO) を調製する脱灰工程 (溶剤脱灰法) が、二次水添工程の前に設けられた。また、水素供与能が高まった二次水添生成物 (Hydrogenated De-Ashed Oil, HDAO) の中質・重質成分 (沸点 250 以上) は、一次水添工程の反応条件の緩和と液化油収率向上のために、一次水添工程へ溶剤として循環される構成となっている。

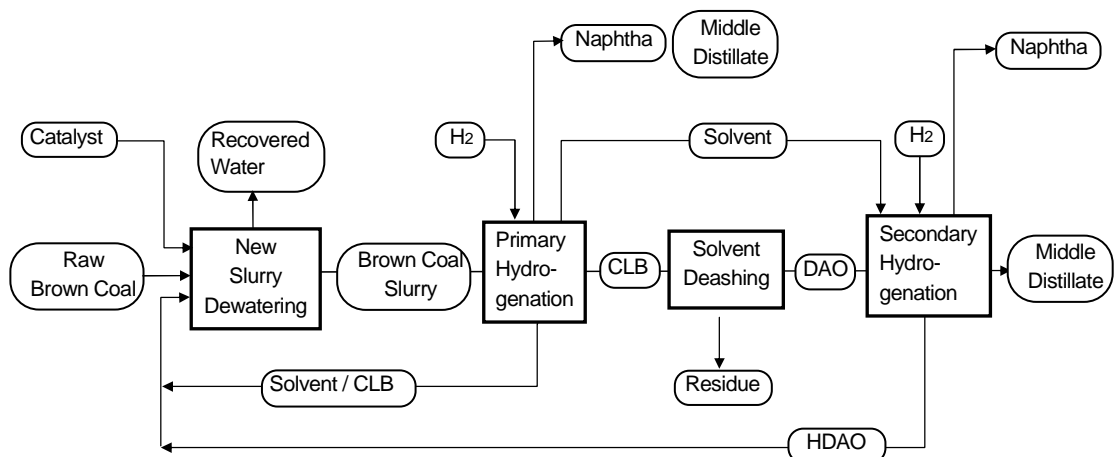


図 1.4-3 BCL プロセスの基本フロー [7]

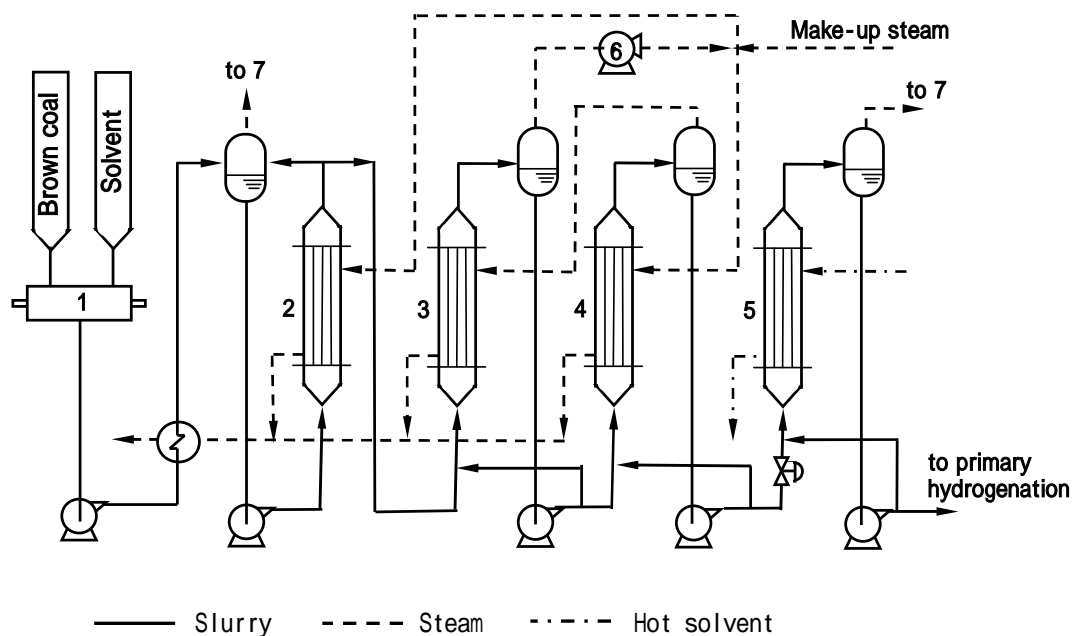
BCL プロセスは、豪州ビクトリア州に建設された 50 ton/日（乾燥炭基準）のパイロットプラントにおいて、1985 年から計 10,000 時間以上の運転を行い、初期に設定した目標を全て達成し、1990 年に運転を終えた [7]。本運転で得られた結果の内、本研究に關係する結果を以下に記す。

- 目標 1 液化油収率 50%以上 ; 結果 52% (主な液化工程 (一次水添) で 48%)
 酸素含有量 約 25% の褐炭を対象とし、かつ、比較的温和な条件での液化反応としては、高い液化収率と評価されている [24]。
- 目標 2 連続運転 1000 h 以上 ; 結果 1770 h
 目標の長期安定運転を達成したが、最終目標 8000 h の連続運転には、配管等に析出するスケールの抑制技術確立が必須と判断された (1.4.2-3 項で後述)。
- 目標 3 従来法に比べて経済的な新スラリー脱水法の確立
 結果 ; 従来法 (気流乾燥法) の約 1/3 のエネルギー効率を達成した。

1.4.2-1 脱水工程

BCL プロセスの大きな特徴として、生褐炭の脱水工程に、プロセス自生の液化溶剤を用いる油中脱水法を採用していることが挙げられる[7]。脱水工程のフローを図 1.4-4 に示す。ビクトリア褐炭に含まれる約 60 wt%の水分は、約 450 の一次水添工程において、水蒸気分圧による圧力上昇の原因となる。したがって、脱水工程は必要な水素分圧を保つために必須の工程であり、液化の前処理として約 10 wt%まで含水率を低下させる。

通常、褐炭の大規模な乾燥法としては、チューブラードライヤーによる気流乾燥法が採用されている。この方法は消費熱量が大きい上に、乾燥状況によっては褐炭が酸化され、その液化反応性が低下することが指摘されている[28]。これらの問題点を解決するために、BCL プロセスでは油中脱水法を採用した。油中脱水法では、生褐炭を粉碎し、溶剤を用いて分散・スラリー化した後、固液間（生褐炭と溶剤）の熱伝達によって生褐炭を加熱するため、気固間（ガスと生褐炭）の熱伝達による気流乾燥法に比べて、熱効率を大きく高めることができる[29]。さらに、この方法では得られた蒸気を再圧縮し、潜熱を回収することによって、さらに高い熱効率を得られる。



1 Ball mill, 2 Preheater, 3 and 4 Evaporators, 5 Super-heater, 6 Compressor, 7 Oil-water separator

図 1.4-4 脱水工程の基本フロー[7]

また、油中脱水後の液化反応では、気流乾燥後の液化反応よりも高い液化収率が得られることが知られている[30,31]。乾燥条件が異なる石炭の液化収率を表 1.4-2 に示す。油中脱水炭（表中 A）の場合、減圧乾燥炭などの他の乾燥炭に比べて H₂O、CO-CO₂ 収率が低く、高い液化収率（Total oil）が得られる。その主な理由は、油中脱水炭の液化の場合、脱水過程で褐炭細孔に液化溶剤が浸透し、石炭と溶剤が緊密に接触することによって後述の石炭可溶化反応（1.5.1-2 項）が促進されるためと考えられている。

表 1.4-2 褐炭の乾燥方法と液化収率の関係 [31]

Run	Yield [wt% on coal, daf]				H ₂ O	C1-C4	CO-CO ₂
	CLB (> 420)	Solv. (180-420)	Naph. (< 180)	total oil (< 420)			
A	48.9	17.4	8.2	25.6	7.8	7.7	14.4
B	48.0	7.7	11.0	18.7	11.1	8.2	18.5
C	54.1	5.8	9.3	15.1	10.0	7.6	17.9
D	47.1	9.6	8.5	18.1	15.6	7.4	15.6

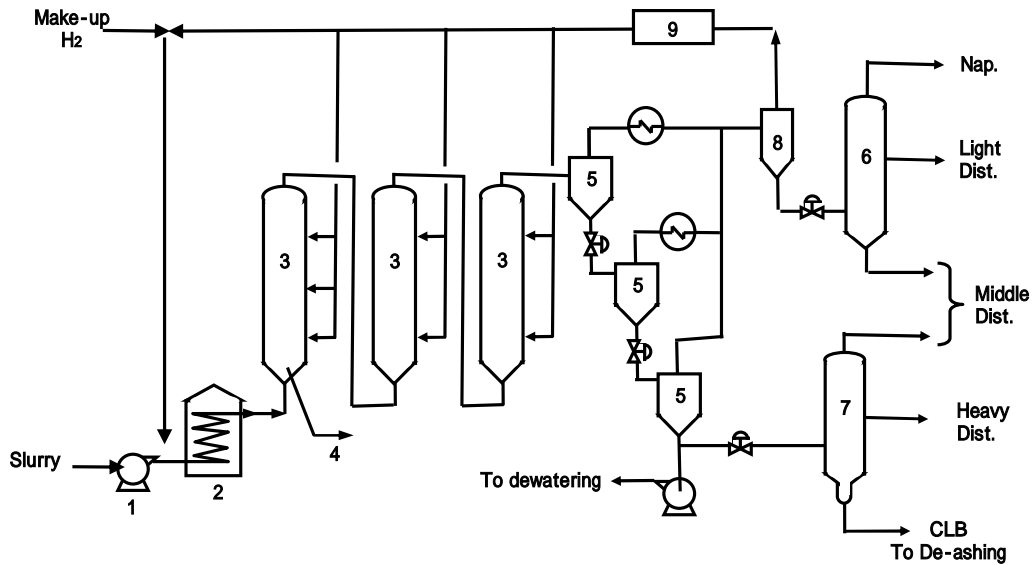
A : Dewatered in solvent, B : Dried in air (107 , 1.0 h), C : Dried in air (107 , 70 h)

D : Dried in vacuo at 40

1.4.2-2 予熱および一次水添工程

一次水添工程は、脱水された褐炭を、プロセス自生の溶剤中で、高温・高圧の水素存在下、鉄 / 硫黄系触媒を用いて溶剤に可溶化し、さらに油分に転換する工程である。したがって、一次水添工程が液化工程であり、BCL プロセスの主工程である[7,30,32]。

一次水添工程の構成を図 1.4-5 に示す。脱水された褐炭と触媒、プロセス自生溶剤からなる液化スラリーは、予熱器（図中の 2）の直前で水素ガスと混合され、予熱工程で水添反応が始まる 400 程度まで昇温される。反応塔(3)は完全混合槽を 3~4 塔直列に連結した構成である。この反応塔は断熱型であり、水添反応による反応熱（発熱）を、水素を主成分とするクウェンチガスの吹き込みによって除去し、反応温度を制御している。また、50 ton / 日パイロットプラントでは、反応塔内に固体粒子(Sediment, 主に灰分由来)が蓄積することを防止するために、第 1 反応塔の底部に内液の抜き出しライン(4)が設けられている。



1 Slurry pump, 2 Preheater, 3 Reactors, 4 Sludge withdrawing line, 5 Gas-liquid separator, 6 Atmospheric distillator, 7 Vacuum distillator, 8 Gas-oil separator, 9 Gas purifier

図 1.4-5 予熱および一次水添工程の基本フロー[7]

一次水添の反応条件は、温度 約 450 、 圧力 約 15 MPa、 滞留時間 約 60 min である。 褐炭の大半は予熱過程で溶剤に溶解し、 さらに反応塔で水添分解されて油分に転化する。

BCL プロセスの一次水添工程の特徴として、 図 1.4-3 に示したように、 一次、 二次水添工程で生成した重質留分（ボトム留分）を、 一次水添工程に戻し、 溶剤として循環利用すること（ボトム循環）が挙げられる[33]。 ボトム循環の結果例を表 1.4-3 に示す。 CLB は一次水添ボトム（沸点 420 以上） HDAO は二次水添ボトムを含む沸点 250 以上の留分である。

表 1.4-3 一次水添工程におけるボトム循環の効果[33]

Run	Compsition of Solv. [wt% on coal, daf]			Yields [wt% on coal, daf]							
	PH-Dist.	CLB ¹⁾	HDAO ²⁾	CLB	Solv.	Naph.	H ₂ O	C1-C4	CO+CO ₂	H ₂	Dist.
PH	250	0	0	47.4	10.4	10.8	11.7	8.4	15.3	4.0	21.2
PH/CLB	200	50	0	39.1	12.8	13.5	14.4	8.1	15.4	4.3	26.3
PH/CLB/HDAO	100	50	100	32.0	21.9	16.6	9.8	8.5	15.0	3.8	38.5

1) CLB contains 10.8 wt% of ash. 2) HDAO contains 21.5 wt% of bottom (b.p. > 420)

Reaction conditions : 450 , 14.7 MPa, Solv./Coal(daf) = 2.5 (wt/wt), H₂ 10 wt% on coal(daf),

Catalyst 3.0 wt% on coal (daf) as Fe, S/Fe = 1.2

S/C=2.5 (溶剤 / 石炭重量比、Solv./daf-coal=250/100) において、CLB、HDAO の添加量を変えて水添反応を行なうと、ボトムを添加した系では、Dist. 収率 (Dist.= Naph(沸点 180 以下) + Solv.(沸点 180-420)), 油分) が大きく増加した。特に、HDAO を添加した系では、Dist. 収率が大きく増加し、褐炭、CLB、HDAO 各々単独で液化した際の収率の和よりも、はるかに高い収率が得られた。これらのボトム循環による収率向上効果は、単にボトム自身が油分に転化するだけでなく、ボトムの優れた水素供与能、水素シャトリング能 (詳細は後述、1.5.1-2 項) が褐炭の転化を促進するためと考えられている [33]。すなわち、BCL プロセスの特徴である二段水添で得られる二種のボトムは、いずれも優れた溶剤留分として機能し、その結果、水素圧などの反応条件を高めることなく、液化油収率を大きく向上させる有用な留分である。

BCL プロセスは、パイロットプラントの運転終了後も改良検討が続けられ、図 1.4-6 に示す改良 BCL プロセスが提案されている [30]。主な改良点は、反応条件を厳しくすることなく液化収率を向上させる方法として、前記のボトム循環量および循環ガス量 [34] を増やす方式を採用していることと、二次水添工程の替わりに、一次水添工程の下流にインライン水素化工程を組み込んだことである。

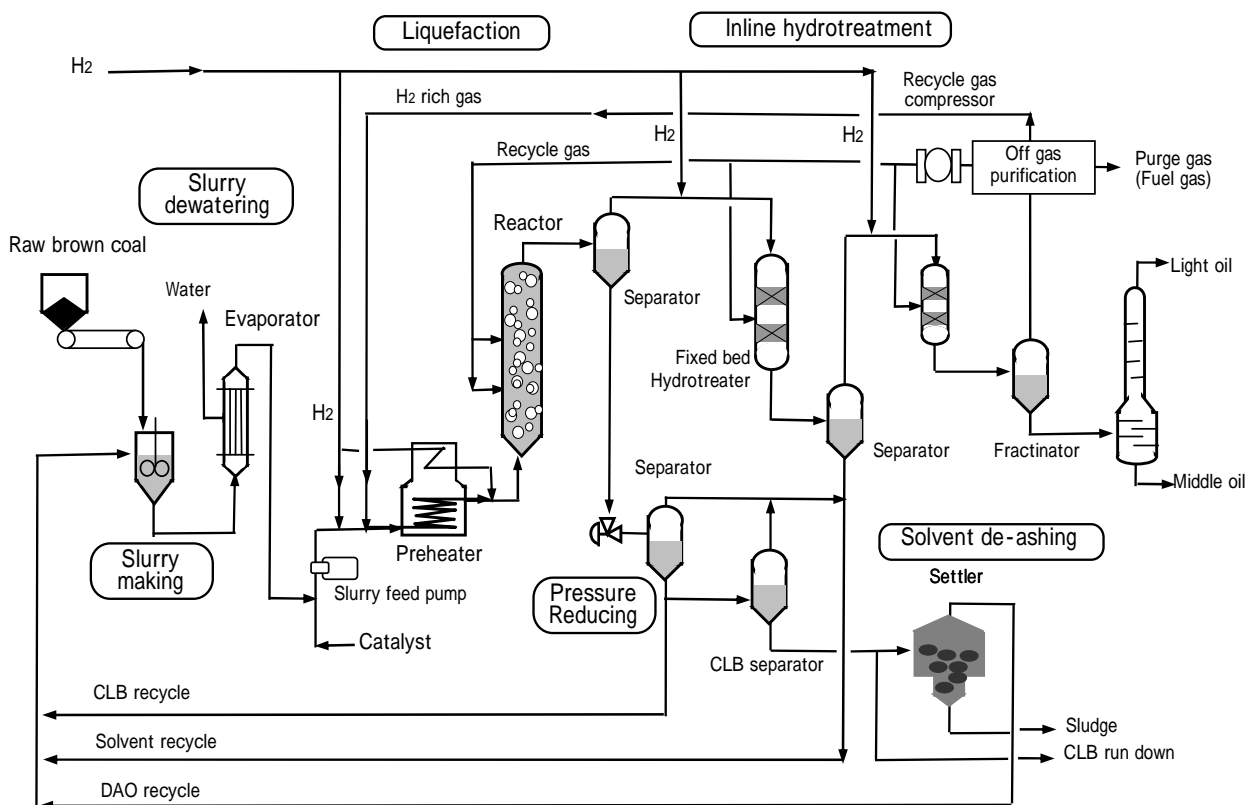


図 1.4-6 改良 BCL プロセスの概念図 [30]

1.4.2-3 BCL プロセスの課題

BCL プロセスのプラント信頼性（安定運転等）と経済性の更なる向上を図るために、改善が望まれる、いくつかの課題がある。その最重要課題として、長期安定運転の障害となるスケール生成問題が挙げられる。その他、運転上の障害はないが、経済性（液化油生産性）を高める上で改善が望まれる課題として、油中脱水工程での液化スラリー粘度の増加と、予熱過程の反応制御の課題が挙げられる。これらは他の石炭直接液化プロセスにも共通する課題であるが、以下に BCL プロセスにおける状況を述べる。

スケールの生成

長期安定運転の確保は、すべての直接液化プロセスに共通する課題であり、安定運転を阻害する大きな課題として、液化反応器やその連結配管等へのスケール蓄積問題が挙げられる[35-37]。瀝青炭液化プロセスではコークの蓄積も認められているが、褐炭液化プロセスでは主に無機物（灰分）に由来するスケールの生成が認められている。BCL プロセスで認められた無機物を主とするスケールの生成状況について以下に記す。

前述のように、BCL プロセスのパイロットプラントでは、1770 h の連続運転を達成したが、この連続運転において、商業プラントでの 8000 h 連続運転の達成には、スケール抑制策の確立が必要と考えられた[35]。パイロットプラントで認められたスケールの一例を図 1.4-7 に示す。このようなスケールは、予熱器や反応器の内壁やそれらの連結配管に析出し、差圧上昇や配管閉塞を引き起こすため、長期安定運転の障害となる。

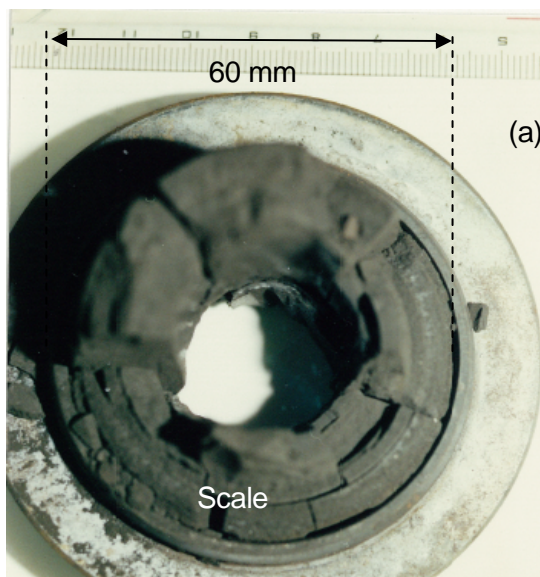


図 1.4-7 BCL プロセスで認められたスケール
（予熱器スケール, 980 h 運転後）[35]

BCL プロセスで認められたスケールは、プロセス内での析出場所によって、その組成が大きく異なった[35]。析出位置と組成の関係の一例を表 1.4-4 に示す。プロセスの上流の予熱器や第一反応塔では主に $Fe_{1-x}S$ (Pyrrhotite) や $NaCl$ (Halite) の生成が認められ、反応器では上流側から $CaCO_3$ (Calcite)、 $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomite)、 $Na_6Mg_2Cl_2(CO_3)_4$ (Northupite) などの炭酸塩が、概ね重い金属元素の塩から順に生成が認められた。

表 1.4-4 スケールの析出位置と組成 (パイロットプラント)

	Preheater	Reactor-1	Reactor-2	Reactor-3	Reactor-4
$Fe_{1-x}S$	+++	+++	tr	tr	tr
$NaCl$	+++	+++	tr		
$CaCO_3$	+	+++	+++	+	tr
$CaMg(CO_3)_2$	+	++	+++	+++	tr
$Na_6Mg_2Cl_2(CO_3)_4$			+	+++	++
$MgCO_3$					tr

+++ : Main component, + : Sub component, tr : trace

これらのスケールの内、パイロットプラント予熱器のスケール (特に $NaCl$) は、運転当時の触媒 (Fe_2O_3 を主成分とする転炉ダスト) およびその不純物の影響が大きいことが分かり、その後の触媒改良検討の結果、パイライト (FeS_2) や改良触媒 ($-FeOOH$) を用いることによって、これらの生成量を大きく低減できるようになった[38]。

褐炭中の Na や Cl は、褐炭から水で抽出回収することができ、主に Na^+ や Cl^- として、生褐炭中の水分に溶解して存在している[5]。これらの水溶性の Na 、 Cl は、脱水・予熱過程での褐炭の含水率低下に伴って、プロセスの上流から析出する。炭酸塩スケールの主成分である Ca 、 Mg は、褐炭から酸で抽出可能なイオン交換性を有し、褐炭中のカルボキシル基等の塩 (Carboxylate) として存在している[5]。Carboxylate は 300 以上で分解し始め、生成した CO_2 がアルカリ金属、アルカリ土類金属と反応して、炭酸塩を生成し、その一部がスケールや沈降物として反応器内に析出すると考えられている[35]。液化反応器に析出した炭酸塩スケールの一例を図 1.4-8 に示す[35]。 $CaCO_3$ 、 $CaMg(CO_3)_2$ 、 $Na_6Mg_2Cl_2(CO_3)_4$ が層状に析出していることが分かる。これらの塩が反応器の内壁上に順に析出したとは考え難いことから、ランダムに析出した後、結晶化する過程で層を形成したと考えられている。以上のように、スケールの生成挙動は概ね把握されているが、液化反応条件、特に液化溶剤の種類によってスケール生成量が変化する理由などは、完全には解明されていない。

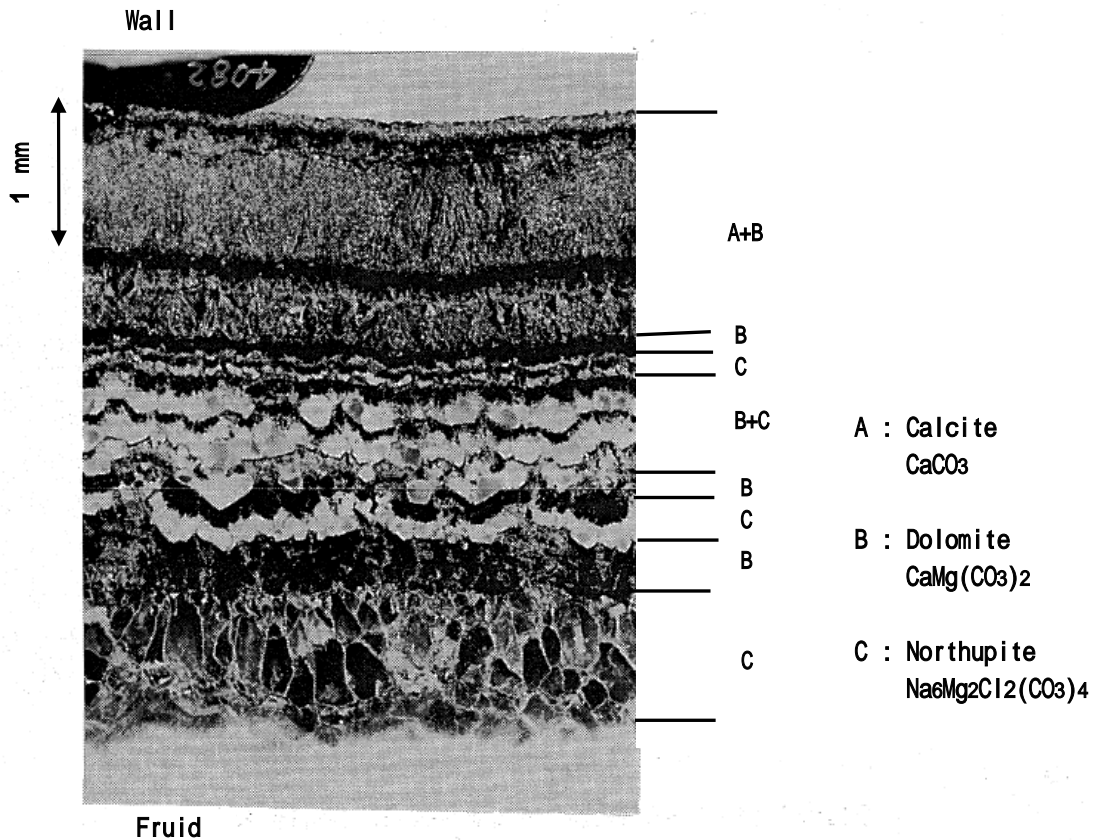


図 1.4-8 BCL プロセスで認められたスケールの一例（反応器スケール）[35]

これらのスケール生成を抑制するためには、褐炭からスケールの原因物質を除去することが有効である。具体的には、Na、Cl、Ca、Mg などの水溶性を有する元素（イオン）を抽出除去する方法や、炭酸塩の原因物質であるカルボキシル基を熱分解除去する方法が有効と考えられる[5,39-41]。ただし、これらの方法を導入する際には、スケール原因物質の除去効率はもちろんのこと、液化反応への影響を十分に考慮する必要がある。

油中脱水による液化スラリー粘度の増加

BCL プロセスのさらなる生産性向上を図る際に、液化工程に供給する褐炭・溶剤スラリー（液化スラリー）の褐炭濃度を高めることが、反応器効率向上の観点から望まれている。スラリー中の褐炭濃度を高めると、スラリー粘度が高まるため、ポンプ輸送が可能なスラリー粘度の範囲内で褐炭濃度が設定される。液化スラリー中の褐炭濃度と、スラリー粘度の関係を図 1.4-9 に示す[42]。いずれの褐炭・溶剤スラリーの場合も、褐炭濃度が高くなる（S/C

値が小さくなる)に従ってスラリー粘度が高くなり、また、油中脱水前の生褐炭・溶剤スラリー (Slurry of raw coal) に比べて、その油中脱水後のスラリー (Slurry of coal dewatered in solvent) は、著しく高い粘度を示す。この粘度増加は、油中脱水過程で生褐炭中の約 60 wt%の水分が除去される際に、水分に替わってスラリー化溶剤が褐炭細孔に浸透し、スラリー流動に寄与する液相の溶剂量が減少するためと考えられている[42]。また、BCL プロセスでは、ボトム循環法[33]の採用によって、溶剤粘度がさらに増加する。したがって BCL プロセスでは、液化スラリーをポンプ輸送する際のスラリー粘度の制約から、S/C 値を 2.5 以上とすること、すなわち、28 wt% (daf coal 基準) 前後の褐炭濃度で液化スラリーが調製される。

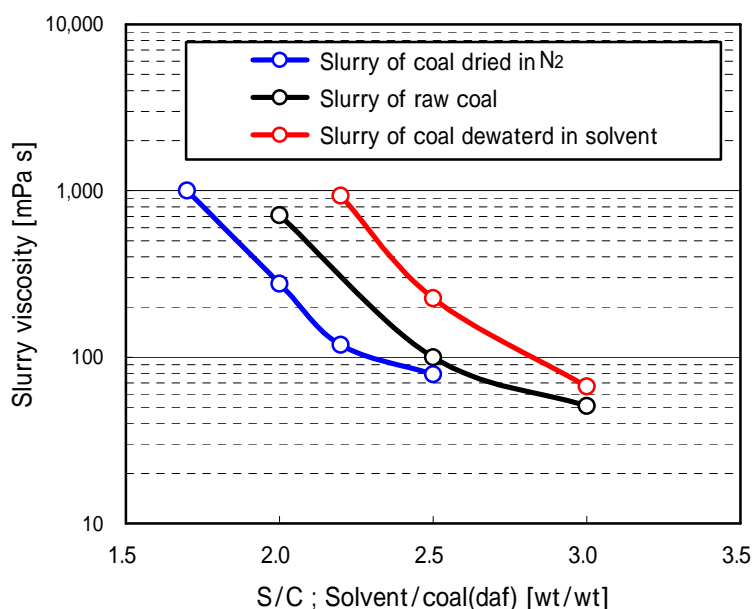


図 1.4-9 液化スラリーの褐炭濃度とスラリー粘度の関係[42]

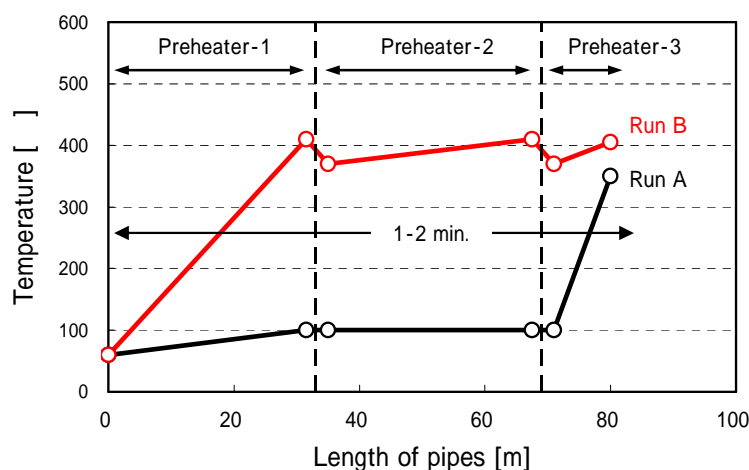
また、液化スラリー中の褐炭濃度は液化反応に大きく影響し、褐炭濃度が高いほど、高い液化収率が得られることが知られている[42]。その理由は、スラリー中の褐炭濃度を高めると、褐炭と触媒および水素の接触頻度が高まるからである。しかし、油中脱水過程でのスラリー粘度の上昇が制約となって、現状では褐炭濃度を 28 wt%以上に高めることができない。

したがって、何らかの手段で油中脱水後スラリーの粘度を下げ、液化スラリーの褐炭濃度を高めることができれば、液化反応器の空時収率(単位時間・単位反応器容積あたりの収率)および石炭基準での液化収率を高めることができ、液化油の生産性を大きく高められることになる。

予熱過程の反応制御

BCL プロセスの生産性を向上させるために、さらなる制御が望まれる現象として、予熱過程において褐炭の液化反応性が低下する現象が挙げられる。BCL プロセスの約 400 までの予熱過程において、その加熱パターンを変えた場合の収率を図 1.4-10 に示す。400 での滞留時間を 1~2 min 長くすると、400 での滞留時間なしの場合に比べて、液化収率(Dist.= Naph. + Solv.) が大きく低下することが報告されている[32]。

上記挙動の理由は、約 400 での 2 min 以下の加熱（図中の加熱パターン Run B）によって、好ましくない縮重合反応が起こり、褐炭の液化反応性が低下したためと推定されている。この結果は、水素供与が十分に進まない低温域（約 400 ）での加熱が、数分の短時間であっても、褐炭の液化反応性に大きな悪影響を及ぼすことを示している。これらの実験結果に基づいて、予熱器長さ 約 500 m（推定滞留時間 2~3 分）のパイロットプラント一次水添工程で得られた液化油収率（48 wt% on daf coal）は、予熱条件の最適化によって、さらに高めうると考えられている。以上のように、褐炭の液化反応性は予熱過程の条件設定によって大きく変化し、その制御は極めて重要と考えられる。



Liquefaction yield [wt% on coal, daf]

Run	CLB (> 420)	Solv. (180-420)	Naph. (< 180)	Dist. (< 420)	H ₂ O	C ₁ -C ₄	H ₂
A	48.9	17.4	8.2	25.6	7.8	7.7	14.4
B	48.0	7.7	11.0	18.7	11.1	8.2	18.5

図 1.4-10 予熱過程の昇温パターンと液化収率の関係[32]

1.5 スケール抑制に関わる前処理技術（低温加熱処理）

前項に示した課題の中で、スケールの抑制はプラントの安定運転に関わる課題であり、その改善はプロセス実現のために必須の課題と考えられる。本研究では、褐炭液化プロセスのスケール抑制策として、スケール原因物質を除去するための脱金属、脱炭酸処理に取り組み、具体的には 400 以下の低温での水熱処理、油中加熱処理の効果を調べた。これらの前処理は、前項に記したように、褐炭の初期熱分解過程での熱処理であり、後段の液化反応に大きな影響を及ぼすことが予想される。

これらの石炭低温加熱処理に関連する技術として、既往の石炭可溶化技術と、褐炭の水熱処理技術について以下に整理した。石炭可溶化技術は、水素、触媒を用いずに約 400 以下の溶剤中で石炭を加熱し、石炭の可溶化（液状化）を図る技術である。また、水熱処理技術を液化プロセスに導入する場合には、水熱処理後の水スラリーを液化溶剤スラリーに変換することが必要となるため、その変換法として油添造粒法も併せて整理した。

1.5.1 石炭の可溶化

石炭を液化溶剤中で加熱した際に、石炭が溶剤に可溶化し、軽質油に至る過程の主な反応は、石炭の熱分解と、その分解生成物への液化溶媒による（あるいは液化溶剤を介しての）水素供与（安定化）である。各々の機構を以下に整理する。

1.5.1-1 石炭の熱分解機構

石炭単味の熱分解機構は、概念的には図 1.5-1 のように理解されており、低温側から順に以下の ~ のように進行すると考えられている [43]。

ファンデルワールス結合，水素結合の開裂
巨大網目構造に取り込まれていた“ゲスト分子”の拡散・揮発
カルボキシル基やフェノール性 OH の分解および CO₂、H₂O の生成と、
それに伴う低温での架橋形成（低ランク炭で支配的）
共有結合の切断およびラジカルフラグメントへの分解
水素移行による生成ラジカルフラグメントの安定化
水素移行によって安定化した低分子量成分の拡散・揮発
ラジカルフラグメントの再架橋形成による巨大分子化

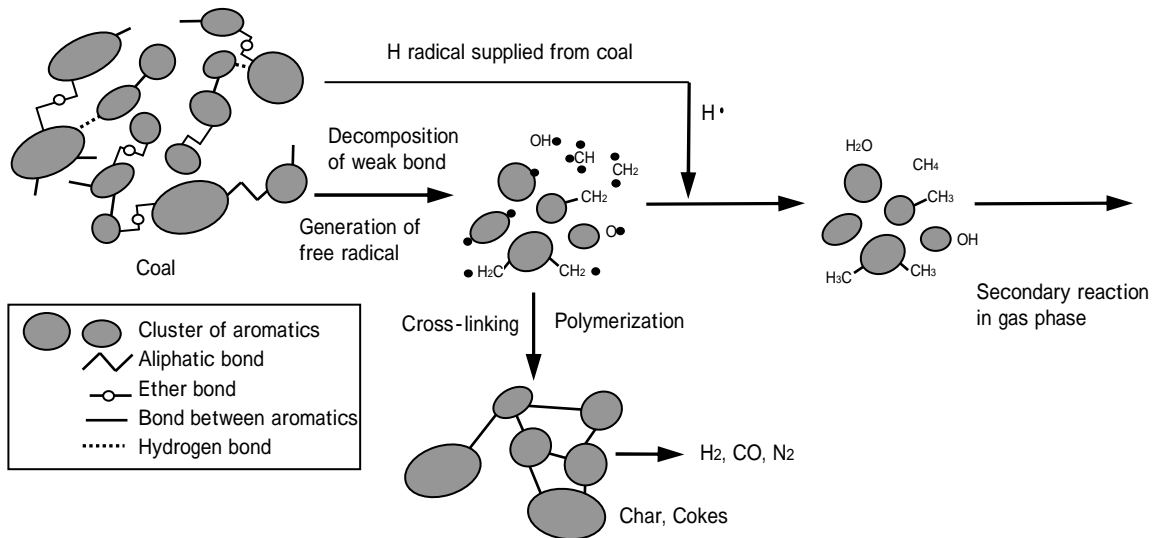


図 1.5-1 石炭単味熱分解の概念的スキーム（瀝青炭）[43]

ビクトリア褐炭の熱分解挙動を図 1.5-2 に示す[44]。約 200 から褐炭の重量減少が始まり（H₂O 生成）カルボキシル基類の熱分解に伴う CO、CO₂ の生成は約 200 以上から、共有結合の熱分解に伴うメタン等の生成は約 300 から認められる。ビクトリア褐炭から高い液化油収率を得るためには、これらの低温域における重縮合反応を抑制することが必要と考えられる。

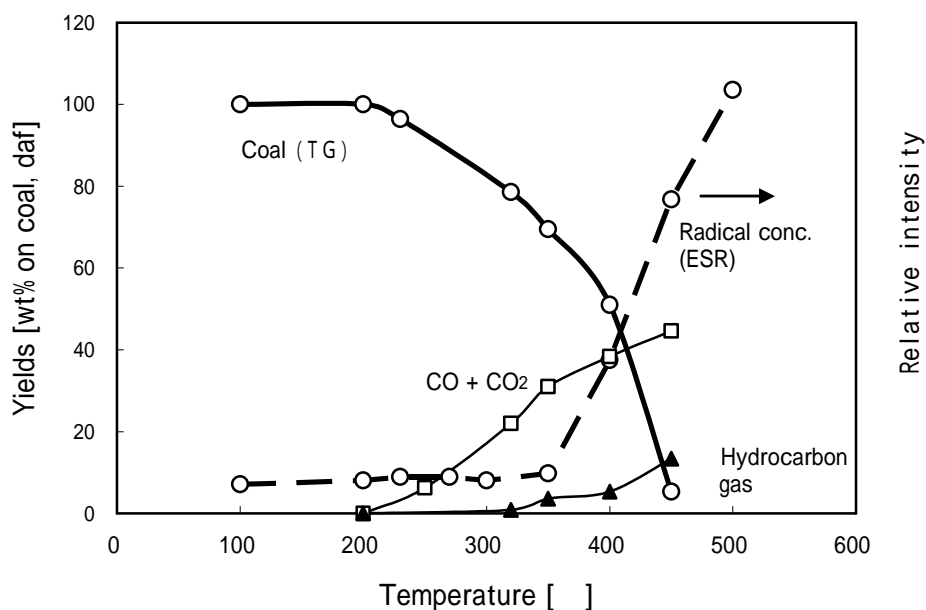


図 1.5-2 ビクトリア褐炭の熱分解挙動[44]

1.5.1-2 石炭の可溶化機構

石炭の可溶化反応は、用いる溶剤種によって大きく変化する。液化反応に用いる溶剤は、液化プロセス自生の溶剤であり、プロセス内で循環使用され、その組成は多くの成分を含む混合物である。

BCL プロセスの液化循環溶剤の分析例を表 1.5-1 に示す[45]。溶剤組成は液化条件や蒸留条件によって変化するが、BCL プロセスの液化循環溶剤（沸点 180-420 ）の場合は、2~4 環の芳香族類が主成分であり、次いでフラン類やフェノール類などの含酸素芳香族類を多く含んでいる。また、部分水素化された芳香族（hydroaromatics）も含んでおり、一次水添系循環溶剤（PR-S）は約 5%、さらに水素化された二次水添系循環溶剤（HD-S）は約 30%の部分水素化芳香族を含んでいる。これらの部分水素化芳香族が液化溶剤の水素供与性成分であり、2 環の tetralin 類から 4 環の pyrene 類等の存在が認められている。何れの溶剤の場合も、部分水素化芳香族の量的主成分は 2 環および 3 環類である。

表 1.5-1 BCL プロセスの液化循環溶剤に含まれる水素供与性成分（GC area%）[45]

Compounds	Solvent		Compounds	Solvent	
	PR-S	HD-S		PR-S	HD-S
aromatics	57.1	36.8	alkanes	3.14	1.24
C5-C6 benzens	0.86	0.26	nC10 - C30	2.30	0.92
biphenyl	1.50	2.79	C1 decalins	0.40	0.00
C1-C2 biphenyl	4.43	2.86	perhydro-phenanthrenes	0.44	0.32
indan	0.37	0.00			
C1-C2 indans	0.92	0.68	oxygen containing compounds		
naphthalene	4.39	1.23		11.4	9.6
C1 naphthalene	7.95	5.49	phenol	0.52	0.07
C2 naphthalene	4.60	2.77	cresols	1.24	0.35
>C3 naphthalene	1.07	2.95	C2-C3 phenols	1.97	1.39
acenaphthenes	2.12	0.91	dibenzofuran	4.71	5.83
fluorene	3.87	5.27	C1 dibenzofurans	2.62	1.77
C1-C2 fluorenes	4.14	3.00	xanthene	0.33	0.20
phenanthrene	11.80	4.37			
anthracene	0.39	0.36	nitrogen containing compounds		
C1 phenanthrene	3.66	1.02		1.33	1.26
C1 anthracene	0.56	0.18	quinoline	0.42	0.22
fluoranthene	2.23	0.52	C1 quinolines	0.18	0.31
pyrene	1.58	1.25	C1 indols	0.08	0.04
C1 pyrenes	0.16	0.06	carbazol	0.65	0.69
chrysene etc.	0.53	0.87			
hydroaromatics	5.2	31.0	sulfur containing compounds		
hydroaromatics of following compounds				1.06	0.25
biphenyl	0.46	1.43	dibenzo thiophene	1.06	0.25
naphthalene (tetralin)	0.80	3.79			
C1-C2 naphthalenes	1.75	7.66			
acenaphthenes	0.36	5.01			
phenanthrenes	0.73	7.92			
anthracenes	0.21	0.14			
fluoranthenes	0.31	2.81			
pyrenes	0.61	2.21			

溶剤を用いた石炭可溶化過程では、前記の石炭単味の熱分解反応に、溶剤による以下の低分子化促進効果が加わる。

前記()弱い結合の開裂促進と、(,)架橋反応の抑制に寄与する石炭膨潤効果

前記()ラジカル安定化における、溶剤水素による熱分解フラグメントの安定化

同()における溶剤水素を用いない熱分解フラグメント安定化(水素シャトリング)

上記 ~ の効果を次項に整理する。

溶剤による石炭中の弱い結合の開裂(石炭膨潤効果)

石炭、特に含酸素官能基を多く含む褐炭では、水素結合等を介した石炭分子の凝集構造が重要な役割を果たしていると考えられている[47]。石炭に溶剤を加えると、図 1.5-3 のように水素結合等が溶剤によって開裂し、その結果、石炭が膨潤し、石炭の熱分解特性が大きく変化する[14-16]。例えば、モーウェル炭に、水素供与性を持たないと考えられるフェノールを 0.67 kg/kg-coal 含浸させて 764 で熱分解すると、タール収率が原炭に比べて 2 倍以上に増加し、架橋形成時に生成する H₂O の収率が約 2/3 に減少することが報告されている[14]。この結果は、石炭熱分解において液状生成物の収率向上を図る上で、石炭中の水素結合を開裂し、架橋形成反応を抑制することが極めて重要であることを示している。液化溶剤に含まれるフェノール類は、含有量としては少ないが(表 1.5-1)、褐炭の水素結合開放と架橋反応抑制に寄与している可能性が考えられる。

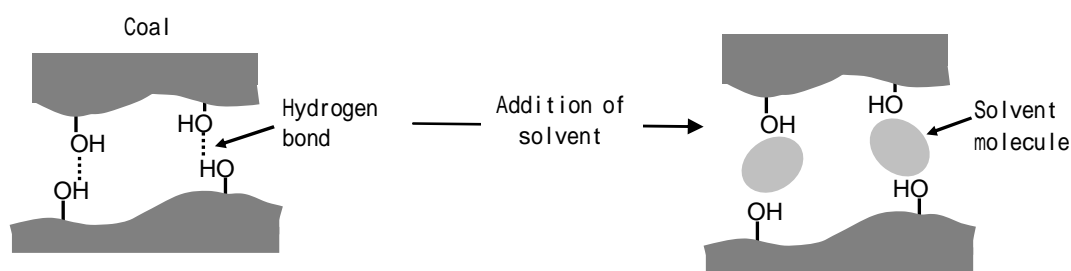


図 1.5-3 溶剤による石炭の水素結合開裂(膨潤)のイメージ[14]

溶剤水素による熱分解ラジカルの安定化

液化溶剤に含まれる水素供与性成分の作用は、多くの研究者によって詳細に調べられている[12, 47-56]。水素供与性成分の作用は、図 1.4-2 に示したように、熱分解によって生成したラジカルフラグメントに水素を与え、低分子として安定化し、重縮合反応を抑制するこ

とである。水素供与性溶剤による水素供与、安定化における(1)溶剤種、(2)処理条件(温度, 時間)の影響を以下に整理する。

-1 水素供与性溶剤種の影響

液化循環溶剤の代表的な水素供与性成分は2~4環の部分水素化芳香族であり、その水素供与性について以下に記す。図1.5-4は溶剤中で褐炭(Yal lourn 炭)を350 で加熱した際の溶剤水素の消費挙動を示しており、3環の部分水素化芳香族である dihydro anthracene は、2環の部分水素化芳香族である tetralin よりも、遥かに短時間に消費されることが報告されている[53]。また、図1.5-5に示すように、450 の溶剤中での褐炭(Morwell 炭)可溶化反応において、4環の部分水素化芳香族である tetrahydro fluoranthene (4HFL)を用いると、3環の octahydro anthracene (8HAn)を用いた場合よりも、高い油分収率が得られることが報告されている[50]。

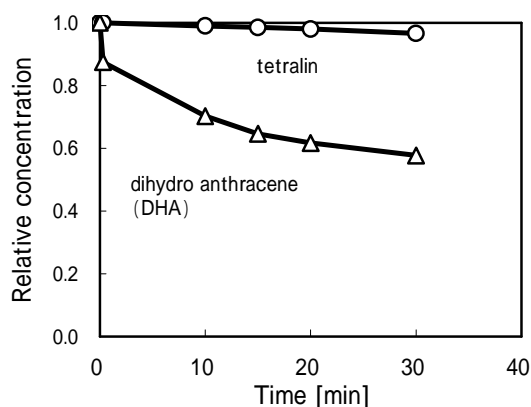


図 1.5-4 褐炭可溶化における溶剤消費挙動 (Yal lourn 炭, 350 , 無触媒)[53]

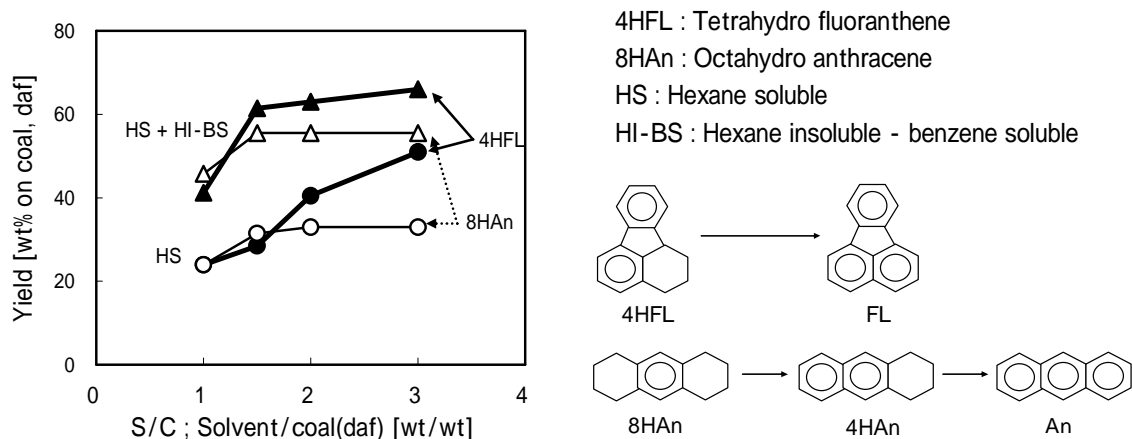
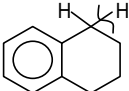

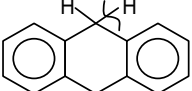
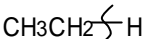


図 1.5-5 褐炭可溶化における溶剤種の影響 (Morwell 炭, 450 , 無触媒) [50]

以上の溶剤種による水素供与性の差異は、表 1.5-2 に示す C-H 結合の解離エネルギーの差に基づいている [55]。すなわち、部分水素化芳香族（ナフテン環）の C-H 結合は、脂肪族や芳香族の C-H 結合よりも結合解離エネルギーが小さく、さらに縮合環数が多いほど解離エネルギーが小さくなる。この理由は、H を引き抜かれた後に生じるラジカルが、縮合環数が多いほど非局在化でき、安定なためである。以上のように、部分水素化芳香族の縮合環数が多いほど、高い水素供与性が得られることが知られている。

表 1.5-2 C-H 結合の結合解離エネルギー [55]

Compound	Bond dissociation energy	Compound	Bond dissociation energy
	340 kJ/mol		430 kJ/mol
	300 kJ/mol		410 kJ/mol

-2 溶剤の水素供与における温度，時間の影響

石炭可溶化過程の水素供与における処理条件（温度，時間）の影響について以下に記す。水素供与性化合物である dihydro anthracene (DHA) と水素供与性の低い 1-methynaphthalene (1-MN) 中で、褐炭 (Yal lourn 炭) を昇温した際のラジカル濃度 (高温 ESR 測定結果) の変化を図 1.5-6 に示す [57]。200 以上の温度ではラジカル濃度に差異が認められ、300 における DHA 中でのラジカル濃度は明らかに低くなっている。

この結果は、褐炭の熱分解が 200 程度から始まり、それに伴って生成する熱分解ラジカルを、DHA の供与性水素が安定化していることを示している。また、石炭の一次熱分解反応が数ミリ～数十ミリ秒で完結すると言われていたことから [13-16]、水素供与性化合物による水素供与も、同レベルの速度で瞬時に進行していると考えられる。

以上のように、褐炭の熱分解反応は 200 程度の低温から始まるが、適切な水素供与性化合物を用いれば、生成ラジカルを安定化することができ、また、この安定化反応は瞬時に進むので、長時間の処理は不要と考えられる。

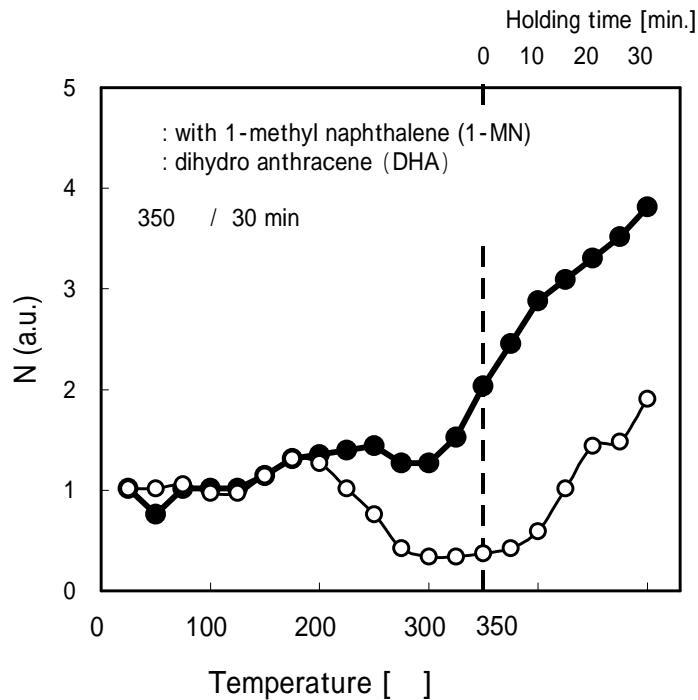


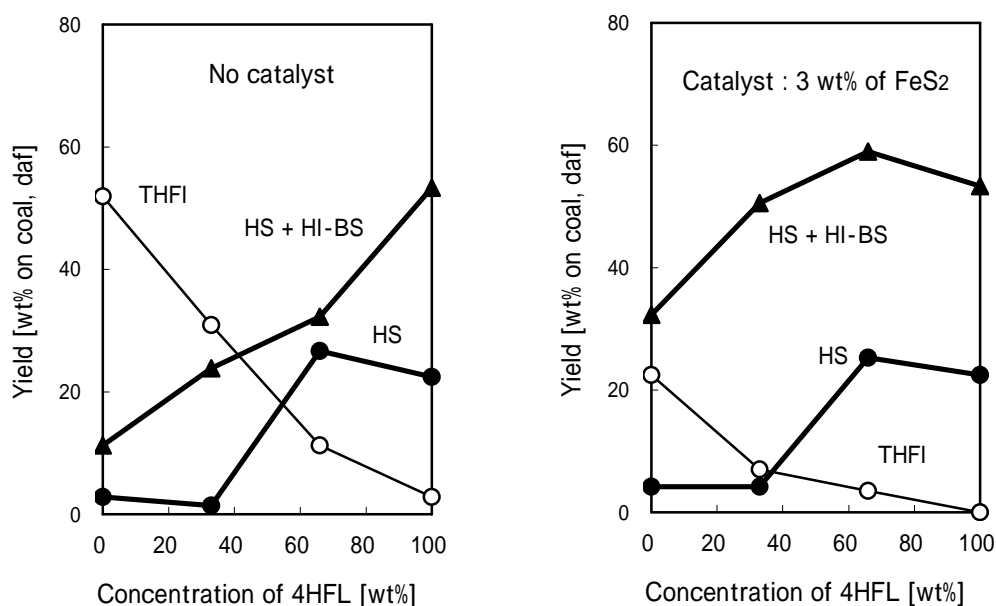
図 1.5-6 溶剤中で褐炭を加熱した際のラジカル濃度の変化[57]

水素シャトリングによる熱分解ラジカルの安定化

熱分解ラジカルへの水素供与において、部分水素化芳香族からの直接的な水素供与の他に、水素供与性を持たない芳香族化合物による水素シャトリングの重要性も指摘されている。水素供与性の3環の4HFL (4H-fluoranthene) と水素供与性を持たない4環のpyrene (Py) の比率を変えた混合溶剤における、Morwell 炭の液化収率を図 1.5-7 に示す[50]。

触媒存在下および無触媒の何れの場合も、4HFL 濃度 75%の条件で最大の HS 収率が得られており、4HFL 100%では HS 収率の低下が認められている。この結果は、4HFL から余剰に放出された水素を Py が捕捉し、水素化された Py から石炭へ水素供与が行なわれたため (Py による水素シャトリング) であり、その寄与が大きいことを示している。

言い換えれば、効率的な石炭可溶化・水素供与を進めるためには、単に水素供与性化合物の濃度を高めるだけでなく、水素シャトリング能を有する成分 (水素化されていない多環芳香族) を適度に含むことが重要であり、両者の相乗作用によって高い可溶化率が得られると考えられている。



HS : Hexane soluble, HI-BS : Hexane insoluble - benzene soluble, THFI : Tetrahydro furan insoluble

図 1.5-7 褐炭液化における溶剤組成の影響 (左 触媒なし、右 触媒あり) [50]
(400 °C, 20min., H₂ 10 MPa, 4HFL(4H fluoranthene) / Py(pyrene)混合溶媒, S/C=1.5)

この水素シャトリング効果は、H含有量の低い多環縮合環からなる液化蒸留残渣にも認められており、BCLプロセスのCLB[33]のようなボトム留分(沸点420 °C以上)を循環利用する理由の一つとなっている。

1.5.2 褐炭の水熱処理

褐炭の水熱処理は、主に効率的な脱水技術の一つとして、長年に渡って研究が続けられており、1920年代に開発されたフライスナープロセス[58]以降、数多くのプロセスが開発されている[39-41]。例えば、脱水のみを目的としたフライスナープロセス等の他、脱水に加えて約430 °Cでの改質処理も行うK-Fuelプロセス[59]なども含めると、非常に多くのプロセスが開発されてきた。これらの水熱処理技術の中で、本項では、褐炭液化のスケール抑制策に関連する技術として、ビクトリア褐炭の脱金属に着目して行われた研究結果について整理する。

1.5.2-1 HTD 法

褐炭の脱水技術として、水の飽和蒸気圧以上の圧力において、200-350 °C の水（液相）の中で褐炭を加熱する HTD 法（Hydrothermal dewatering あるいは Hydrothermal drying）が開発された[60]。HTD 法は、水の蒸発潜熱を損失しない非蒸発の脱水法のため、熱効率の高い褐炭脱水方法とされている。HTD 法の研究では、脱水の他に、発電用燃料として用いる際のトラブル原因となる灰分の除去も検討された。

HTD 法の一例として、ビクトリア褐炭を対象に SECV（ビクトリア州電力公社）が検討した HTD プロセスを図 1.5-8 に示す[60]。62 wt%の水分を含む褐炭は、粉碎の後、その乾燥炭重量とほぼ同重量の水を加えて、含水率 75 wt%の水スラリーとし、水が蒸発しない加圧条件において約 300 °C に加熱される。冷却および降圧の後、余剰の水を遠心分離で除去することによって改質炭が得られる。水熱処理の過程で、含水率が低下するとともに、含酸素官能基が熱分解除去されるため、得られる改質炭(含水)は、元の褐炭よりも高い発熱量を有する。

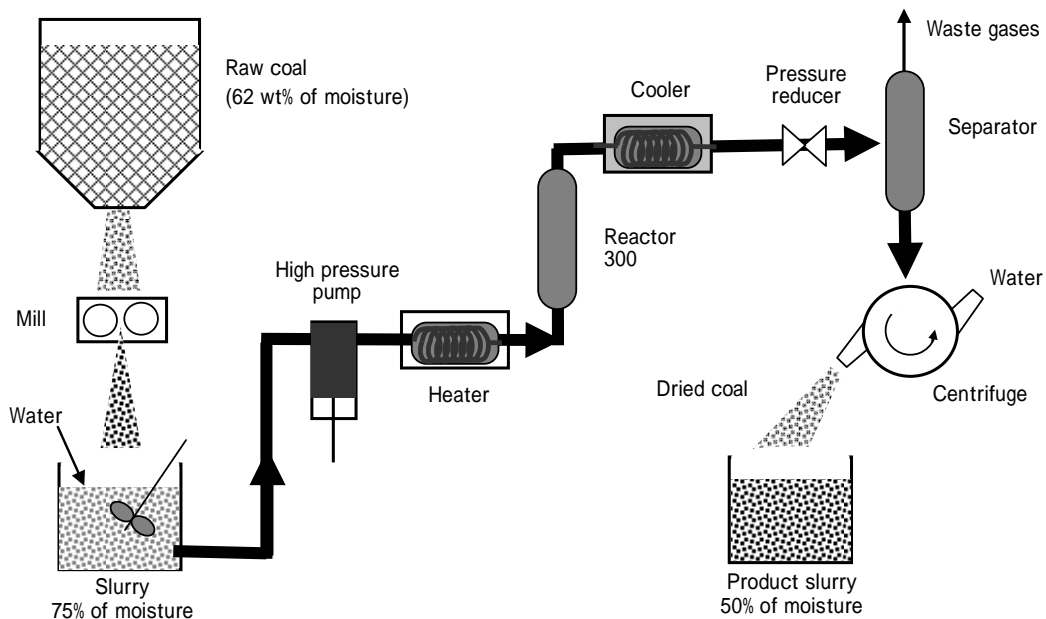


図 1.5-8 SECV の HTD プロセスの構成 [60]

水熱処理による物理的、化学的变化の例として、含水率および含酸素官能基量の変化を図 1.5-9、-10 に示す[61]。水熱処理温度を 150 °C 以上に高めると、含水率の低下が認められる。この挙動は、処理温度の上昇に伴って褐炭が収縮し、細孔内の水が液相のまま押し出されるためである。また、水熱処理温度を 200 °C 以上に高めると、含酸素官能基の濃度が低下し、

カルボキシル基、次いでカルボキシレートの分解が進み、褐炭の親水性が低下する。以上のように、水熱処理によって褐炭の細孔が収縮し、疎水性が高まることによって、水熱処理後の保水量（図 1.5-9 の Moisture holding capacity）が低下し[61]、褐炭の総発熱量および乾燥炭基準での発熱量が増加する。

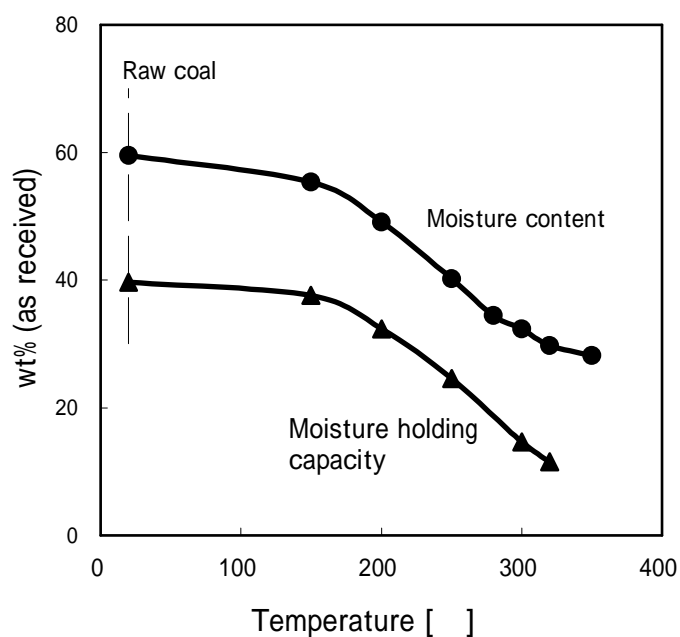


図 1.5-9 HTD 温度と含水率の関係[61]

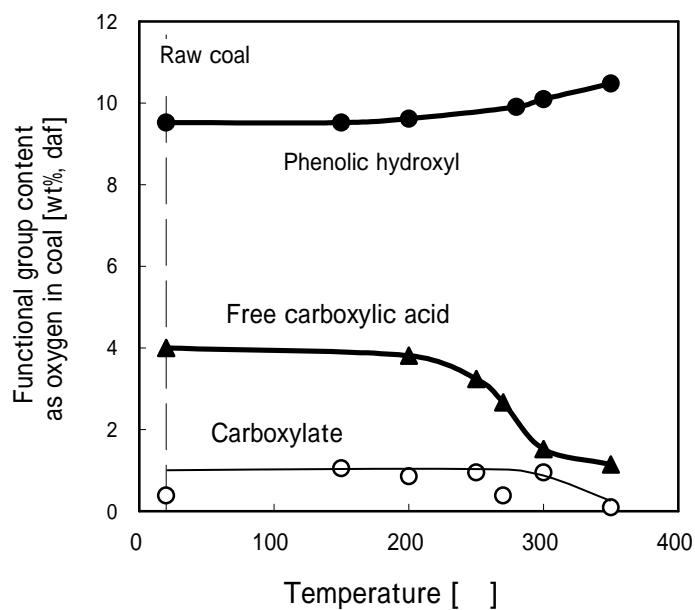


図 1.5-10 HTD 温度と含酸素官能基量の関係[61]

HTD 法の副次的な効果として、褐炭中の金属成分および塩素の濃度が低下することも知られている[39-41]。褐炭を発電用燃料として燃焼する際に、Na 等のアルカリ金属は高温腐食を、Ca 等のアルカリ土類金属はスケール析出、ファウリング等の問題を引き起こすため、少ないほど好ましい[62]。HTD によって Na の 60-80 wt%は除去可能であるが、Ca や Mg は除去が困難であることが知られている[39]。この理由として、Ca や Mg はカルボキシレートとして存在しており、図 1.5-10 に示すように、カルボキシレートの分解温度が高いことが理由と考えられている。また、脱水率に加えて Ca、Mg の除去率を高めるために処理温度を高めると、表 1.5-3 に示すように排水性状が著しく悪化することも知られている。水熱処理で排出される排水は高濃度のフェノール類を含み、その処理コストは水熱処理プロセスの実用化において障害となっている[63]。したがって、より温和な条件での水熱処理が指向されている。

表 1.5-3 Loy Yang 炭の水熱処理排水の TOC 濃度 [63]

Treatment	HTD (Batch)	HTD (Pilot plant)	HTD (Batch)	MTE
Temperature [°C]	250	300	350	120 - 200
TOC [g/L]	0.3	1.3	7	0.08 - 0.4

1.5.2-2 MTE 法

褐炭の含水率や Ca、Mg 濃度を低減するために、HTD の処理温度を高めると、表 1.5-3 に示したように排水性状が悪化し、その処理コストの増大を招く。したがって、より低温の操作で脱水率を高めるための方法として、MTE 法 (Mechanical Thermal Expression) が考案された [40,41]。MTE 法の概念図を図 1.5-11 に示す。MTE 法は、褐炭に水を加えて、150-220 の低温で水熱処理を行いつつ、2-12 MPa に加圧して褐炭中の水を機械的に搾り出す方法である。

含水率の異なる石炭に対して MTE 法を適用した際の脱水率を図 1.5-12 に示す。含水率の高い石炭ほど、高い脱水率が得られ、Loy Yang 炭に対しては 200 °C で 60%以上の脱水率 (含水率 約 30 %) を得ることができ、この脱水率は 300 °C の HTD 処理 (含水率 約 30 %, 図 1.5-9) に相当する。

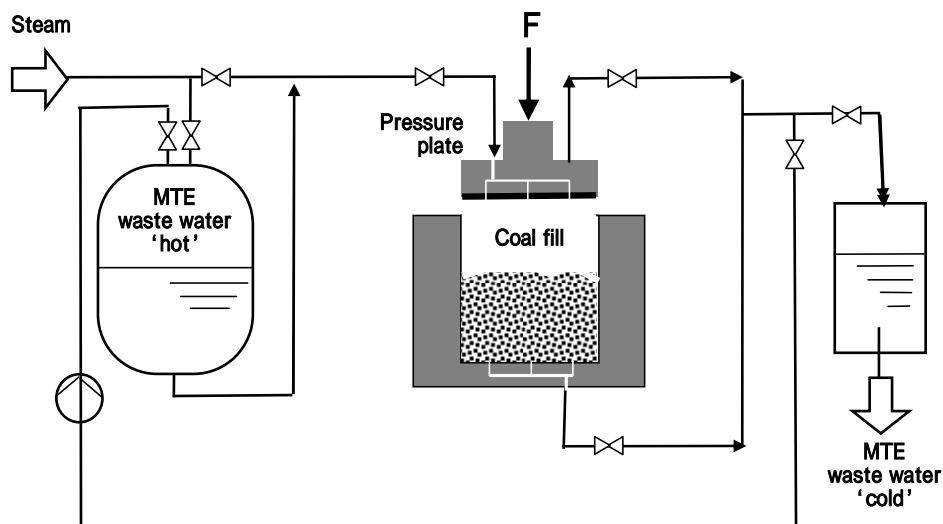


図 1.5-11 MTE 法の基本フロー[40]

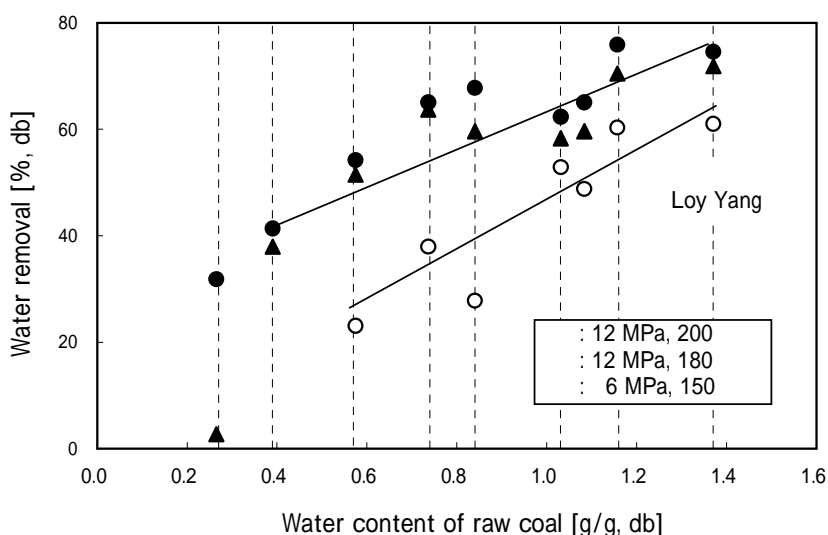


図 1.5-12 生炭の含水率と、MTE 法による脱水率の関係[41]

MTE 法による Loy Yang 炭の無機物質の除去挙動を図 1.5-13 に示す。MTE による脱水率が高まるに従って、Na、Ca、Mg、Cl の除去率が高まっている。また、Na や Cl は脱水率に相当する 60% 以上の除去率が得られるのに対して、Ca、Mg の除去率は 20% 以下に留まっている。MTE (200) と HTD (320) における無機元素の除去率を表 1.5-4 に示す [39,41]。何れの方法でも Na、Cl は高い除去率が得られるが、Ca、Mg の除去率は低く留まっている。しかし、320 処理の HTD の方が、低除去率ながらも MTE よりも高い Ca、Mg 除去率が得られている。

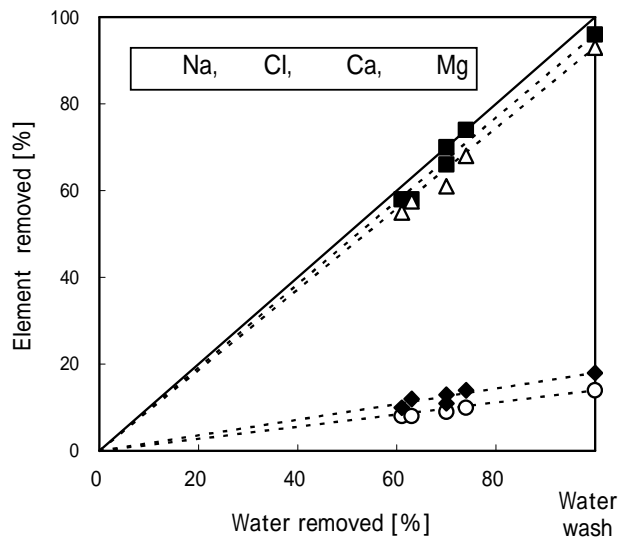


表 1.5-4 MTE とHTD における無機物の除去率[39,41]
(Loy Yang 炭、いずれも水洗処理後)

	Na	Cl	Ca	Mg
MTE (200)	95	92	12	7
HTD (320)	91	82	33	22

図 1.5-13 MTE の脱水率と無機物質除去率の関係[41]

以上の知見から、水熱処理における無機元素の除去挙動は、以下のように考えられる。Na、Cl は、褐炭の水分中に溶解して存在しているため、その水分を液相で除去すれば、200 程度の MTE でも除去することができる。一方、Ca、Mg は、褐炭のカルボキシレートとして存在しているため、脱水のみの MTE では除去できないが、300 以上に加熱すると、カルボキシレートの分解が始まり(図 1.5-10) それに応じた量の Ca、Mg が水溶化し、除去可能となる。しかし、300 程度の加熱では、大半のカルボキシレートが分解せずに残留するため、Ca、Mg の除去率も低く留まる。

以上のことから、褐炭液化プロセスの前処理として水熱処理を適用し、スケール原因物質である Ca、Mg を除去するためには、350 程度の高温が必要と考えられ、その場合、排水性状への影響を考慮する必要があると考えられる。

1.5.3 油添造粒法

石炭直接液化プロセスは、前述のように石炭を液化溶剤でスラリー化し、その水素供与能等を用いて石炭を水添し、油分を得るプロセスである。したがって、水熱処理で得られる水スラリーを液化反応に供するためには、溶剤スラリーに変換することが必要である。水スラリーからの効率的な褐炭回収方法として、油添造粒法が考えられる。

油添造粒法は、石炭の脱灰を目的として開発された方法であり[64,65]、粉碎した石炭の水スラリーに、石炭との親和性が高い油を添加して、有機物である石炭と油を凝集させ、同時に親水性の高い灰分を除去する選択凝集法である。

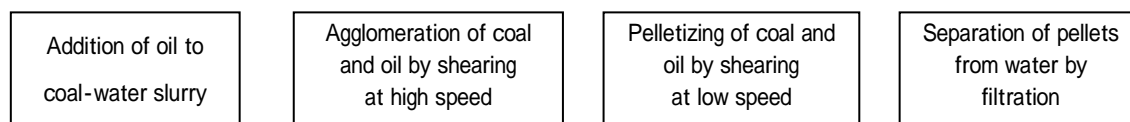


図 1.5-14 油添造粒法の基本フロー

主な油添造粒プロセスの概要を以下に記す。いずれのプロセスも、図 1.5-14 の基本フローに沿った凝集・造粒・水分離の操作から成っている。1920 年代に米国で実用化された Trent 法[66]は、石炭 (<149 μm)・水スラリーに、乾燥炭あたり 30 wt%の軽油を加え、攪拌混合によって 25 mm 以下の造粒物を得る方法である。本法における水への軽油の損失は 1 wt%程度である。Convertol [67]法は、石炭 / 水スラリーに灯油を加え、相転換 mill (Phase inversion mill) と呼ぶ高せん断力混合機を用いることによって、灯油使用量を乾燥炭あたり 10 wt% 以下に低減した方法である。本法は 1950 年代に西独で考案された後、U.S. Steel 社で採用され、コークス原料炭の製造に用いられた。NRCC 法[68]は、高速せん断と低速攪拌の 2 段造粒法であり、安価な重油を用いて低含水率の緻密な球状造粒物を得る方法である。本法は National Research Council of Canada で 1960 年代から約 20 年間研究された。SPS 法 (Shell Pelletizing Separator) [69]は、多数の攪拌翼と細長い円筒容器を用いてペレットを製造する方法で、9-15%の重油添加によって 85-95%の灰分除去率が得られる。1968 年から Shell 石油によって開発が進められ、三井鉱山等でも研究された。Oilfloc 法[70]は、1980 年代に西独で開発された方法であり、8-10%の灯油あるいは軽油を用い、高速せん断混合機によって石炭を選択凝集させ、遠心分離機で脱水・分離する方法である。最後に、Otisca-T 法[71]は、1980 年代に米国で開発された方法であり、ペンタンあるいはブタンのような低沸点の溶剤を用い、高速せん断ミキサーによって選択造粒し、造粒物をふるい分離した後、造粒物を約 50 ℃ に加熱して、造粒油を蒸発回収する方法である。

これらの油添造粒法に共通する要点は、対象石炭と親和性の高い溶剤を選択すること、石炭と溶剤の凝集を促進するために高速でせん断すること、取り扱い容易な凝集物を得るために、凝集後に低速攪拌による造粒操作を行う 2 段法を採用すること、の 3 点である。

1.6 本論文の構成

本研究の目的は、BCL プロセスの長期安定運転の障害となるスケールの抑制策を確立することである。本論文の緒論（第1章）では、本研究の目的と、それを達成するための方法に関する既往の研究をまとめた。第2章以下は、スケール抑制のための液化前処理法として、水熱処理 (Hydro-thermal treatment : HTT) と油中加熱処理 (Thermal pretreatment in solvent : TPS) の2法を検討した (図 1.6-1)。一方で、これらの前処理は、褐炭の液化反応性を低下させる可能性も考えられるため、スケール抑制効果とともに液化反応への影響も併せて検討した。

第2章から第4章は、水熱処理に関する研究結果をまとめた。水熱処理法は、スケール原因物質である Na、Ca 等のイオン交換性金属の抽出除去や、炭酸塩スケールの原因物質であるカルボキシル基類を熱分解除去することができ [39-41]、大きなスケール抑制効果が期待される方法である。

第2章では、水熱処理が液化原料 (水熱処理炭、水熱処理炭・溶剤スラリー) の性状に与える影響を調べた。まず、褐炭の水熱処理反応と、それによる褐炭性状の変化を調べ、特に、炭酸塩スケールの原因物質であるカルボキシル基類の挙動と処理条件の関係を調べた。また、水熱処理は褐炭の細孔を収縮させ、油中脱水過程における溶剤浸透量の低減が期待されるため、水熱処理が油中脱水後の褐炭・溶剤スラリーの粘度に与える影響を調べた。

第3章では、水熱処理によるスケール抑制効果を把握するために、処理量 0.1 ton / 日 (乾燥炭基準) の液化装置を用いて 200 h 以上の連続液化実験を行い、水熱処理炭のスケール生成挙動を無処理炭と比較した。また、水熱処理は縮重合反応によって液化反応性を低下させる可能性が考えられるため、水熱処理条件と液化反応性の関係を調べた。

第4章では、水熱処理で得られる石炭・水スラリーを、液化反応に供する石炭・溶剤スラリーに変換する方法として、油添造粒法 (Oil agglomeration : OA) の適用性を調べた。油添造粒法は、石炭と溶剤の親和性を利用して、石炭・水スラリーを石炭・溶剤スラリーに変換する方法である。本研究では、造粒溶剤として液化プロセス自生の循環溶剤を用い、目的とする油水置換の可否と、スケール原因物質の除去挙動を調べた。

一方、水熱処理の導入は、BCL プロセスに新たな工程を導入することが必要となるので、可能であれば、現行プロセスからの変更が少ない前処理方法が好ましい。そこで、プロセス変更が軽微な前処理方法として、第5章と第6章では油中加熱前処理を検討した。油中加熱処理は、現行の予熱工程の改良によって対応できる可能性が考えられ、カルボキシル基の熱

分解除去による炭酸塩スケールの抑制効果が期待される。

第5章では、油中加熱条件が褐炭の可溶化、液化反応性に与える影響を調べた。1.5.1 項に記したように、油中加熱前処理に用いる溶剤の性状や処理温度は、褐炭の液化反応に大きな影響を与える。また、BCL プロセスでは、2段液化法の特長を活用して、水添度の異なる溶剤を活用することも可能である。したがって、油中加熱における溶剤種と処理温度が、褐炭の液化反応性に与える影響を調べ、褐炭液化反応に適した油中加熱条件を検討した。

第6章では、0.1 ton / 日の連続液化装置を用いて、油中加熱処理炭の連続液化実験を行い、そのスケール生成挙動を調べた。また、油中加熱条件（溶剤種，温度）とスケール生成挙動の関係を調べ、スケールの生成機構を検討した。これらの結果から、BCL プロセスへの油中加熱処理の導入方法と、その最適条件を検討した。最後に、水熱処理および油中加熱処理の効果を比較し、褐炭直接液化プロセスの改良方法を検討した。

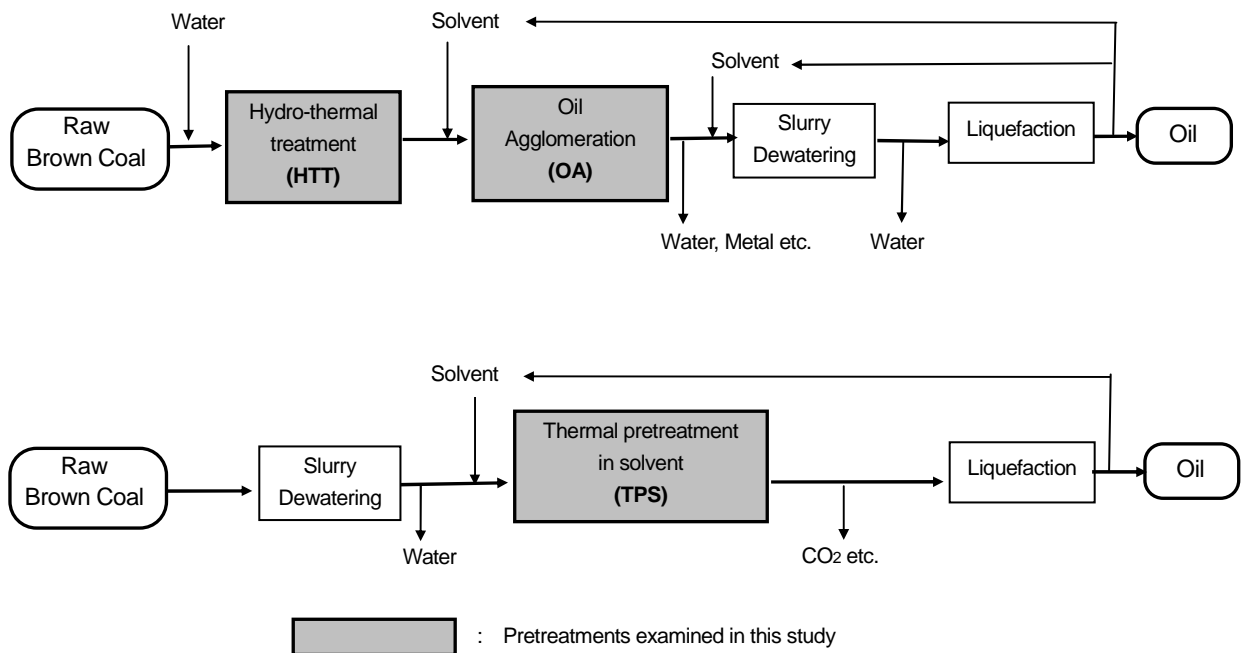


図 1.6-1 スケール対策前処理として水熱処理あるいは油中加熱処理を導入した褐炭直接液化プロセスの想定フロー

参考文献

- 1 British petroleum, *BP Energy Outlook 2030*, (2011).
- 2 OECD/IEA, *World Energy Outlook 2010*, (2010).
- 3 三浦孝一「貴重な石炭を大切に使う技術に期待する」*化学工学*, **75** (2011) 542-546.
- 4 持田勲, 荒牧寿弘, 尹聖昊「21世紀初期の今、何故再び石炭か？」*日本エネルギー学会誌*, **89** (2010) 927-933.
- 5 Allardice D.J., A.L. Chaffee, W.R. Jackson, M. Marshall, "Water in brown coal and its removal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*. Elsevier (2004) 85-125.
- 6 入江一友「日本における原子力発電の長期的方向」*日本エネルギー学会誌*, **90** (2011) 1003-1006.
- 7 大隈修「豪州褐炭液化(BCL)プロセス：高温降高压反応による輸送用液体燃料の合成」*高圧力の科学と技術*, **4** (1995) 148-156.
- 8 Li C.Z., "An introduction to the typical properties of Victorian brown coal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*. Elsevier (2004)1-10.
- 9 Hutterer, J., K. Michenfelder, W.Alexander, "Molecular structure of a brown coal," *Fuel* **66** (1987) 1164-1165.
- 10 Mitchell, T.O, Farcasiu. M, "Functional groups in coals" In : D.D. Whitehurst, Editor. *Coal liquefaction*. Academic press (1980) 13-19.
- 11 Schafer, H.N.S., "Determination of oxygen groups," In: R.A. Dulie, Editor. *The science of Victorian brown coal: Structure, properties and consequences for utilization*. Butterworth-Heinemann Ltd (1991) 323-341.
- 12 Mochida, I., R. Sakata, K. Sakanishi, Y. "Effect of deashing and low-temperature hydrogenation on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent/coal ratio," *Fuel* **68** (1989) 306-310.
- 13 Miura, K., K. Mae, K. Sakurada, K. Hashimoto, "Flash pyrolysis of coal following thermal pretreatment at low temperature," *Energy & Fuels*, **6** (1992) 16-21.
- 14 Miura, K., K. Mae, S. Asaoka, T. Yoshimura, K. Hashimoto, "A new coal flash pyrolysis method utilizing effective radical transfer from solvent to coal," *Energy & Fuels*,

- 5 (1991) 340-346.
- 15 Miura, K., K. Mae, T. Yoshimura, K. Masuda, K. Hashimoto, "Mechanism of radical transfer during the flash pyrolysis of solvent-swollen coal," *Energy & Fuels*, **5** (1991) 803-8.
- 16 Mae, K., N. Hoshika, K. Hashimoto, K. Miura, "A new coal flash pyrolysis method suppressing crosslinking through the swelling of coal by pyridine vapor," *Energy & Fuels*, **8** (1994) 868-873.
- 17 Okuma, O., K. Mae, S. Yanai, Y. Nakako, "Viscosity of brown coal-solvent slurry," *Fuel Processing Technology*, **22** (1989) 73-86.
- 18 Evans, D. G., "The brown-coal/water system: Part 4. Shrinkage on drying" *Fuel*, **52** (1973) 186-190.
- 19 Hayashi, J., C.Z.Li, "Physical structure and properties of Victorian brown coal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*. Elsevier (2004) 17-33.
- 20 Mulcahy, M.F.R., W.J. Morley, I.W. Smith, "Low temperature oxidation and self-heating of Victorian brown coal," In: R.A. Dulie, Editor. *The science of Victorian brown coal: Structure, properties and consequences for utilization*. Butterworth-Heinemann Ltd (1991) 436-443.
- 21 Brockway, D.J., R.S. Higgins, "Brown coal sampling, analysis and composition," In: Dulie R A, Editor. *The science of Victorian brown coal: Structure, properties and consequences for utilization*. Butterworth-Heinemann Ltd (1991) 252-264.
- 22 DOE/EIA の Web から引用
<http://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=p&s=rcl1&f=d>
- 23 McPherson, G.R., J.F.Weltzin, "Implications of peak oil for industrialized societies," *Bulletin of Science, Technology & Society*, **28** (2008) 187-191.
- 24 小野崎正樹, 若村修, 持田勲 「石炭液化」日本エネルギー学会誌, **91** (2012) 508-521.
- 25 Whitehurst, D.D., "Relationship between the composition of recycle solvents and coal-liquefaction behavior" In: *Coal liquefaction*. D.D. Whitehurst, T.O. Mitchell, M. Farcasiu. Editor. Academic press. (1980) 274-345.
- 26 Shui, H., C. Zhenyi, Cai C. Xu, "Recent Advances in Direct Coal Liquefaction," *Energies* **3** (2010) 155-170

- 27 平野勝巳, 鈴木喜夫, 三宅義輝, 高津淑人, 上田成, 小林 正俊 「150t/d 規模石炭液化パイロットプラントによる開発研究()」日本エネルギー学会誌, **78** (1999) 42-52.
- 28 Garnish, J.F., P.C.Madden, "Coal liquefaction: Slurry drying of coal in the EDS process," *Chemical Engineering Progress*, **80**(1984) 42-47.
- 29 重久卓夫, 大隈修, 大澤寿夫, 松村哲夫 「豪州褐炭液化(B C L) プロセスにおけるスラリー脱水パイロットプラントの運転」化学工学論文集, **21**(1995) 1-7.
- 30 Okuma, O., K.Sakanishi., "Liquefaction of Victorian brown coal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*. Elsevier (2004) 418-419.
- 31 Okuma, O., Y. Sugino, S. Yanai, H. Yoshimura, K. Saito, Y. Nakako, "Dewatering and liquefaction of Victorian brown coal in BCL process," *Proceeding of International conference on coal science*, Sydney (1985), 27-33.
- 32 大隈修, 進藤照浩, 安室元晴, 平野龍夫 「連続液化装置によるビクトリア褐炭の液化()」日本エネルギー学会誌, **77** (1998) 139-147.
- 33 Okuma, O., "Liquefaction process with bottom recycling for complete conversion of brown coal," *Fuel*, **79** (2000) 355-364.
- 34 Okuma, O., M. Yasumuro, T. Matsumura, "Effect of gas flow rate on brown coal liquefaction with a continuous reactor system," *Fuel*. **75**(1996)313-321.
- 35 大隈修, 矢内俊一, 安室元晴, 牧野英一郎 「褐炭液化反応時に生成するスケールと沈降物 - 豪州 50t/d パイロットプラント運転結果 - 」日本エネルギー学会誌, **78** (1999) 332-344.
- 36 岡田康生, 坂脇弘二, 井口憲二, 川端睦磨, 今田邦弘 「石炭液化反応における固体炭素質物質」日本エネルギー学会誌, **77** (1998) 410-422.
- 37 荒牧寿弘, 小野崎正樹, 高木勉, 鎌田三司, 上田成, 小林正俊, 持田勲 「150t/日石炭液化パイロットプラントにおける蓄積固形物に関する研究(I) 高温分離器中の堆積固形物 」日本エネルギー学会誌, **78** (1999) 929-942.
- 38 今井潤, 小山徹, 兼子隆雄, 蔭山陽一 「褐炭液化反応の研究(22) : 硫化過程での鉄触媒の形態変化と付着挙動」石炭科学会議発表論文集, (1994) 273-276.
- 39 Potas, T.A., R.E. Sears, D.J. Maas, G.G. Baker, W.G. Wilson., "Preparation of hydrothermally treated LRC/Water fuel slurries," *Chemical Engineering Communication* **44**(1986) 133-151.
- 40 Artanto, Y., A.L. Chaffee, "Dewatering low rank coals by mechanical thermal

- expression (MTE) and its influence on organic carbon and inorganic removal, ” *Coal Preparation* **25** (2005) 251-267.
- 41 Butler, C.J., A.M. Green, A.L. Chaffee, “ The fate of trace element during MTE and HTD dewatering of Latrobe valley brown coals, ” *Coal Preparation* **27** (2007) 210-229.
- 42 大隈修, 清水孝浩, 安室元晴, 矢内俊一 「褐炭液化反応とスラリー粘度に及ぼす溶剤/褐炭比の影響」 日本エネルギー学会誌, **76** (1997) 297-304.
- 43 Solomon, P.R., M.A. Serio, E.M. Suuberg, “Coal pyrolysis : Experiments, kinetic rates and mechanisms,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **18** (1992) 133.
- 44 大隈修, 矢内俊一, 牧野英一郎, 鈴木俊光, 大野陽太郎, 「石炭の解重合と熱分解」 21世紀を担うクリーンコールテクノロジー, 野村正勝ら編, 大阪大学出版会 (2004)202-203.
- 45 大隈修, 増田薫, 村越浩二, 矢内俊一, 松村哲夫 「ビクトリア褐炭の液化反応に及ぼす溶剤性状と反応条件の影響」 日本エネルギー学会誌, **69** (1990) 46-55.
- 46 鷹嘴利公 「石炭の分子構造モデル」 日本エネルギー学会誌, **90** (2011) 277-283.
- 47 Whitehurst, D.D., “ Relationship between the composition of recycle solvents and coal-liquefaction behavior ” In : Coal liquefaction. D.D. Whitehurst, T.O. Mitchell, M. Farcasiu. Editor. Academic Press. (1980)
- 48 Mochida, I., A. Takayama, R. Sakata, K. Sakanishi, “ Hydrogen-transferring liquefaction of an Australian brown coal with polyhydrogenated condensed aromatics: Roles of donor in the liquefaction, ” *Energy & Fuels*, **4** (1990) 81-84.
- 49 Sakata, R., A. Takayama, I. Mochida, “ Roles of nondonor solvent in the hydrogen-transferring liquefaction of an Australian brown coal, ” *Energy & Fuels*, **4** (1990) 585-588.
- 50 Mochida, I., A. Takayama, R. Sakata, K. Sakanishi, “ Liquefaction of Australian brown coal with mixed solvents of different qualities and reactivities of transferable hydrogen, ” *Energy & Fuels*, **4** (1990) 398-401.
- 51 持田勲, 坂田竜治, 坂西欣也, 佐々木昌弘 「水素移動液化に対する石炭種、低圧気相水素および溶剤 / 石炭比の影響」 燃料協会誌, **69** (1990) 461-466.
- 52 Kamiya, Y., S. Nagae, Y. Tadashi, H. Hirai, A. Fukushima, “ Effects of solvent and iron-compounds on the liquefaction of brown coal, ” *Fuel*, **61** (1982) 906-911.
- 53 Kamiya, Y., S. Nagae, “ Relative reactivity of hydrogen donor solvent in coal

- Liquefaction, " *Fuel*, **64** (1985) 1242-1245.
- 54 Kamiya, Y., S. Futamura, T. Mizuki, M. Kajioka, K. Koshi, " Solvent effect on coal Liquefaction, " *Fuel Processing Technology*, **14** (1986) 79-90.
- 55 Futamura, S., S. Koyanagi, Y. Kamiya, " The hydrogenolysis of diarylmethane: Mechanism for hydrogen transfer from solvents and additive effects of hydrogen shuttlers and organic radical sources, " *Fuel*, **67** (1988) 1436-1440.
- 56 Futamura, S., S. Koyanagi, Y. Kamiya, " Hydrogen shuttling effect of azaaromatics in the hydrogenolysis of the diarylmethane, " *Fuel*, **68** (1989) 130-132
- 57 金持真理子, 兼子隆雄, 蔭山陽一, 熊谷治夫, 真田雄三「液化反応の初期過程に関する研究 - 石炭の熱分解にともなうラジカル生成挙動と構造変化 - 」石炭科学会議発表論文集, (1995) 291-294.
- 58 Fleisner H., " The drying of fuels and Australian coal industry, " *Sounderdruck Spartwirshcaft* (1927) Nos. 10 and 11.
- 59 Alberta office of coal research and technology, " Studies of fine coal cleaning and upgrading processes for Alberta coals, " Edmonton, Alberta, Canada, Alberta Energy Scientific and Engineering Services Research Division, 10pp (1989).
- 60 Allardice, D.J., B. Anderson, F. Woskoboenko, " Developments and opportunities in the hydrothermal dewatering of low rank coals, " 5th Japan/Australia Joint technical meeting on coal, Adelaide (1995)
- 61 Allardice, D.J., " Non-evaporative thermal drying processes " In: R.A. Dulie, Editor. The science of Victorian brown coal: Structure, properties and consequences for utilization. Butterworth-Heinmann (1991) 128-133.
- 62 西山英輔, 防食技術, **31** (1982) 31-36.
- 63 Li, C.Z., " An introduction to the typical properties of Victorian brown coal, " In: Chun-Zhu Li, Editor. Advances in the science of Victorian brown coal. Elsevier (2004) 117-121.
- 64 井上外志雄「コールクリーニング講座() 物理的クリーニング(その2)」燃料協会誌, **67** (1988) 257-262.
- 65 本間専治, 武田詔平, 北野邦尋, 田崎米四郎, 弓山翠「オイルアグロメレーション法による脱灰処理炭のガス化試験」北海道技術研究所報告, **76** (2000) 55-75.
- 66 Mehrotra, V.P., K. Satry, B. Morey, " Review of oil agglomeration technique for

- processing of fine coals, " *International Journal of Mineral Processing* 11(1983)175-201.
- 67 Lemke, K., " The cleaning and dewatering of slurries by the convertol process, " *Proceedings of Second International Coal Preparation Congress, Essen (1954)* Paper A IV2.
- 68 Capes, C.E., A. McIlhinney, R. McKeever, L. Messer, " Application of spherical agglomeration to coal preparation, " *Proc. 7th International Coal Preparation Congress, Sydney (1976)* Paper H.2.
- 69 Verschuur, E., G. Davis, " The shell pelletizing separator: Key to a novel process for dewatering and de-ashing slurries of coal fines, " *Proceedings of 7th International Coal Preparation Congress, Sydney (1976)* Paper H.1.
- 70 Hazra, S.K., T. Rao, G. Sarkar, " Studies on the performance of an oil agglomeration process evaluated from bench-scale batch and continuous operations with critical variables, " *Proceedings of 10th International Coal Preparation Congress, Edmonton (1986)*
- 71 Simmons, F.J., D. Keller, " Two ton-per-day production of Otisca T-Process ultra-clean coal/Water slurry, " *Proceedings of 10th International Coal Preparation Congress, Edmonton (1986)*

第2章 水熱処理炭の性状と、水熱処理炭・溶剤スラリーの粘度

2.1 緒言

褐炭液化プロセス (Brown coal liquefaction, BCL プロセス) では、50 ton/日 (乾燥炭基準) のパイロットプラントにおいて、1770 h の連続運転を達成した。しかし、目標 8000 h の長期連続運転を達成するためには、褐炭中の金属成分やカルボキシル基に由来して生成する CaCO_3 等のスケールの生成を抑制することが必須と判断された (1.4.2-3 項)。

本章では BCL プロセスにおけるスケール抑制を目的とした液化前処理として、水熱処理 (Hydrothermal treatment : HTT) の適用性を検討した。水熱処理を褐炭液化プロセスの前処理として適用すると、褐炭中のスケール原因物質である Na、Ca 等のイオン交換性金属の抽出除去や CaCO_3 等の炭酸塩スケール [1] の原因物質であるカルボキシル基類の熱分解除去が期待される。一方、水熱処理は水素や触媒が存在しない系での熱分解反応のため、石炭およびその熱分解生成物が縮重合し、褐炭の液化反応性を損ねる可能性も考えられる [2,3]。したがって、スケール抑制とともに液化反応性の維持を図るために、適切な水熱処理条件の選定が必要であり、そのために水熱処理条件と処理炭性状の関係を把握することが必要である。

また、水熱処理によって、褐炭の細孔が著しく収縮することも知られている [4]。この現象は、液化工程に供する褐炭・溶剤スラリーの粘度に大きな影響を与えると予想される。すなわち、BCL プロセスの油中脱水過程では、スラリー化溶剤が褐炭細孔に浸透し、褐炭・溶剤スラリーの粘度が著しく増加するが [5]、水熱処理による細孔収縮によって、このスラリー粘度の増加を抑制できる可能性が考えられる。水熱処理によって褐炭・溶剤スラリーの粘度を低減し、スラリー中の褐炭濃度を高めることができれば、液化反応における単位反応器容積あたりの褐炭処理量を高められ、大きな意義がある。すなわち、水熱処理によって、スケール抑制とともに液化反応器効率を改善でき、液化油生産性の向上が期待される。

以上のことから、本章ではバッチ式オートクレーブを用いて水熱処理を行い、水熱処理後の液化原料の性状変化、すなわち、水熱処理が褐炭性状と褐炭・液化溶剤スラリーの粘度に与える影響を調べた。

2.2 実験5

2.2.1 試料

実験に用いた Morwell 生褐炭の性状を表 2.1 に示す。Morwell-1 は水熱処理実験に、Morwell-2 は水熱処理後の褐炭・溶剤スラリーの粘度測定に用いた。いずれの生褐炭も灰分濃度が約 1 wt% (到着ベース)と低く、約 60 wt%の高い含水率を有している。これらの生褐炭は、ブレンダーミルを用いた1分間の処理によって粒径 1 mm 以下に破碎し、水熱処理に供した。

生褐炭および水熱処理炭のスラリー化溶剤として、BCL プロセスのパイロットプラントの一次水添工程で得られた循環溶剤留分を用いた。用いた溶剤の性状および製造条件を表 2.2 に示す。その沸点範囲は 180-420 、主な成分は 2~4 環の芳香族化合物であり、フェノール類等の含酸素化合物も含んでいる。

表 2.1 石炭試料の性状

Coals	Proximate analysis (wt %, as received)			Ultimate analysis (wt %, daf)					Metal content (wt %, dry basis)			
	moist	ash	V.M.	C	H	N	S	O(diff.)	Ca	Mg	Fe	Na
Morwell-1 ^{*1}	56.9	0.90	23.4	67.2	4.92	0.40	0.23	27.2	0.45	0.30	0.13	0.15
Morwell-2 ^{*2}	59.9	1.12	21.7	66.7	4.68	0.41	0.25	27.9	0.35	0.20	0.18	0.15

^{*1} HTT experiment, ^{*2} Slurry viscosity measurement.

表 2.2 液化溶剤の性状および製造条件

Reaction conditions		b.p. range ()	Ultimate analysis (wt %, daf)					Atomic ratio		fa [*]
Temp. ()	Press. (MPa)		C	H	N	S	O(diff.)	H/C	O/C	
440	20	180-420	87.1	9.3	0.7	0.05	2.80	1.28	0.024	0.51

^{*} Ratio of aromatic carbons to total carbons.

Representative components (G.C. area%)						
tetralins	2rings ^{*1}	3rings ^{*2}	4rings ^{*3}	paraffins	phenols	dibenzofurans
4.0	20.4	23.9	3.2	1.3	2.4	11.1

^{*1} naphthalenes and biphenyls, ^{*2} acenaphthenes, fluorenes, phenanthrenes and anthrathenes,

^{*3} fluoranthenes and pyrenes

2.2.2 実験方法

(1) 水熱処理

水熱処理実験には、内容積 0.5 L の外熱式電磁誘導攪拌型オートクレーブを用いた。オートクレーブに 50 g の生褐炭と 200 g の脱イオン水を仕込み、N₂ パージの後、常圧で封入した。その後、500 rpm で攪拌しながら 5 /min で所定温度 (200-360) まで昇温し、所定温度で 30 分間保持した。水熱処理の間の系内圧は、褐炭からの生成ガス (CO₂ 等) によって、各処理温度における水蒸気圧よりも僅かに高くなった。例えば、300 の水熱処理の場合、仕込み N₂ と飽和水蒸気による計算上の圧力は 8.7 MPa であるが、水熱処理時は 10.5 MPa の内圧が認められた。

所定時間の水熱処理の後、降温し、生成ガスを回収した。生成ガスは、オートクレーブ内に N₂ を供給し、オートクレーブから排出されたガスの量を乾式ガスメーター (Shinagawa, DC-1) で測定し、その排出ガスをテドラバッグに捕集した。ガス組成は後述するガスクロマトグラフによって測定した。次に、反応器内の処理炭・水スラリーを回収し、ろ過 (ADVANTEC TOYO, No.5C) によって処理炭と処理水に分離した。処理炭は、さらに 500 ml の脱イオン水で水洗ろ過した後、110 、1 h の減圧乾燥の後、重量を求めた。スラリー粘度測定に用いた水熱処理炭は、ろ過によって水を分離した後、乾燥せずに液化溶剤と混合して、スラリーを調製し、後述の油中脱水処理に供した。

(2) 褐炭・溶剤スラリー (液化スラリー) の調製

図 2.1 の器具を用いて生褐炭および水熱処理炭の油中脱水を行なった。標準の仕込み量は、スラリー中の褐炭濃度が 33 wt%(daf) となるように、生褐炭 20 g(daf)、溶剤 40 g (Solvent/Coal (daf) = 2.0(wt/wt), S/C) とした。

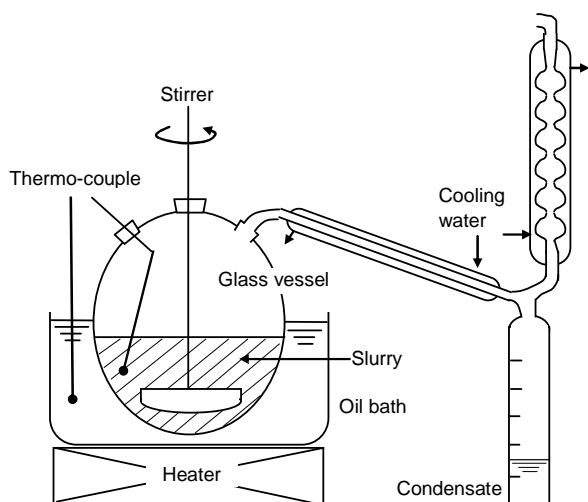


図 2.1 油中脱水実験器具

この生褐炭・溶剤スラリーを、水の蒸発が認められなくなるまで、図 2.1 の器具を用いて常圧で加熱し、油中脱水炭と溶剤からなるスラリーを得た。水分と同時に蒸発した油分は、油水分離の後、スラリーに戻した。脱水処理後のスラリーに残留した水分量は、Karl-Fisher 法（三菱化学 Analytech(株)製，CA-200）によって測定した。

本章では、生褐炭の脱水前後のスラリーや、水熱処理温度の異なるスラリー等、種々のスラリーについて議論する。そこで、これらのスラリーの略称を以下のように表わす。油中脱水前の生褐炭・溶剤スラリー（生褐炭と溶剤を混合したのみのスラリー）は Raw/S、前記方法で得た生褐炭の油中脱水後のスラリー（褐炭濃度 33 wt%(daf)）は DW(33%)/S と記す。また、(1)項の方法で得た水熱処理炭（含水炭）を、図 2.1 の方法で油中脱水して得られた水熱処理炭・油中脱水スラリーを HTT(HTT 温度)-DW(褐炭濃度)/S と記す。以上の略号を整理して、以下に例示する。

Raw(33%)/S	;	33 wt%(daf)の生褐炭を含む溶剤スラリー（脱水前）
DW(33%)/S	;	Raw(33%)/S の油中脱水で得た油中脱水炭・溶剤スラリー
HTT(320)-DW(40%)/S	;	生褐炭を 320 で処理した水熱処理炭(含水)をろ過回収し、40 wt%(daf)の溶剤スラリーを調製し、それを油中脱水した水熱処理炭・溶剤スラリー

2.2.3 分析方法

(1) 褐炭の分析

生褐炭および水熱処理炭は、元素分析値、工業分析値、カルボキシル基類量、金属含有量を調べた。元素分析、工業分析、金属含有量分析の方法、装置、測定条件は、末尾の付章に記す。生褐炭および処理炭のカルボキシル基およびカルボキシレートは、BaCl₂ を滴定剤として用いる Schafer らの方法[6]に従って定量した。得られた水熱処理炭の酸素含有量（乾燥炭基準）は 15%以上であったので、その高位発熱量（HHV）は下式の Motto-Spooner 式[7]を用いて求めた。

$$\text{HHV [kJ/kg]} = 336.2(\text{C}) + 1419.3(\text{H}) + 94.2(\text{S}) - [153.2 - 72.0(\text{O}) / (100 - (\text{A}))]^*(\text{O})$$

(C), (H), (S), (O), (A) : 乾燥炭基準の炭素, 水素, 硫黄, 酸素, 灰分の重量%

(2) ガス状生成物の分析

水熱処理における生成ガスは、オートクレーブから回収した後、ガス量と組成(CO, CO₂, C1-C4)を定量し、各成分の収率を求めた。ガス量は乾式ガスメーター(Shinagawa, DC-1)、ガス組成はガスクロマトグラフ(島津製作所, GC-8A-FIDおよびTCD)によって分析した。

(3) 液状生成物の分析

水熱処理後のろ過によって得られた処理水は、Total organic carbon (TOC)と、褐炭の水熱処理で生成する最も主要な水溶性生成物であるフェノール類[3]を定量した。また、ろ過水には不溶成分も存在していると判断されたため、処理水を十分に攪拌しながら、分析試料を採取した。TOCはTOCメーター(島津製作所, TOC-V)、フェノール類はamino-antipyrine吸光法(JIS K 0102)によって定量した。ろ過水中のTOCは僅かな収率であったので、TOCに相当する有機物中のH、Oは、収率計算において無視した。以下、得られたTOCをWS-organics(Water soluble organics)と記す。また、フェノール類はWS-organicsの一部と考えられ、その収率はTOCよりも小さかったので、収率計算において無視した。以上のことから、水熱処理における褐炭からの生成物を、ガス(CO, CO₂, C1-C4)、H₂O、WS-organics、処理炭と見なし、H₂Oの生成量を下式によって求めた。

H₂O 重量 =

原料炭重量(daf) - [回収炭(daf) + ガス状生成物 + WS-organics] の重量

(4) スラリー粘度測定

褐炭・溶剤スラリーの粘度は、二重円筒式レオメーター(コントラバス製レオマット 30)を用いて、常圧、せん断速度 100 s⁻¹、温度範囲 30~70 の条件で測定した。

2.3 結果と考察

2.3.1 水熱処理の収率および処理炭性状

200-350 の水熱処理における生成物量と、水熱処理炭の揮発分(VM)、固定炭素(FC)の量を、原料炭基準(daf)で図 2.2 に示す。200 の水熱処理では、わずかにガス(CO₂)が生成したのみであり、ほとんど変化が認められなかった。水熱処理炭(図中の VM+FC)の収率は250 以上で徐々に減少し、250, 300, 350 での水熱処理炭収率は 91, 85, 76 kg/100kg(daf)であった。これらの減少の大半は VM の減少であり、FC の変化は僅かであった。水熱処理温

度を高めると、VM量の減少に伴ってガスおよびH₂Oの収率が増加した。

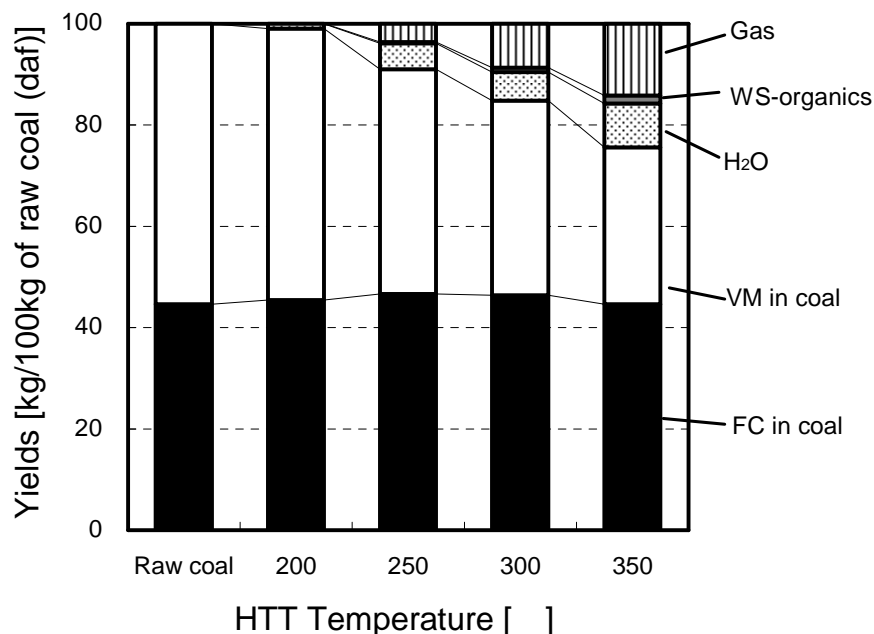


図 2.2 水熱処理における生成物収率および処理炭の VM, FC 含有量

ガス、WS-organics、フェノール類の生成量を表 2.3 に示す。ガス状生成物の大半(98%以上)は CO₂ であり、C₁-C₄ は 350 °C でのみで生成が認められ、0.2 kg/100kg と僅かであった。WS-organics、フェノール類の生成量は、350 °C でも各々 1.5, 0.055 kg/100kg であり、収率上は僅かであった。

表 2.3 水熱処理におけるガス，WS-organics およびフェノール類の生成量

	[kg/100kg of raw coal (daf)]			
HTT temperature [°C]	200	250	300	350
Gas				
CO ₂	0.35	4.4	9.2	14.0
CO	N.D.	N.D.	N.D.	0.23
C ₁ ~ C ₄	N.D.	N.D.	N.D.	0.20
H ₂	N.D.	N.D.	N.D.	0.01

WS-organics (TOC)	0.1	0.3	0.8	1.5
phenols	N.D.	0.001	0.013	0.055

水熱処理炭の工業分析値と元素分析値を表 2.4 に示す。処理温度を高めるに従って、FC や炭素の含有量が高くなり、逆に VM や酸素の含有量が低下した。

表 2.4 水熱処理炭の元素分析値

HTT temperature [°C]	[kg/100kg of raw coal (daf)]				
	Raw coal	200	250	300	350
Proximate analysis [kg/100kg-coal (daf)]					
FC	44.6	45.9	51.3	54.7	59.0
VM	55.4	54.1	48.7	45.3	41.0
Ultimate Analysis [kg/100kg-coal (daf)]					
C	67.7	69.2	73.6	74.3	77.6
H	4.7	4.7	4.8	5.0	5.0
N	0.5	0.5	0.6	0.7	0.7
S	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
diff.O	26.7	25.3	20.7	19.7	16.4
H/ C	0.83	0.81	0.79	0.81	0.77
O/ C	0.30	0.27	0.21	0.20	0.16

水熱処理炭の有機元素(C, H, N, S, O)の収率を図 2.3 に示す。原料炭基準での炭素量は 300 °C 以上において顕著に減少した。さらに、酸素の減少は炭素の減少よりも大きく、250 °C から顕著な減少が始まり、350 °C では半減した。

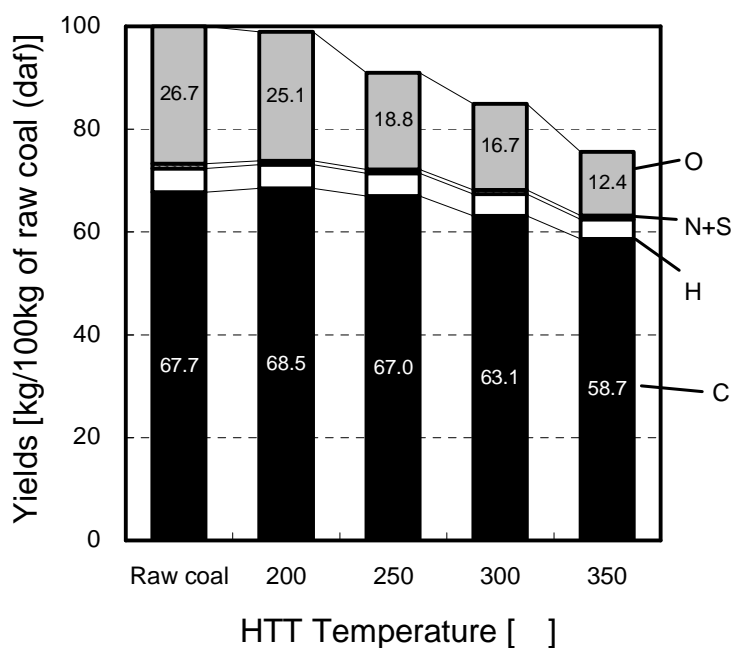


図 2.3 水熱処理における有機元素の収率（原料炭基準(daf)）

以上の変化は含酸素官能基の減少によると判断されたので、褐炭の含酸素官能基の中で最も量的（重量基準）に多いカルボキシル基類（図 1.3-2）の濃度を調べた。水熱処理炭のカルボキシル基類の定量結果を、Ca、Mg の定量結果とともに図 2.4 に示す。

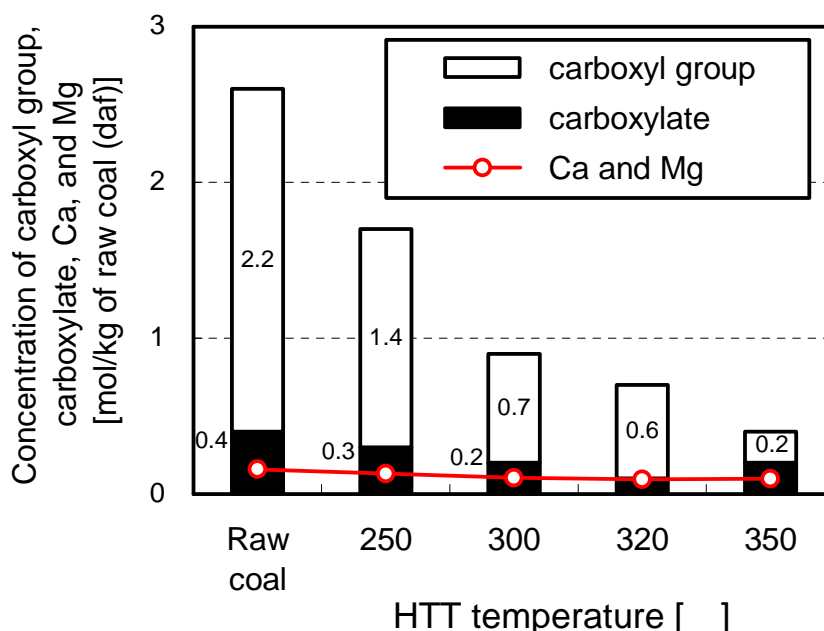


図 2.4 水熱処理によるカルボキシル基類含有量の変化

原料生褐炭のカルボキシル基類濃度は 2.6 mol/kg (9 kg/100 kg) であり、酸素含有量 26.7 kg/100 kg(表 2.4)の内、約 1/3 を占めている。カルボキシル基は、水熱処理温度が高くなるに従って減少し、350 °C 処理によって概ね完全に除去された。一方、Ca 等のカチオンと結合したカルボキシレートは、カルボキシル基に比べて減少量が少なく、350 °C の水熱処理の後も、約半分が残っていた。300 °C 以上で残ったカルボキシレートの量は、Ca と Mg の合計量 (mol/kg of raw coal) の概ね 2 倍であり、カルボキレートは Ca や Mg の塩として残留していると考えられる。以上の結果は、Ca カルボキシレートはカルボキシル基に比べて熱分解され難いとの知見[8]と符合している。350 °C の水熱処理による褐炭中の酸素の減少量は 14.3 kg/100kg であり（図 2.3）この内の約半分の 7.0 kg/100kg はカルボキシル基類の減少(2.2 mol/kg)によるものである。

以上の水熱処理炭の高位発熱量は、320 °C 処理炭が 24.6 MJ/kg(原料褐炭基準 daf) 350 °C 処理炭が 22.3 MJ/kg であった。原料褐炭の高位発熱量が 24.9 MJ/kg であることから、水熱処理による熱量損失を抑制する観点からは、320 °C 程度の処理が適切と考えられた。

以上の結果から、水熱処理における分解反応は含酸素官能基を中心に起こっていると判断され、水熱処理の主な反応は、含酸素官能基が CO₂ や H₂O として除去される熱分解反応であることが確認された。

2.3.2 水熱処理炭・溶剤スラリーの粘度

(1) 水熱処理が褐炭・溶剤スラリー（液化スラリー）の粘度に及ぼす影響

スラリー中の褐炭濃度が 33 wt%(daf) の生褐炭・溶剤スラリー (Raw(33%)/S) と、その油中脱水後スラリー (DW(33%)/S)、また、水熱処理炭（ろ過のみを行った含水炭）を油中脱水して得た水熱処理炭・溶剤スラリー (HTT-DW(33%)/S) の粘度を図 2.5 に示す。DW(33%)/S は、Raw(33%)/S の 5-8 倍の粘度を示し、褐炭・溶剤スラリーの粘度が油中脱水によって顕著に増加することが分かる。

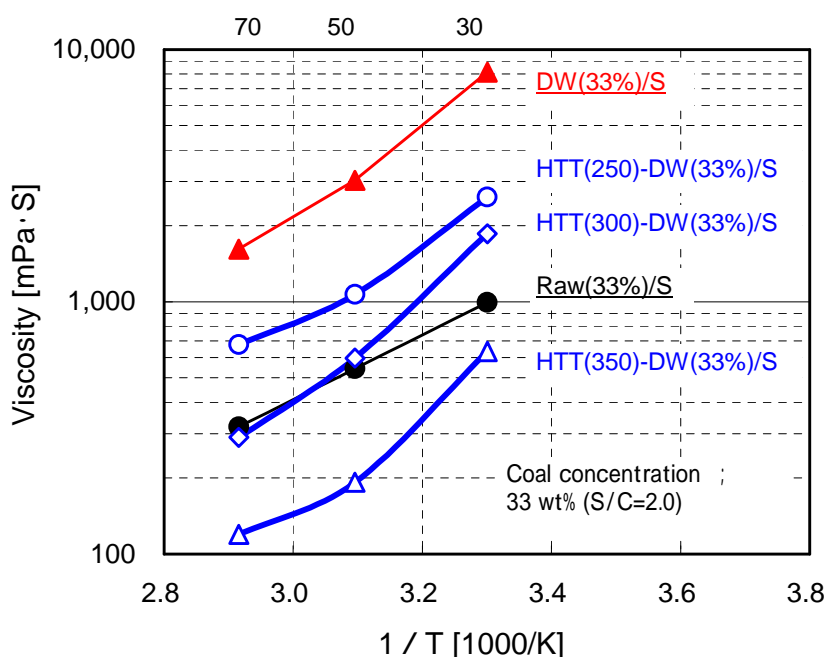


図 2.5 生褐炭・溶剤スラリー（脱水前・後）、水熱処理炭・溶剤スラリー（脱水後）の粘度

一方、250 の水熱処理炭・油中脱水スラリー (HTT(250)-DW(33%)/S) の粘度は、DW(33%)/S の半分以下であり、HTT(300)-DW(33%)/S の粘度はさらに低く、Raw(33%)/S と概ね同等であった。また、HTT(350)-DW(33%)/S の粘度はさらに低く、DW(33%)/S の 1/10 以下であった。

以上のように、水熱処理温度を高めるに従って、油中脱水後の褐炭・溶剤スラリーの粘度は顕著に低下し、水熱処理は褐炭・溶剤スラリーの粘度低減に対して非常に有効と考えられた。

(2) 石炭・溶剤スラリーの粘度への石炭濃度の影響

生褐炭・溶剤スラリー (Raw/S) , その油中脱水スラリー (DW/S) , および 320 水熱処理炭の油中脱水スラリー (HTT(320)-DW/S) の粘度に対する石炭濃度 (褐炭および水熱処理炭) の影響を、40-28 wt% (S/C=1.5 ~ 2.5, daf) の範囲で調べた。図 2.6 に示すように、320 水熱処理炭の油中脱水スラリー (HTT(320)-DW/S) は、いずれの石炭濃度においても、Raw/S および DW/S に比べて著しく低い粘度を示した。言い換えれば、HTT(320)-DW/S の石炭濃度は、同じ粘度を示した Raw/S および DW/S の石炭濃度に比べて高くなった。たとえば、3 種のスラリーの 320 mPa·s (図中破線) における Raw/S, DW/S および HTT(320)-DW/S の石炭濃度は、各々、33 wt% , 28 wt% および 40 wt% (S/C = 2.5, 2.0, 1.5) であった。

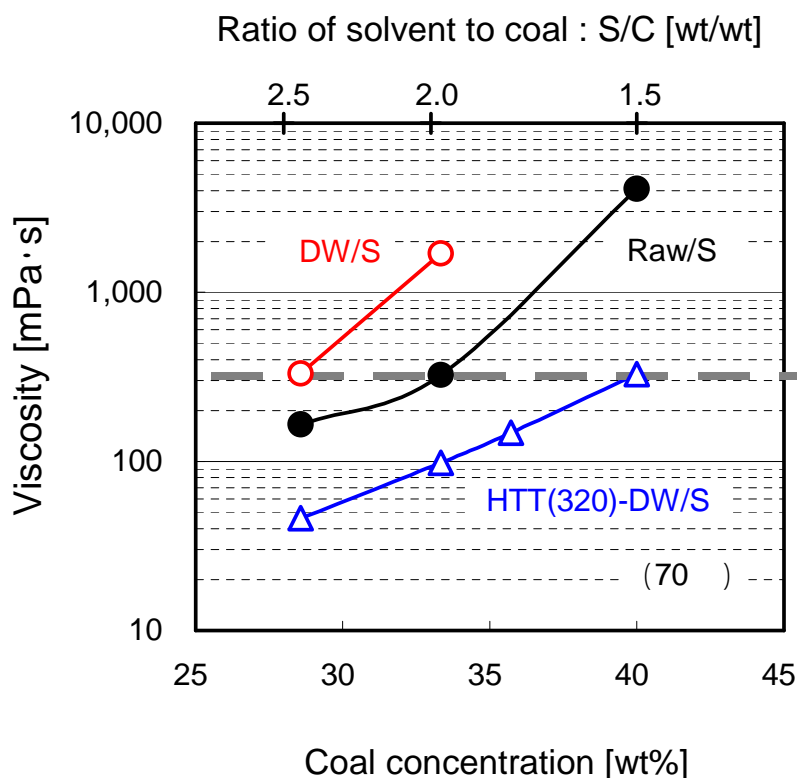


図 2.6 石炭 (褐炭および水熱処理炭)・溶剤スラリーの粘度と褐炭濃度の関係

前述のとおり、褐炭・溶剤スラリーの粘度は、油中脱水後(DW/S)に大きく増加するため、ポンプ輸送が可能な濃度として、BCL プロセスではスラリー中の褐炭濃度が 28 wt% (daf, S/C=2.5) に設定されてきた。しかし、同一のスラリー粘度を維持する場合、320 の水熱処理によって、褐炭濃度を 40 wt%(図 2.6)、すなわち、現状(28 wt%)の約 1.4 倍に高めることができる。褐炭・溶剤スラリーの褐炭高濃度化は、液化工程における反応器単位容積あたりの褐炭処理量の高めることになるので、水熱処理による褐炭・溶剤スラリーの高濃度化は、液化油生産性の改善に大きく寄与すると考えられる。

(3) 水熱処理によるスラリー粘度低減の機構

水熱処理によって褐炭・溶剤スラリーの粘度が低下した主な理由は、水熱処理において、褐炭の水を含んだ細孔が収縮したことによって、油中脱水過程で細孔に浸透する溶剤の量が減少し、スラリー流動に寄与する溶剤量が増加したことに依ると推定される。しかし、溶剤スラリー中の褐炭の細孔容積は、直接的に測定することはできない。したがって、前項に示したスラリー組成や粘度の変化を用いて、細孔容積や溶剤浸透量を推定することとした。具体的には、図 2.6 において同じ粘度(320 mPa·s)を示した 3 種の石炭・溶剤スラリーの組成と、それらの原料(石炭と溶剤)の物性値を用いて、以下の前提の下に細孔容積や溶剤浸透量を推定した。

前提 1) 石炭・溶剤スラリー中の石炭粒子は、石炭基質と細孔からなる。石炭粒子中の細孔は、すべて水あるいは溶剤で占有されている。

前提 2) 石炭・溶剤スラリーの粘度は、固相(石炭粒子)と液相の体積分率に依存する。ここで、固相(石炭粒子)の体積は、石炭基質と細孔(水か溶剤で占有されている)の体積の和、液相の体積は、石炭の外部に存在する液体の体積とする。

前提 3) 本推算に用いる 3 種のスラリーは、同じ粘度を有しているので、上記の固相/液相の体積分率が等しい。

前提 4) Raw/S の石炭粒子は溶剤を含まず、水が細孔を占有している。DW/S, HTT(320)-DW/S の石炭粒子は、脱水後も 5 wt%(dry coal basis, 分析値)の水が残留している。

前提 5) 石炭基質の真密度は 1.60 g cm^{-3} (ヘリウム置換法(JIS M 8717)で求めた分析値)、溶剤の密度は 1.02 g cm^{-3} (20 , 分析値)、水の密度は 1.0 g cm^{-3} を用いる。

以上の前提は、脱水過程で水が抜けた細孔に溶剤が浸透し、脱水後の石炭の細孔は、脱水過程で含浸した溶剤と、残留水で満たされているためである。この想定 of 妥当性は、灯油中の生褐炭の脱水に関する検討において確認されている[4]。

以上の前提から、油中脱水過程で石炭に浸透した溶剤量などを以下に推算する。前提3から、生褐炭の油中脱水の前後で式(1)が成り立つ。

$$\text{Raw}(33\%)/S \text{ の固相 / 液相比} = \text{DW}(28\%)/S \text{ の固相 / 液相比 (体積比)}$$

$$(V_c + V_w) / V_s = (V_c + V'w + V's) / (V_s - V's) \quad (1)$$

V_c : 石炭基質の体積

V_w : 脱水前の石炭中の水の体積

V_s : 脱水前の溶剤(液相)の体積

$V'w$: 脱水後に細孔に残留した水の体積

$V's$: 脱水後に細孔に浸透した溶剤の体積

$\text{Raw}(33\%)/S$ の固相 / 液相の体積分率(式(1)左辺)は、その組成(原料生褐炭の含水率 59.9 wt%, $S/C=2.5$)と前提5の物性値を用いると、 $(V_c + V_w)/V_s = 1.08 = 52 / 48$ と計算される。

この固相の体積分率と等しくなる $\text{DW}(33\%)/S$ と $\text{HTT}(320)\text{-DW}(40\%)/S$ の固相体積分率を図2.7(a)に、図2.7(a)の推算結果を石炭基質基準の体積比、重量比に換算した結果を図2.7(b)、図2.7(c)に示す。図2.7(b)の体積比において、細孔への溶剤浸透量は、 $\text{DW}(28\%)/S$ では 154 vol%、 $\text{HTT}(320)\text{-DW}(40\%)/S$ では 72 vol%であり、水熱処理によって溶剤浸透量が半減したことになる。また、 $\text{DW}(28\%)/S$ と $\text{HTT}(320)\text{-DW}(40\%)/S$ の油中脱水過程における褐炭粒子の収縮率は、図2.7(b)の体積比から、式(2)によって、各々24%、48%と推算される。すなわち、水熱処理および油中脱水における収縮率(生褐炭体積基準)は、生褐炭の油中脱水時の収縮率に比べて2倍ほど大きいと推定される。

$$\text{褐炭粒子の収縮率} = (V_o - V) / V_o \times 100 [\%] \quad (2)$$

V_o : Raw/S の固相体積 [vol% on coal matrix]

V : 油中脱水後の固相体積 [vol% on coal matrix]

以上のように、320 の水熱処理によって、油中脱水における溶剤浸透量が半減したと推定され、その結果、スラリー流動に寄与する液相の溶剤が多く残り、低いスラリー粘度を示したと考えられる。

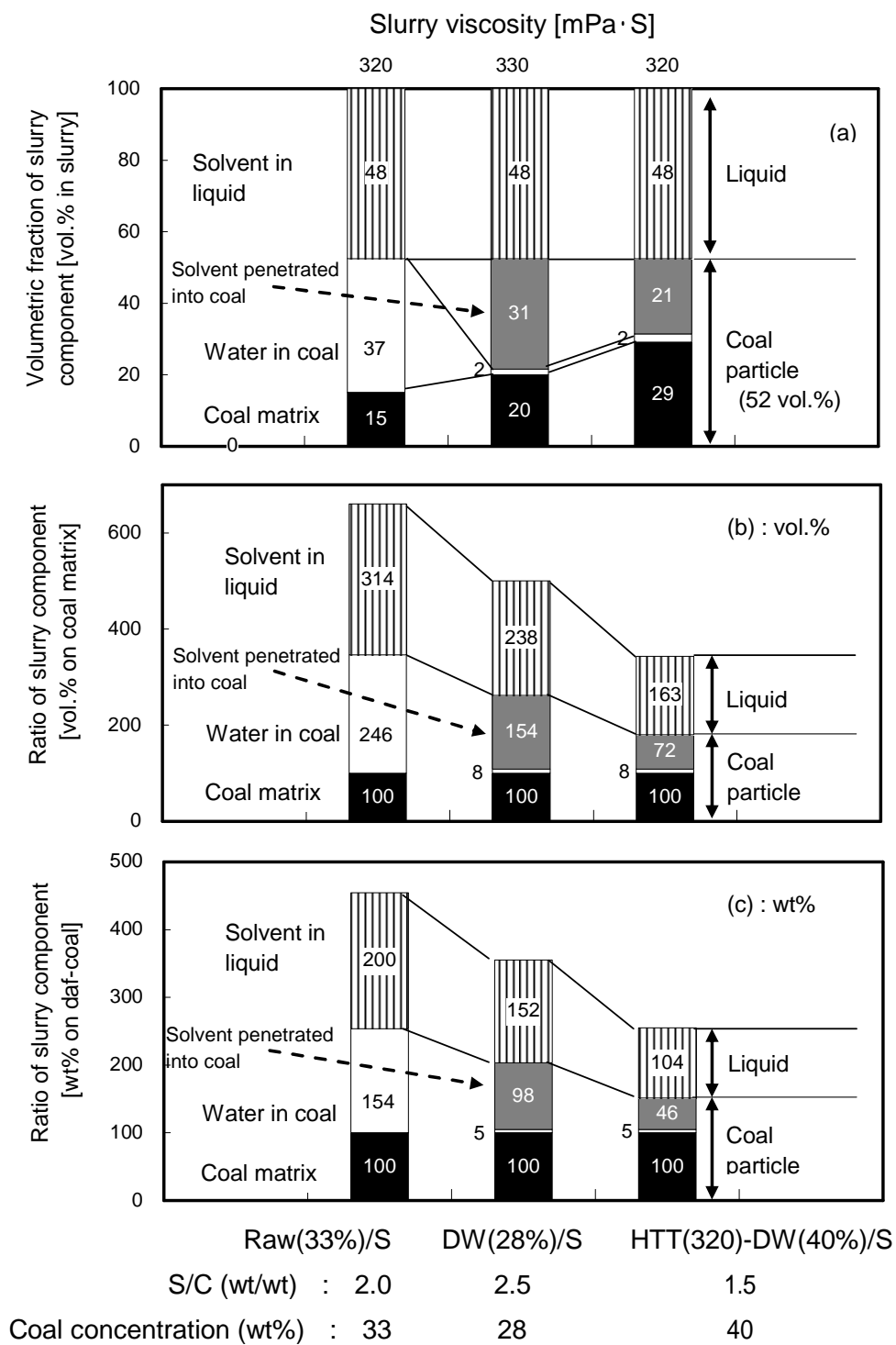


図 2.7 粘度が等しい3種の石炭・溶剤スラリーの固相の体積分率(a), 褐炭基質基準の体積分比(b)および重量比(c)

図 2.6 に示したように、従来の油中脱水スラリー(DW(28%)/S)と水熱処理後の油中脱水スラリー(HTT(320)-DW(40%)/S)は、各々、褐炭濃度 28 wt%、40 wt%で同等の粘度を示しており、同量の褐炭・溶剤スラリーにおける褐炭の重量比は $40/28 = 1.43$ となる。すなわち、320 の水熱処理を行うと、同じスラリー供給量で液化反応器に 1.4 倍以上の褐炭を供給できるようになる。さらに、褐炭・溶剤スラリー中の褐炭濃度を高めると、同じ触媒濃度(触媒/褐炭の重量比)の液化反応においても、液化収率が向上することが知られている[11]。

以上のことから、水熱処理は油中脱水後の褐炭・溶剤スラリーの粘度を大きく減少させ、液化反応における単位時間・単位反応器容積あたりの褐炭処理量を大きく高められる、有効な前処理方法であることがわかった。

2.4 結言

BCL プロセスにおけるスケール対策のための前処理として、ピクトリア褐炭の水熱処理を行い、その処理炭性状と水熱処理炭・溶剤スラリーの粘度を調べた。

250-360 での褐炭の水熱反応は、概ね含酸素官能基の熱分解に伴う脱水と脱炭酸反応と見なすことができ、生成する H_2O / CO_2 比は、ほぼ 1.6 (mol/mol)であった。350 , 30 分の水熱処理によって褐炭の酸素含有量は半減し、その約半分はカルボキシ基類の減少によるものであった。また、350 の水熱処理によってカルボキシ基(COOH)は概ね完全に熱分解除去されたが、カルボキシレート(Ca 塩等)は半減したのみであり、カルボキシレートの難分解性が確認された。また、300 以上の水熱処理反応によって、炭酸塩スケールの原因物質であるカルボキシ基類を概ね除去できることが分かった。

また、水熱処理によって、液化工程に供給する褐炭・溶剤スラリーの粘度を、大きく低減できることが分かった。BCL プロセスの一次水添工程では、従来はスラリー粘度の制約から、褐炭・溶剤スラリー中の褐炭濃度が 28 wt% (S/C=2.5)に設定されてきたが、水熱処理を適用することによって、40 wt% (S/C=1.5)に高めうることが分かった。その理由は、水熱処理に伴う褐炭の細孔収縮によって、油中脱水過程での溶剤浸透量が半減し、スラリー流動に寄与する液相の溶剤が多く残るためと考えられた。褐炭・溶剤スラリーの褐炭高濃度化は、単位時間・単位反応器容積あたりの褐炭処理量の増加($40/28=1.4$ 倍増)に寄与するため、水熱処理は液化プラントの液化油生産性の向上に大きく寄与する前処理法と判断された。

参考文献

- 1 Okuma, O., S. Yanai, M. Yasumuro, E. Makino. " Scales and sediments formed during liquefaction of Victorian brown coal with a 50 ton (dry coal)/day pilot plant, " *Journal of the Japan Institute of Energy*, **78**(1999)232-344.
- 2 Serio M.A., P. Solomon, E. Kroo, S. Charpenay. " Water pretreatment of coal, " *ACS Div. of Fuel Chem. Preprints* **36**(1991)7-14.
- 3 Allardice D.J., A. Chafee, W. Jacson, M. Marshall. " Water in brown coal and its removal, " In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*. Elsevier (2004)112-114.
- 4 Okuma, O., T. Shimizu, T. Shigehisa, T. Deguchi, K. Katsushima, S. Tachibana. " Oil-slurry dewatering of Victorian brown coal. Its effects on the coal structure and reactivity for low temperature oxidation, " *Fuel and Energy Abstracts*, **38**(1997)388-391.
- 5 Okuma, O., K. Mae, S. Yanai, Y. Nakako. " Viscosity of brown coal-solvent slurry, " *Fuel Processing Technology*, **22**(1989)73-86.
- 6 Schafer H.N.S., " Determination of carboxyl groups in low-rank coal, " *Fuel* , **63** (1984) 723-726.
- 7 Motto, R.A., C.E. Spooner, " The calorific value of carbon in coal, " *Fuel* , **19** (1940) 226-231.
- 8 Murakami, K., H. Shirato, J. Ozaki, Y. Nishiyama. " Effect of metal ions on the thermal decomposition of brown coal, " *Fuel processing technology*, **46**(1996)183-194
- 9 Van Krevelen, D.W., " *Coal* " Elsevier, Amsterdam(1961) 363-371.
- 10 Okuma, O., T. Shimizu, S. Yanai, M. Yasumuro. " Effects of solvent/coal ratio on slurry viscosity and liquefaction reaction of Victorian brown coal, " *Journal of the Japan Institute of Energy*, **76**(1997)297-304.

第3章 水熱処理炭の液化特性およびスケール生成挙動

3.1 緒言

前章に記したように、褐炭の水熱処理反応は主に含酸素官能基の熱分解による脱水、脱炭酸反応である。褐炭中の代表的な含酸素官能基であるカルボキシル基は、液化反応において、褐炭中のCa等の無機成分と結合し、液化プロセス内でCaCO₃等のスケールとして析出することが知られており(1.4.2-3項)、配管差圧上昇などの障害を引き起こすスケールの原因物質となる。したがって、褐炭のカルボキシル基等を、液化反応の前に水熱処理によって除去すれば、スケールの析出が抑制され、運転安定性の向上に寄与すると考えられる。

水熱処理条件が脱炭酸や脱金属率に与える影響は多く研究で調べられているが[1,2]、これらの検討は褐炭の脱水や改質を目的としたものであり、直接液化反応におけるスケール抑制の観点で調べられた研究は見当たらない。一方で、水熱処理は水素や触媒が存在しない系での熱分解反応であるため、褐炭およびその熱分解生成物の縮重合反応が起こり(1.4.2-3項) 液化プロセスの前処理として適用する場合には、液化反応性の低下が懸念される[1,3]。したがって、水熱処理条件を選定する際には、スケール抑制効果とともに、液化反応への影響を把握しておく必要がある。

以上のことから、本章では水熱処理がスケール生成挙動に与える影響を調べるとともに、褐炭の液化反応性に与える影響を評価した。そのために、まず、バッチ式オートクレーブを用いてスケール原因物質の除去特性と液化反応性を調べた。次いで、0.1 ton/day(乾燥炭基準)の連続液化装置(Process development unit : PDU)を用いて、200 h以上の連続液化実験を行い、水熱処理炭のスケール抑制効果と液化特性を調べた。

3.2 実験

3.2.1 試料

実験に用いた豪州褐炭の性状を表 3.1 に示す。オートクレーブ実験には生褐炭(Morwell-1,2)を用い、水熱処理における脱金属、脱炭酸挙動はMorwell-1を、水熱処理反応およびその液化反応性はMorwell-2を用いて調べた。これらの生褐炭は、ブレンダーミルを用いて粒径1 mm以下に破碎し、水熱処理・液化実験に供した。0.1 ton/day(乾燥炭基準)の連続液化装置(PDU)での液化実験に用いたCD coal(Conventionally dried coal)

は、豪州 SECV(State Electricity Commission of Victoria)のチューブラードライヤーを用いて、N₂ 雰囲気、110 の条件で調製された Yallourn 炭の気流乾燥炭である。液化反応の溶剤には、パイロットプラントの一次水添工程(PH section)で得られた循環溶剤留分(沸点 180-420 , 表 3.2)を用いた。その主な成分は 2-4 環の芳香族類であり、フェノール類等の含酸素化合物も含んでいる。

表 3.1 試料石炭の性状

	Proximate analysis (kg/100kg, as received)			Ultimate analysis (kg/100kg, daf)				
	moist	V.M.	ash	C	H	N	S	O(diff)
Morwell-1 ^{*1}	56.9	23.4	0.9	67.2	4.92	0.4	0.23	27.2
Morwell-2 ^{*1}	59.9	21.7	1.1	66.7	4.7	0.4	0.3	27.9
CD coal ^{*2}	14.8	37.9	1.3	66.8	4.8	0.5	0.3	27.6

	Elemental analysis (mg/kg, dry coal basis)							Carboxyl groups ^{*4}
	Ca	Mg	Na	Si	Al	Fe	Cl	
Morwell-1 ^{*1}	4500	3000	1500	-- ^{*3}	-- ^{*3}	-- ^{*3}	800	2.6
Morwell-2 ^{*1}	3500	2000	1500	-- ^{*3}	-- ^{*3}	-- ^{*3}	800	-- ^{*3}
CD coal ^{*2}	1880	1830	480	270	1760	3790	440	1.6

*1 : Used for autoclave experiments, *2 : Used for PDU experiments, *3 : not analyzed, *4 : mol/kg, daf

表 3.2 液化溶剤の製造条件と性状

Liquefaction condition	: 450 , 20 MPa, 1 h, Catalyst Fe ₂ O ₃ +S, 3 wt% as Fe on daf-coal, S/Fe=1.2 (atomic ratio))
Boiling point range	: 180-420
Ultimate analysis (wt%, daf)	: C 88.1, H 9.3, N 1.0, S 0.1, O(diff.) 1.5
Structural parameters (¹ H-NMR)	: fa 0.52, σ 0.38, Ln 2.75, Har/Car=0.95
Representative H-donor compounds (by GC)	: 2-rings (tetralins) 4.0 wt%, 3-rings (2H-anthracenes etc.) 1.8 wt%, 4-rings (2H-naphthalenes, 2H-pyrenes etc.) 0.6 wt%

3.2.2 実験方法

(1) オートクレーブによる水熱処理および液化実験

水熱処理実験には、2章と同様に内容積0.5 Lの外熱式電磁誘導攪拌型オートクレーブを用いた。50 gの生褐炭と200 gの脱イオン水をオートクレーブに入れ、N₂パージの後、N₂で常圧封入した。次いで、500 rpmで攪拌しながら5 /minで所定温度(200-350)まで昇温し、所定温度で30 min保持した。

水熱処理および降温の後、生成ガスを回収し、ガス量を乾式ガスメーター(Shinagawa, DC-1)で測定した。ガス組成は2章の実験と同様にガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A-TCD, GC-FID)で調べた。生成ガスを回収した後、反応器内の処理炭・水スラリーを回収し、ろ過(ADVANTEC TOYO, No.5C)によって処理炭を回収した。水熱処理炭は、さらに500 mLの脱イオン水で水洗し、110 、1 hの減圧乾燥の後、重量を求めた。

上記方法で得た水熱処理炭(HTT coal)の液化反応性を、30 mLの振とう・急速加熱式オートクレーブを用いて調べた。1.5 g(daf)のHTT coalと3.75 gの液化溶剤(S/C=2.5)に、Fe₂O₃を主成分とする転炉ダスト(250 mesh以下)と硫黄(和光純薬, 試薬1級)を触媒として加えた。触媒は石炭(daf)に対してFeとして3 wt%、硫黄はS/Fe原子比1.2の量を加えた。表3.3に転炉ダストの組成を示す。液化反応は、オートクレーブをN₂でパージした後、10 MPaのH₂を充填し、オートクレーブを振とうしながら、約300 /minで450へ昇温し、60 min保持することによって行った。反応圧は概ね15 MPaであった。液化反応終了後、降温し、水熱処理の場合と同じ方法で生成ガスを回収し、ヘキサンを用いて液化生成物を回収した。

表3.3 液化触媒として用いた転炉ダストの組成 (wt%)

Total Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Metal Fe	Ca	Mg	Mn	S
61.6	2.51	85.0	0.15	1.05	0.27	1.20	0.14

(2) PDUを用いた連続液化実験

連続液化実験は、乾燥炭基準で0.1 ton/dayの処理量のPDU(図3.1)を用いて行なった[4]。PDUはスラリー予熱器と反応器(各3基)を連結した構成である。スラリー予熱器は、

計 70 m の配管（内径 6 mm）を、直列に接続した低周波スラリー予熱器 2 基（加熱配管長さ 30 m × 2）と真鍮鑄込電気炉（加熱配管長さ 10 m）によって加熱する構成である。液化反応器は電磁誘導攪拌式の完全混合槽（CSTR，内容積 各 5.2 L，1000 rpm，図 3.2）を 3 槽直列に接続した構成である。

連続液化実験には、Yalourn 炭から調製した気流乾燥炭（CD coal）と水熱処理炭（HTT coal）を用いた。CD coal は、豪州 SECV のチューブラードライヤーを用いて、N₂ 雰囲気下、110 で乾燥し、調製した。HTT coal は、同じく SECV のチューブラーリアクター（1 ton/h）を用いて調製した。水熱処理は、生褐炭 100 kg あたりに 60 kg の水を加え、水分含有量 75 wt% の生褐炭・水スラリーを調製した後、325 、14.5 MPa、17 min の条件で行った。得られた HTT coal の水スラリーをろ過し、CD coal と同様にチューブラードライヤーを用いて、N₂ 雰囲気、110 で乾燥し、液化反応に供するための HTT coal を得た。

次に、PDU での液化実験方法について記す。スラリー調製槽で混合された石炭、溶剤および触媒からなるスラリーに、反応圧まで加圧された所定量の H₂ を予熱器の前で加え、それらをスラリー予熱器で 430 まで昇温し、液化反応器に供給した。石炭・溶剤スラリー（溶剤 / 石炭（daf）の重量比（S/C）2.5）の送液速度は、12 L/h（設定反応時間（反応器容積 / スラリー供給速度）1.0 h）とした。触媒としてパイライト（FeS₂，< 250 mesh）を用い、石炭（daf）に対して Fe として 3 wt% 添加した。FeS₂ は、パイロットプラントで用いた Fe₂O₃ + S 触媒に比べて、Fe_{1-x}S スケールの生成量を抑制できることが知られており [4]、触媒由来のスケール生成量を低減し、水熱処理によるスケール抑制効果を明確に把握するために用いた。H₂ は液化反応の間、常時、10 wt%（daf）に相当する 4.3 m³/h（NTP）を供給した。液化反応条件は、温度 450 、圧力 14.8 MPa とし、CD coal、HTT coal に対して、それぞれ連続 200 h 以上の液化実験を行った。

通常の実験では、各反応器および気液分離器を内径 6 mm，長さ 1 m の配管で接続しており、図 3.3 のような配管スケールが認められる。しかし、本実験では、スケール析出によって発生する差圧（圧損）を、感度よく検知するために内径 3 mm の配管を用い、各反応器および気液分離器間の配管差圧（図 3.1 の P-1 ~ P-3）を、微小差圧計（富士電機，カスタム仕様，フルスケール 30 kPa）を用いて測定した。

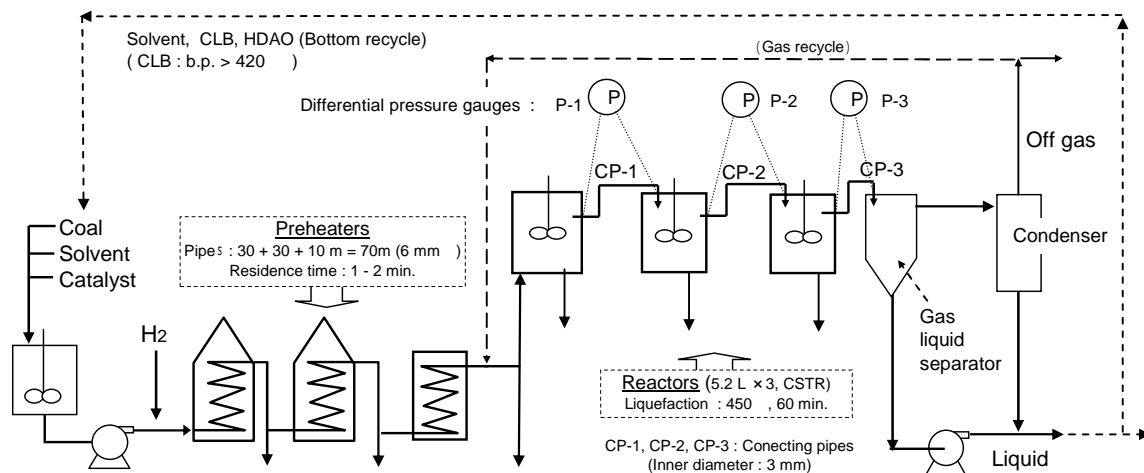


図 3.1 PDU (Process development unit, 0.1 ton/day(dry coal) throughput) の概略フロー

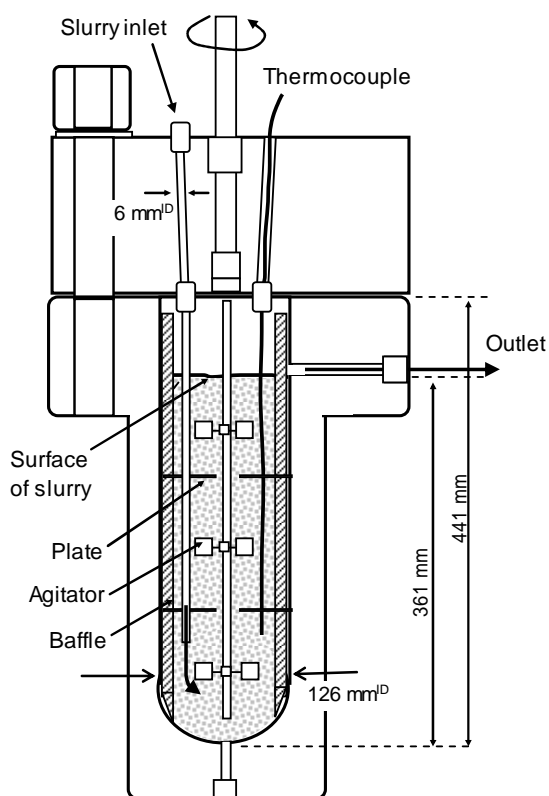


図 3.2 液化反応器の模式図

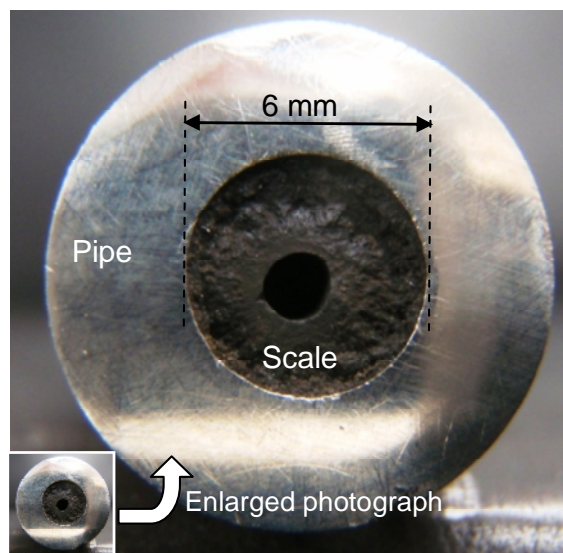


図 3.3 200 h の PDU 連続液化実験において第 1 / 第 2 液化反応器の連結配管 (6mm^{ID}) に認められた配管スケール

3.2.3 分析方法

(1) オートクレーブ実験生成物の分析

オートクレーブ実験での水熱処理の収率は、2.2.2 項に記載した方法で、処理炭(HTT coal)の重量と生成ガスの体積および組成から求めた。処理炭の無水無灰炭(daf)重量は、工業分析(JIS M 8812)による灰分と水分の含有量から求めた。生成ガスの体積は乾式ガスメーター(Shinagawa, DC-1)、その組成(CO, CO₂, C₁-C₄)はガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A-TCD と FID)によって測定した。処理炭とガス以外の生成物は H₂O と見なした。

処理炭および原料炭の金属含有量は、試料炭を灰化した後、灰を酸溶解(2M HCl)し、溶解液の金属量を原子吸光法(Valian 製 AA240FS)あるいは ICP 発光法(島津製作所製 ICPV-1017)で測定して求めた。カルボキシル基およびカルボキシレートは、BaCl₂ を滴定剤として用いる Schafer らの方法[5]によって定量した。

オートクレーブ実験での液化生成物の収率は、上記方法のガス分析と液状生成物の溶剤抽出分画によって求めた。液状生成物の溶剤抽出は以下の手順で行った[6]。オートクレーブから n-ヘキサンを用いて反応後の液状生成物を回収した後、n-ヘキサン中(55℃, 200 mL)で1時間抽出し、次いで、ろ過(PTFE ろ紙, 1.0 μm)によってヘキサン不溶分(HI)とヘキサン可溶分(HS)に分別した。分別後、エバポレータを用いて HS 溶液からヘキサンを留去し、得られた残渣(HS)の重量を測定した。この方法で得られる HS は、液化反応で石炭から生成した水を含んでいるため、HS (Oil+H₂O)と表記する。次に、上記操作で得られた HI に 100 mL の THF を加え、ヘキサン抽出と同じ方法で、ヘキサン不溶 - THF 可溶分(HI-THFS)と THF 不溶分(THFI)に分別した。

(2) PDU 実験生成物の分析

PDU での生成物は、運転が定常状態に達した後、予熱器および第3反応器の出口から3hごとに採取し、回収量(ガス量, 回収スラリー重量)が安定した試料(100±2%)を3点以上採取して、分析に供し、その平均値から生成物収率を求めた。ガス状生成物の収率は、オフガス流量とその組成から求めた。原料溶剤と液状生成物は、減圧蒸留(ASTM D 1160)によって、H₂O、ナフサ(Nap., 常圧換沸点 180℃以下)、溶剤留分(Solv., 沸点 180-420℃)と蒸留残渣(Coal liquid bottom, CLB, 沸点 420℃以上)に分画した。ここで、Nap.とSolv.の合計をOilと定義する。

CLB は、溶剤分別法によって組成を調べた[6]。まず、得られた CLB 5 g を、n-ヘキサン中

(55 ℃, 100 mL) で1時間抽出し、次いで、ろ過 (PTFE ろ紙, 1.0 μm) によってヘキサン不溶分 (HI) とヘキサン可溶分 (HS) に分別した。分別後、エバポレータを用いて HS 溶液からヘキサンを留去し、得られた残渣 (HS) の重量を測定した。次いで、得られた HI をベンゼン (20 mL, 65 ℃) 中で1時間抽出し、上記方法のろ過によって、ヘキサン不溶 - ベンゼン可溶分 (HI-BS)、ベンゼン不溶分 (BI) に分別した。最後に、得られた BI に対して、ピリジン抽出 (20 mL, 95 ℃) を行い、上記方法で、ベンゼン不溶 - ピリジン可溶分 (BI-PS)、ピリジン不溶分 (PI) に分別した。

PDU で 200 h 以上の連続液化実験を行った後、液化反応器および気液分離器の連結配管 (CP-1~CP-3) に蓄積したスケールを、以下の方法で回収し、分析した。まず、アセトンで配管内を洗浄して、残留有機物を除いた後、50 wt%の酢酸水溶液を用いてスケールを洗浄回収した。酢酸水溶液は、CaCO₃ などの炭酸塩スケールを溶解回収することができ、これに同伴して不溶性の SiO₂ なども固形物として回収された。回収液は、ろ過 (ADVANTEC TOYO, No.5C) によって固形分と溶液に分離し、これらの重量と組成を調べた。これらの金属含有量は原子吸光法 (Valian, AA240FS)、ICP 発光法 (Shimadzu, ICPV-1017) によって、また、Cl 含有量はイオンクロマトグラフ法 (Dionex, DX500) によって求めた。スケールの化合物組成は、直接に回収した固形物を XRD で測定することによって同定した。以上の分析結果に基づいて、スケールの組成および析出量を計算した (計算例は 3.3.2 項に記す)。

3.3 結果と考察

3.3.1 水熱処理炭の液化特性

(1) オートクレーブでの水熱処理、液化実験

生褐炭を 200-350 ℃ で水熱処理した際の収率と、得られた水熱処理炭を液化した際の収率を、生褐炭基準 (daf) で図 3.4 に示す。第2章の結果と同様に、水熱処理におけるガスの生成量 (図 3.4(a)) は、処理温度が高くなるに従って増加した。その大半は CO₂ であり、CO の生成量は無視できるほど少なく、概ねメタンからなる炭化水素ガス (C₁-C₄) の生成量は、350 ℃ においても生成ガスの 2%以下であった。一方、水熱処理炭を液化した際のガスの生成量 (図 3.4(b)) は、水熱処理温度が高くなるにしたがって減少した。液化反応時の CO₂ の生成量は、水熱処理温度が高くなるに従って減少したが、C₁-C₄ の生成量は概ね一定で、水熱処理温度にほとんど依存しなかった。

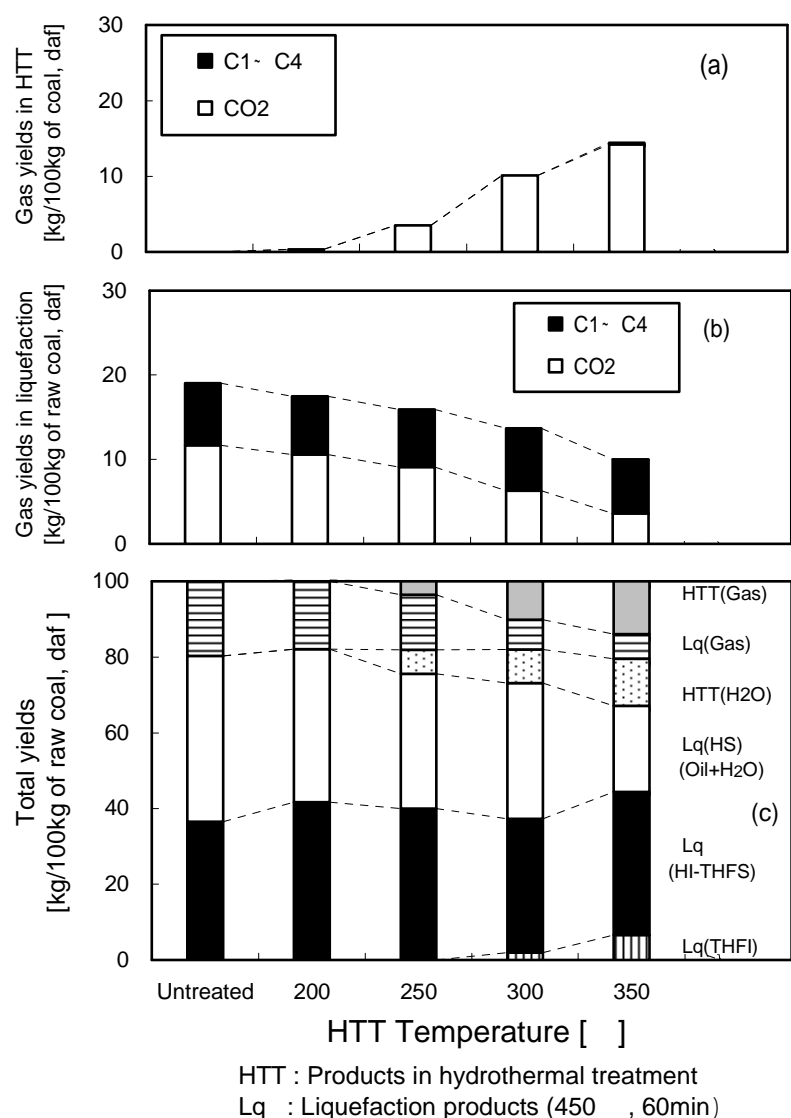


図 3.4 水熱処理および水熱処理炭の液化における生成物収率

水熱処理と、それに続いて行なった液化反応における収率の合計を、生褐炭基準で図 3.4(c)に示す。水熱処理と液化におけるガス収率の合計は、水熱処理温度に依らず、概ね一定であった。すなわち、水熱処理で生成した CO₂ 量に応じて、液化での CO₂ 生成量が減少した。水熱処理における H₂O の生成量は、水熱処理温度が高くなるに従って増加した。また、水熱処理温度が 300 °C 以下の場合、水熱処理における H₂O と液化における HS(Oil+H₂O) の合計収率が概ね一定であった。したがって、300 °C 以下の水熱処理の場合、水熱処理と液化における H₂O 収率の合計は一定と考えられる。また、300 °C の水熱処理では僅かに THFI の生成が認められ、350 °C の水熱処理では、顕著に THFI 収率が増加し、HS(Oil+H₂O) の収率が減少した。

液化反応で得られた HI-THFS 留分の H/C 値, O/C 値および fa 値を図 3.5 に示す。水熱処理温度が高くなるに従って、HI-THFS 留分の H/C 値、O/C 値は低下し、若干、重質化の傾向が認められる。また、fa 値は 350 で増加傾向が認められ、側鎖の分解もしくは縮重合反応が進んだ可能性が考えられる。これらの結果は、水熱処理温度を高めるに従って、褐炭の液化反応性が低下している可能性を示唆しており、その傾向は 350 で顕著に認められた。

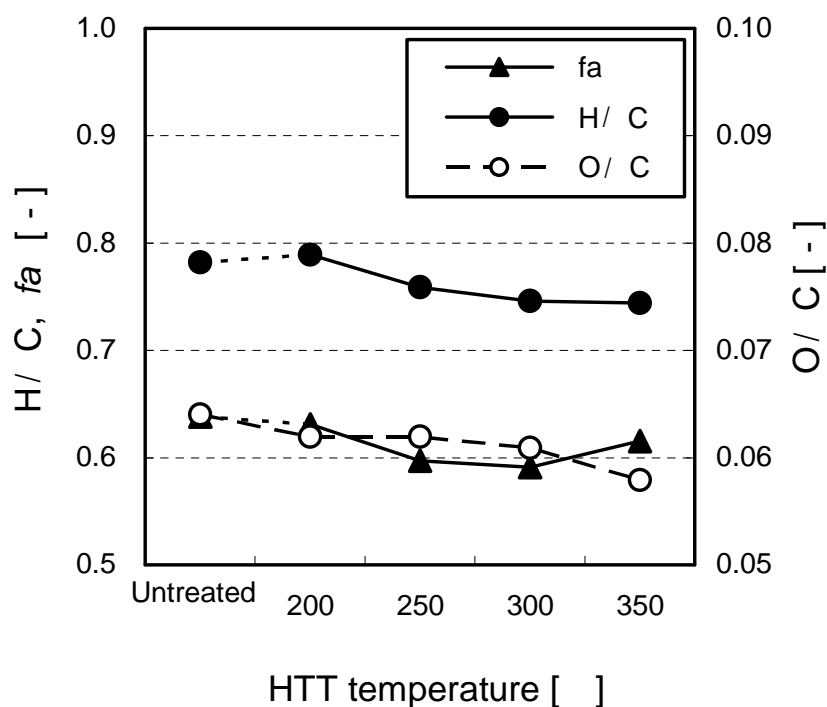


図 3.5 水熱処理温度と、液化反応で得られた HI-THFS 留分の H/C, O/C および fa 値の関係

(2) 水熱処理および液化実験 (PDU)

豪州のチューブラーリアクタでの水熱処理(325 、 17 min)における CO₂、H₂O の収率は、各々 4.5、3.0 kg/100kg であり、C₁-C₄ 収率は僅か 0.1 kg/100 kg であった。水熱処理炭 (HTT coal) の分析値を、気流乾燥炭 (CD coal) とともに表 3.4 に示す。HTT coal は、CD coal に比べて揮発分および酸素の含有量が減少し、カルボキシル基量が約半分に減少していた。

予熱器出口で採取した予熱生成物の溶剤分別結果を図 3.6 に示す。HTT coal の予熱後の生成物は、CD coal に比べて重質な PI と BI-PS を多く含み、CD coal に比べて可溶化が進んでいないと判断された。

表 3.4 無処理炭(気流乾燥炭)および水熱処理炭の性状

	Proximate analysis (kg/100kg, dry basis)		Ultimate analysis (kg/100kg, daf)					Carboxyl groups mol/kg, daf
	V.M.	ash	C	H	N	S	O(diff)	
CD coal	44.4	1.6	66.8	4.8	0.5	0.3	27.6	1.63
HTT coal	41.5	1.6	70.4	4.5	0.6	0.3	24.2	0.80

	Elemental analysis (mg/kg-dry-coal)						
	Ca	Mg	Na	Si	Al	Fe	Cl
CD coal	1880	1830	480	270	1760	3790	440
HTT coal	1660	1600	110	280	1990	5230	210

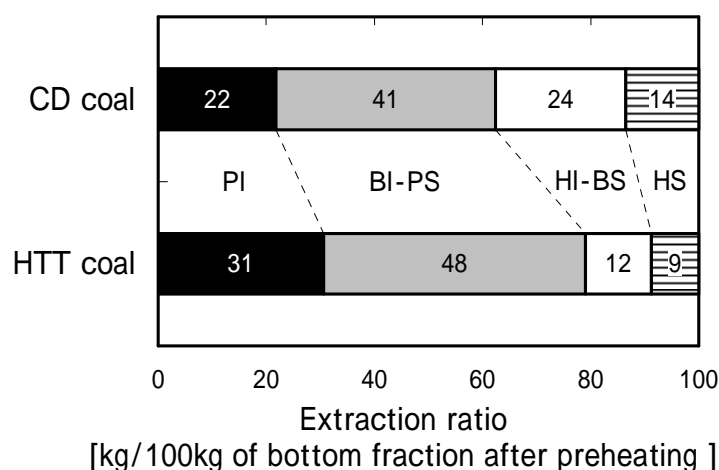


図 3.6 予熱後生成物の溶剤分別結果

水熱処理および液化反応における収率を図 3.7 に示す。HTT coal の液化反応における CO₂ および H₂O 収率は CD coal よりも少なかったが、水熱処理と液化の合計の CO₂ および H₂O の収率は、CD coal 液化時の収率とほぼ同じであった。これらの結果は、オートクレーブ実験で認められたガスの生成挙動と一致している。CD coal および HTT coal の Oil (Nap.+Solv.) 収率は、各々、24、19 kg/100 kg、CLB 収率は 43、48 kg/100 kg であり、水熱処理によって CLB 収率が増加し、油分収率が低下した。HTT coal の CLB は、CD coal の CLB と同じ PI 収率を示したが、BI-PS および HI-BS の収率が増加し、HS 収率が低下した。すなわち、HTT coal から生成した CLB は、CD coal の CLB に比べて重質であった。

これらの結果から、325 ℃、17 min の条件で得た水熱処理炭は、液化反応において油分収率が減少しており、液化特性が低下していると判断された。

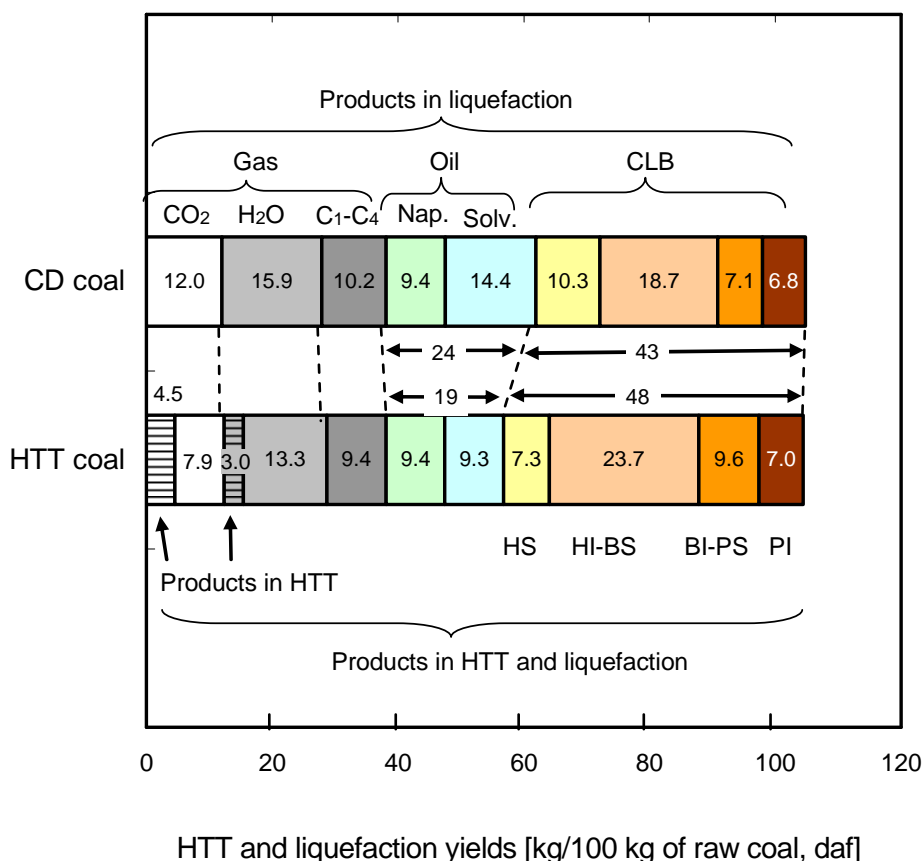
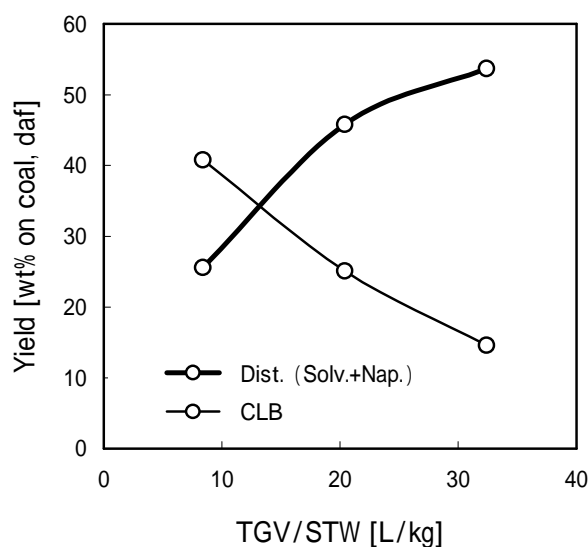


図 3.7 水熱処理，液化反応における生成物収率（PDU）

しかし、上記の HTT coal の液化収率の低下は、適切な条件で液化反応を行うことによって補うことが可能と考えられる。BCL プロセスでは、液化油収率を高めるために、CLB、HDAO のような重質生成物(ボトム)の循環(図 3.1)が採用され[7]、大きな効果が確認されている(表 1.4-3)。また、液化反応器へのガス流量(GFR)を増加させると、反応器内の軽質成分の気化が促進され、その結果、重質成分の実質滞留時間が増加し、図 3.8 に示すように顕著に液化油収率が高まること報告されている[8]。これらの方法を適用することによって、PI を除くほとんどの重質物を Oil に転換することができることが知られている。

HTT coal からの液化生成物は、図 3.7 に示したように CD coal に比べて BI-PS のような重質生成物を多く含んでいるものの、PI の収率は CD coal と同等であることから、実際の液化プロセスでは、上記の手法を適用することによって、水熱処理による液化反応性の低下を補うことができると考えられる。

また、水熱処理は、2.3.2項に記したように液化反応に供する褐炭・溶剤スラリーの粘度を著しく低下させることによって、褐炭・溶剤スラリーの褐炭濃度を高められ、単位時間・単位反応器容積あたりの液化効率を1.4倍に高められるため、本実験で認められた液化反応性の低下を補う以上の効率改善が見込まれる。



Liquefaction conditions ; 450 , 14.7 MPa, 60 min, Fe₂O₃+S, 3 wt% as Fe on daf coal, S/Fe=1.2
 TGV/STW ; Ratio of gas flow rate by volume at liquefaction condition to weight of feed solvent

図 3.8 褐炭液化反応におけるガス循環量と液化収率の関係 [8]

以上のように、本実験の液化条件では、水熱処理による液化反応性の低下が認められたが、適切な液化条件を採用することと、水熱処理による褐炭・溶剤スラリー中の褐炭の高濃度化等の効果を考慮すると、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有効な前処理方法と考えられる。

3.3.2 水熱処理炭のスケール生成挙動

(1) オートクレーブ実験

水熱処理によるスケール抑制効果を調べるために、まず、水熱処理の脱金属、脱炭酸効果をオートクレーブ実験で調べた。水熱処理温度がHTT coal中のNa、Ca、Mg、Clの含有量に与える影響を図3.9に示す。これらの含有量は無処理の生褐炭基準(daf)で示した。

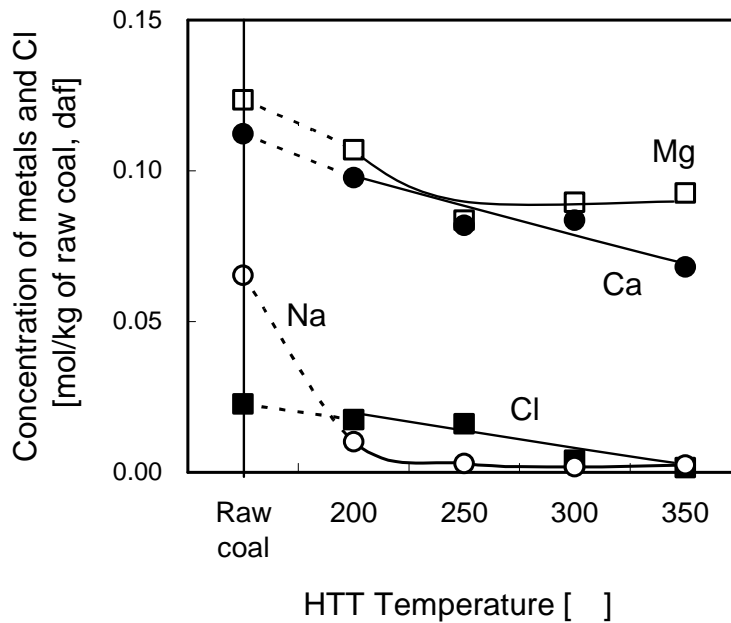


図 3.9 HTT 温度と HTT coal の金属および Cl 含有量の関係

250 において、Na は完全に除去され、Cl は半量以上が残留したが、300 の処理で Cl も完全に除去された。この結果は、Cl が有機塩素等の形態で存在していることを示唆しているかも知れない[10]。一方、Ca、Mg の含有量は、水熱処理温度が高くなるに従って徐々に低下したが、350 の水熱処理後も半量以上が残留した。

Ca、Mg の合計濃度を、カルボキシル基類の濃度とともに図 3.10 に示す。Ca、Mg 濃度(mol/kg) の合計は、カルボキシレート濃度の約半分であり、水熱処理炭中の Ca、Mg がカルボキシレートとして存在していることを示している。カルボキシレートは、熱的に安定な化合物であることが知られており[2]、Ca、Mg を完全に除去するためには、少なくとも 350 以上の高温で分解することが必要と考えられる

以上の結果より、300 以上の水熱処理によって、Na と Cl はほぼ完全に除去できるが、Ca および Mg を十分に除去することは難しいと判断された。しかし、Ca や Mg のスケールは炭酸塩として析出することから、カルボキシル基類の大半が分解除去されれば、CaCO₃ 等の炭酸塩スケールの生成量は、Ca や Mg の除去率以上に低減される可能性も考えられる。これらのスケール抑制効果を、PDU を用いた 200 h 以上の連続液化実験（次項）で調べた。

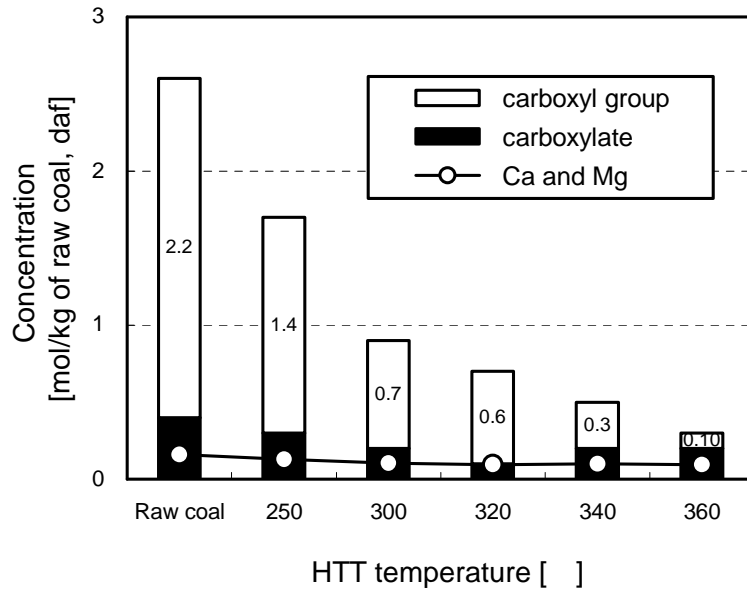


図 3.10 HTT coal のカルボキシル基類濃度および Ca、Mg 濃度

(2) PDU による連続液化実験

水熱処理によるスケール抑制効果を調べるために、HTT coal および CD coal に対して、各々、200 h 以上の連続液化実験を PDU を用いて行なった。3 基の液化反応器および気液分離器間を連結した 3 mm の配管 (図 3.1) における差圧の発生状況を図 3.10 に示す。CD coal の場合、各配管の差圧は液化実験の時間経過とともに増加した。一方、HTT coal の場合は、第 1 ・第 2 反応器を連結する配管 (CP-1) の差圧の発生が認められず、CP-2、CP-3 の差圧は CD coal よりも遥かに小さく、約 400 h 以降で増加しなくなった。

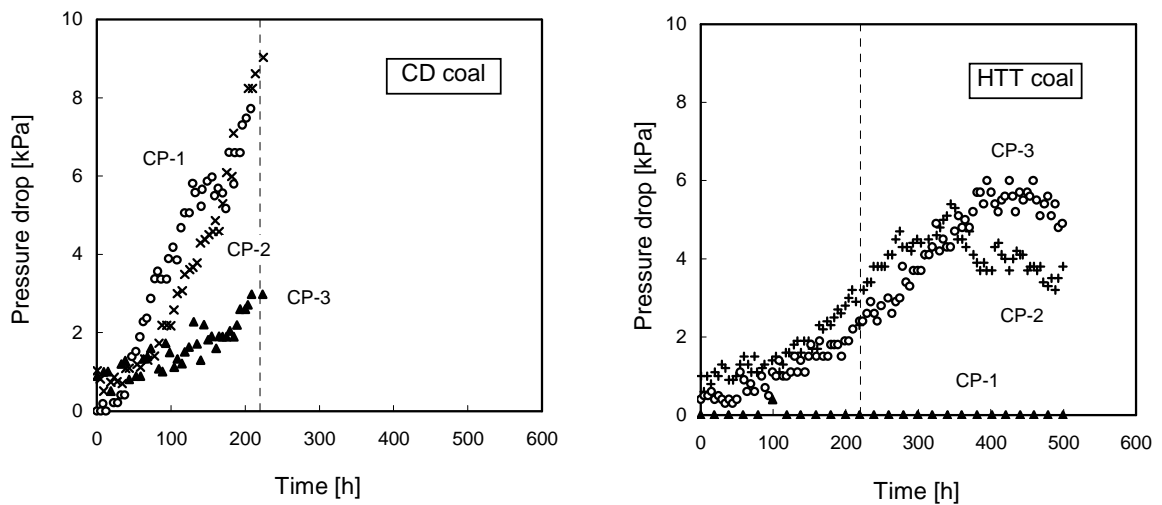


図 3.10 PDU を用いた液化実験における液化反応器連結配管 (図 3.1) の差圧発生状況

本実験の液化スラリー (Dist. と CLB の混合物) の粘度を BCL プロセスのスラリー粘度推算式[10]を用いて推算し、推算されたスラリー粘度 ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ オーダー) から Re 数を計算した結果、この液化スラリーの Re 数は数十万と計算され、本実験範囲では常に十分な乱流と判断された。そこで、図 3.11 に示した差圧 (P) を Fanning 式 (式 (1)) に適用して、配管内に析出したスケールの厚みを推算した。

$$P = kV^2/D \quad (1)$$

V スラリー流速 [m/s], D 流路の径 [mm], k 定数

流路の径およびスケール厚みの推算結果を表 3.5 に示す。液化時間 220 h における CD coal のスケール厚みは 0.3 - 1.0 mm、220 h での HTT coal のスケール厚みは 0 - 0.4 mm と推算され、CD coal の半分以下と推算された。

表 3.5 PDU を用いた連続液化実験における液化反応器の連結配管の流路径およびスケール厚みの推算値

Feed coal	Operation time (h)	Pipe No.	Diameter of flow channel (Estimated) (mm)	Scale thickness (Estimated) (mm)
CD coal	220	CP-1	1.0	1.0
		CP-2	1.0	1.0
		CP-3	2.4	0.3
HTT coal	220	CP-1	3.0	0
		CP-2	2.2	0.4
		CP-3	2.4	0.3
	500	CP-1	3.0	0
		CP-2	1.8	0.6
		CP-3	1.4	0.8

HTT coal の差圧の増加が約 400 h 以降の運転で止まった現象は、時間経過に伴ってスケール析出速度が低下し、最終的には析出が止まったことを示している。すなわち、実験開始時は 3 mm であった流路径が、時間経過とともに、スケールの析出によって小径化し (スケール厚み 0.4 mm では流路径は約 2.2 mm)、スラリーの線流速が速くなった結果、単位時間・単位配管面積あたりのスケール生成速度が低下し、400 h 以降で成長が止まったと考えられる。CD coal の場合は、HTT coal に比べてスケール原因物質を多量に含むため、スケール生成速

度が大きく、200 h 以降で差圧が急激に上昇する傾向が認められたため、スケール析出の停止を確認できなかった。

次に、スケールの組成を調べ、各元素の析出挙動を調べた。スケールの元素分析値と、下式によって求めた各元素の析出率を表 3.6 に示す。

$$\text{元素 X の析出率} = \frac{(\text{スケール回収量} \times \text{スケール中の X 濃度})}{(\text{石炭供給量} \times \text{石炭中の X 濃度})} \times 100$$

表 3.6 スケールの元素分析値および各元素の析出率

(a) Elemental analysis of scale (wt% on scale)								
Coal	Operation time	Pipe No.	Ca	Mg	Na	Cl	Fe	Si
CD coal	220 h	CP-1	7.6	4.6	22.6	35.0	9.9	1.3
		CP-2	25.1	2.5	10.8	15.7	2.0	1.8
		CP-3	24.9	5.6	6.9	9.4	3.2	4.4
HTT coal	500 h	CP-1	40.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		CP-2	26.9	1.2	5.4	8.3	8.7	2.0
		CP-3	22.6	1.5	12.9	16.8	3.0	2.2

(b) Deposition ratio (wt% on feed element)								
Coal	Operation time	Pipe No.	Ca	Mg	Na	Cl	Fe	Si
CD coal	220 h	CP-1	0.04	0.02	0.42	0.70	0.02	0.04
		CP-2	0.16	0.02	0.27	0.43	0.01	0.08
		CP-3	0.12	0.03	0.12	0.19	0.01	0.14
		Total	0.31	0.07	0.81	1.3	0.04	0.27
HTT coal	500 h	CP-1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		CP-2	0.06	0.00	0.18	0.14	0.01	0.03
		CP-3	0.04	0.00	0.39	0.26	0.00	0.03
		Total	0.11	0.01	0.57	0.41	0.01	0.05

CD coal の Cl では 1.3 %の析出が認められたが (表 3.6(b))、それ以外の金属成分の析出率は 1.0 %以下であった。HTT coal における析出率は、いずれの元素も CD coal に比べて小さかった。CD coal (220 h 実験) と HTT coal (500 h 実験) から析出したスケールの XRD 測定結果を表 3.7(a) に示す。Ca や Mg は CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の形態の炭酸塩として存在していることがわかる。この XRD 測定結果と、スケール回収量およびその元素分析値 (表 3.6(a)) から、スケールを構成する化合物の重量を推算した (表 3.7(b))。Ca、Mg を含むスケールの量は、スケールの Ca、Mg 含有量を CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に換算して求めた。Na は大半が NaCl として存在していたが、少量の Na_2CO_3 も認められたため、NaCl 量は Cl 含有量から求め、残

りの Na は Na_2CO_3 として計算した。Fe_{1-x}S と SiO₂ の量は、Fe 量および Si 量から計算した。

以上の方法で求めたスケール析出量は、表 3.7(b) に示すように、CD coal の場合、合計 20.8 mg/100 cm²、HTT coal では 11.3 mg/100 cm² であり、HTT coal の運転時間は CD coal の 2 倍以上であったが、そのスケール析出量は約半分であった。

表 3.7 スケールの XRD 測定結果および化合物量推算値

(a) Xray diffraction analysis

Coal	Operation time	Pipe No.	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	NaCl	Na ₂ CO ₃	Fe _{1-x} S	SiO ₂
CD coal	220 h	CP-1	+	++	+	Tr	+++	±
		CP-2	+++	+	±	Tr	+++	++
		CP-3	+++	+	±	Tr	++	++
HTT coal	500 h	CP-1	++	-	+	-	+	-
		CP-2	+++	tr	++	Tr	++	+
		CP-3	+++	tr	++	Tr	+	+

++++ Very strong, +++ Strong, ++ Middle, + Weak, ± Very weak, Tr Trace, - Not detected

(b) Estimated amounts of scale components [g/100cm²]

Coal	Pipe No.	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	NaCl	Na ₂ CO ₃	Fe _{1-x} S	SiO ₂	Total
CD coal	CP-1	0.0	1.5	3.6	0.0	0.97	0.18	6.2
	CP-2	4.4	1.1	2.2	0.13	0.26	0.33	8.4
	CP-3	2.4	1.8	0.9	0.11	0.31	0.57	6.1
	Total	6.8	4.4	6.7	0.2	1.5	1.1	20.8
HTT coal	CP-1	0.15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
	CP-2	3.7	0.35	0.80	0.00	0.80	0.25	5.9
	CP-3	2.7	0.40	1.5	0.25	0.25	0.25	5.3
	Total	6.5	0.8	2.3	0.3	1.1	0.5	11.3

以上の計算によって求めたスケール析出量とその原因物質の供給量の関係を図 3.12 に示す。CD coal の場合、CP-1 (第 1 ~ 第 2 反応器間の連結配管) での主な析出物は NaCl であり、その他、CaMg(CO₃)₂ と Fe_{1-x}S も認められた。CP-2 (第 2 ~ 第 3 反応器間の連結配管)、CP-3 (第 3 ~ 気液分離器間の連結配管) では、CP-1 に比べて NaCl と Fe_{1-x}S の析出量が減少し、CaCO₃ の析出量が増加した。

一方、HTT coal の場合は、CP-1 ではスケールの析出が認められず、CP-2、CP-3 での析出量も CD coal に比べて少なかった。HTT coal での運転時間は CD coal の 2 倍以上であったが、HTT coal から生成したスケールの合計量は CD coal の約半分であった。HTT coal の液化では、NaCl と CaMg(CO₃)₂ の析出量が CD coal に比べて特に減少した。さらに、水熱処理で濃度が低下しなかった Fe_{1-x}S や SiO₂ の析出量も減少し、HTT coal の液化運転では、全てのスケール成分の析出量が CD coal に比べて減少した。

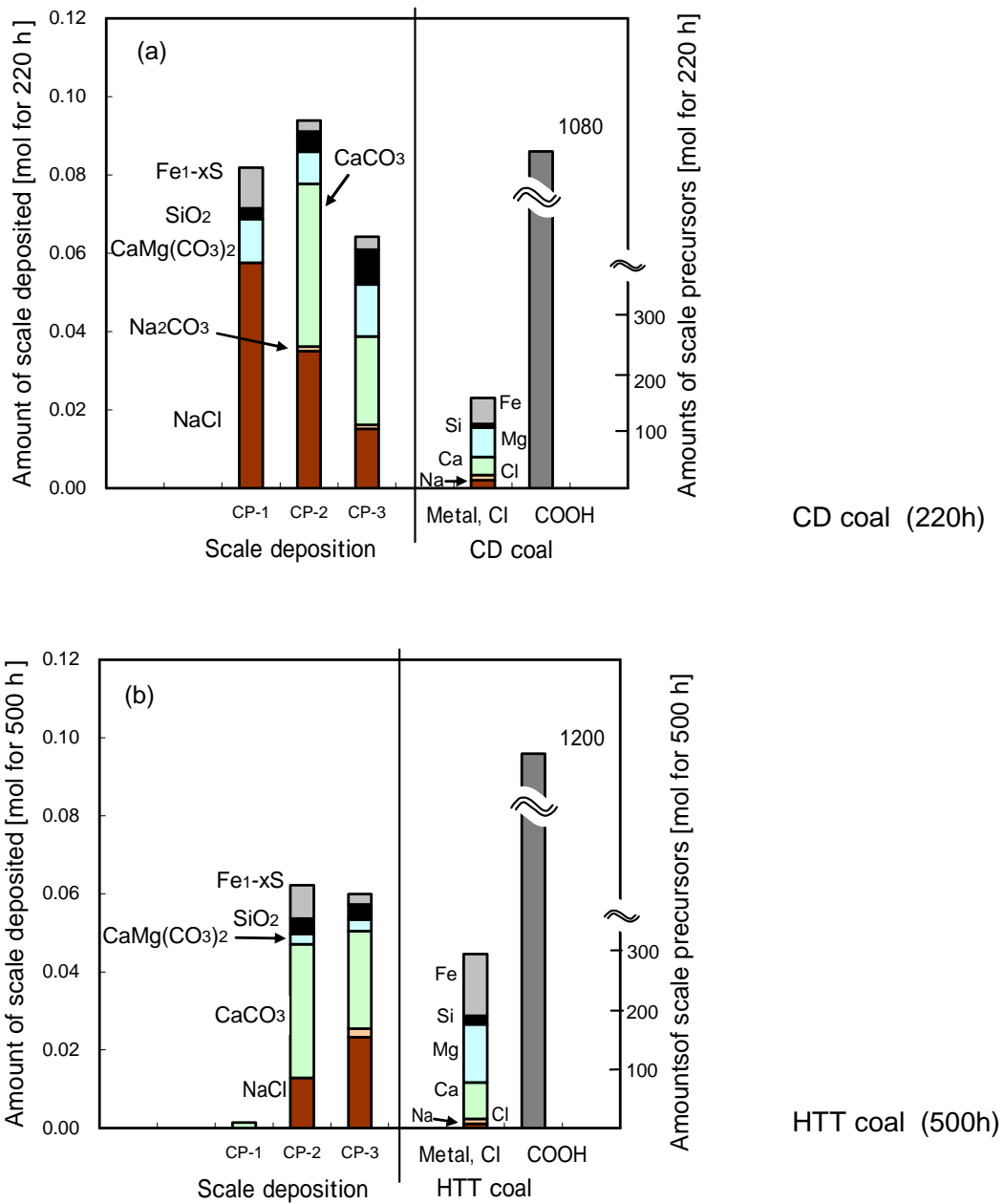


図 3.12 スケール析出量とスケール原因物質供給量

図 3.12 に示すように、HTT coal の 500 h の運転の間に供給した Ca、Mg、Fe、Si の量は、CD coal 液化の 220 h の間に供給した量よりも多かったが、HTT coal 液化時の、これら全ての元素の析出量は、CD coal 液化運転時に比べて少なかった。以上の結果から、スケール析出量はスケール前駆体の供給量のみでは説明できず、スケール前駆体の濃度が大きく影響していると考えられた。そこで、各スケール原因物質の濃度を、スケール原因物質の析出速度とともに図 3.13 に示した。

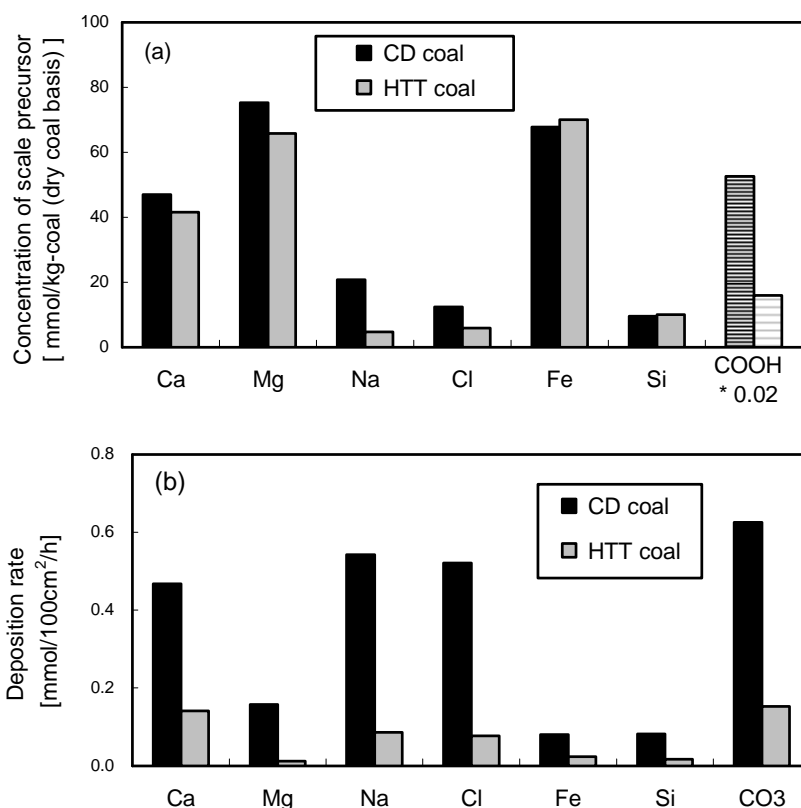


図 3.13 スケール原因物質の濃度とスケール成分の析出速度

HTT coal 液化運転時のスケール析出量が減少した理由は、以下のように考えられる。NaCl 析出量の減少は、HTT による Na、Cl の除去によって液化反応器に供給された Na、Cl の濃度が低下したこと、また、CaCO₃ および CaMg(CO₃)₂ の析出量の減少は、カルボキシル基濃度の低下に依ると考えられる(図 3.13)。Fe と Si は HTT によって濃度が低下しなかったが(図 3.13)、Fe_{1-x}S と SiO₂ の析出量は減少した(図 3.12)。この現象は、Fe_{1-x}S や SiO₂ が、CaCO₃ や NaCl などの主要な析出成分に同伴して析出するためと考えられ、CaCO₃ や NaCl の析出量が減少した結果、Fe_{1-x}S と SiO₂ の析出量も減少したと推定される。

以上のように、水熱処理はスケール原因物質の濃度減少(図 3.13)から予想される以上に大きなスケール抑制効果が得られ、褐炭液化プロセスのスケール対策の前処理として有効と考えられた。特に、Fe_{1-x}S と NaCl の析出量低減は、実プラントのスケール問題改善において大きな意味がある。その理由は、Fe_{1-x}S と NaCl は、反応器間配管等の他の配管に比べて

細い予熱器の配管に析出するためであり、これらの析出量低減は操業安定性の向上に大きく寄与すると考えられる。

以上の結果から、褐炭直接液化プロセスにおける水熱前処理は、スケール抑制による運転安定性の向上と液化油生産性の向上の両者に寄与する、有効な前処理方法と考えられた。

3.4 結言

褐炭の水熱前処理が、BCL プロセスの液化反応およびスケール析出挙動に与える影響を調べた。水熱処理炭の液化実験では、無処理炭（気流乾燥炭）に比べて液化油収率の低下が認められた。しかし、水熱処理は褐炭・溶剤スラリーの粘度を著しく低下させ、反応器に供給できる褐炭濃度を大きく高められるため、プラントの褐炭処理効率を大きく向上させ、液化油生産性を高められると考えられた。

スケール抑制の観点から、オートクレーブ実験で水熱処理による脱金属効果を調べた結果、Na や Cl は 300 程度でほとんど除去されたが、Ca や Mg は半分以上の残留が認められた。しかし、PDU を用いた 200 h 以上の連続液化実験において、水熱処理炭からのスケール析出量を調べた結果、無処理炭の 2 倍以上の運転時間の液化実験を行っても、無処理炭の約半分の析出量となり、400 h 以降は析出が停止した。水熱処理によって Ca や Mg の炭酸塩の析出量が大きく減少し、さらには水熱処理で濃度が低下しなかった SiO₂ や Fe_{1-x}S の析出量も減少した。すなわち、水熱処理によるスケール原因物質の濃度低下よりも、はるかに大きなスケール抑制効果が認められた。水熱処理による炭酸塩析出量の減少は、カルボキシル基類の濃度減少に起因し、また、SiO₂ 等の減少は、CaCO₃ のような主要スケール成分の析出量減少に伴って、それらとの同伴して析出する量が減少したためと考えられた。

BCL プロセスのパイロットプラントでは、1770 h の連続運転が達成されており[11,12]、上記実験で確認された水熱処理のスケール抑制効果は、目標の 8000 h 連続運転の達成に大きく寄与すると考えられる。以上の結果より、BCL プロセスの前処理技術としての水熱処理は、液化プラントの液化油生産性と安定運転性の向上に寄与する有効な方法と考えられた。

参考文献

- 1 Serio, M.A., P. Solomon, E. Kroo, S. Charpenay, "Water Pretreatment of Coal," *ACS Div. of Fuel Chem. Preprints* **36**(1991)7-14.
- 2 Potas, T.A., R. Sears, D. Maas, G. Baker, W. Wilson, "Preparation of hydrothermally

- treated LRC/water fuel slurries," *Chemical Engineering Communication*. **44** (1986)133-151.
- 3 Morimoto, M., H. Nakagawa, K. Miura, "Conversion of a wide range of Low-rank coal into upgraded coals and thermoplastic extracts having similar chemical and physical properties using degradative hydrothermal extraction," *Energy and Fuels*, **24** (2010) 3060-3065.
 - 4 Momono, E., J. Imai, T. Kaneko, Y. Kageyama, "Study on the formation of carbonate scale in coal liquefaction, - Deposition behavior of carbonate scale on test piece - " *Proceedings of the coal conference of the Japan Institute of Energy* , (1995)295-298.
 - 5 Schafer, H.N.S., "Determination of carboxyl groups in low-rank coal," *Fuel*, **63** (1984) 723-726.
 - 6 Okuma, O., K. Saito, A. Kawashima, K. Okazaki, Y. Nakako, "Characterization of heavy organic products derived from brown coal in BCL process. Effects of liquefaction conditions on properties of CLB in primary hydrogenation," *Fuel Processing Technology*, **14**(1986)23-37.
 - 7 Okuma, O., "Liquefaction process with bottom recycling for complete conversion of brown coal," *Fuel*, **79**(2000)355-364.
 - 8 Okuma, O., M. Yasumuro, T. Matsumura, "Effect of gas flow rate on brown coal liquefaction with a continuous reactor system." *Fuel*, **75**(1996)313-321.
 - 9 Ikari, K., K. Tazawa, Y. Kageyam, "Studies on brown coal liquefaction (8) De-chlorination of organic chlorine compound," *Proceedings of the coal conference of the Japan Institute of Energy*, (1991)153-156.
 - 10 Okuma, O., K. Mae, S. Yanai, Y. Nakako, "Viscosity of brown coal-solvent slurry," *Fuel Processing Technology*, **22**(1989)73-86.
 - 11 Okuma, O., S. Yanai, M. Yasumuro, E. Makino, "Scales and sediments formed during liquefaction of Victorian brown coal with a 50 ton (dry coal)/day pilot plant," *Journal of the Japan Institute of Energy*, **78**(1999)232-344.
 - 12 NEDO, NBCL. *Brown coal liquefaction project, Summary*. March (1994)

第4章 水熱処理炭・水スラリーの油水置換（油添造粒）

4.1 緒言

BCL プロセスの液化前処理技術として水熱処理の効果を調べ、褐炭・溶剤スラリーの粘度低減効果（2章）やスケール抑制効果（3章）が得られることを明らかにした。このような好ましい性質に改質された水熱処理炭を液化工程に供給するためには、水熱処理後の水スラリーを液化溶剤スラリーに変換（油水置換）することが必須である。水熱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、水スラリーをろ過した後に脱水し、溶剤スラリーに変換する方法も考えられるが、微粉化が進んだ水熱処理炭の水スラリーを工業的規模でろ過することは現実的ではない。

そこで本章では、水熱処理炭・水スラリーの油水置換方法として、油添造粒法の適用性を調べた。油添造粒法は、石炭の水スラリーに溶剤を加え、有機物である石炭と溶剤が凝集する際に、無機物である灰分を水層に分離するとともに、石炭・溶剤の凝集物として、石炭を水スラリーから分離・回収する方法である[1,2]。油添造粒法をBCLプロセスに適用する方法として、図4.1のフローを想定した。すなわち、液化プロセス自生の溶剤を凝集溶剤として用い、油添造粒法によって水熱処理炭の水スラリーを溶剤スラリーに変換する方法である。ただし、この想定フローは、液化溶剤によって目的の油水置換が行えなければ成り立たない。油添造粒の可否に影響する重要な要件は、石炭と親和性の高い溶剤を選択することである。処理対象炭と凝集溶剤の親和性は、両者のO/C値が近いほど高いと考えられるが[3]、褐炭のO/C値は約0.3、通常の液化溶剤は0.05以下と大きな差がある。しかし、水熱処理によって処理対象炭のO/C値は低下し（表2.4）、疎水性が高まるため、無処理褐炭に比べて溶剤との親和性が改善される可能性がある。

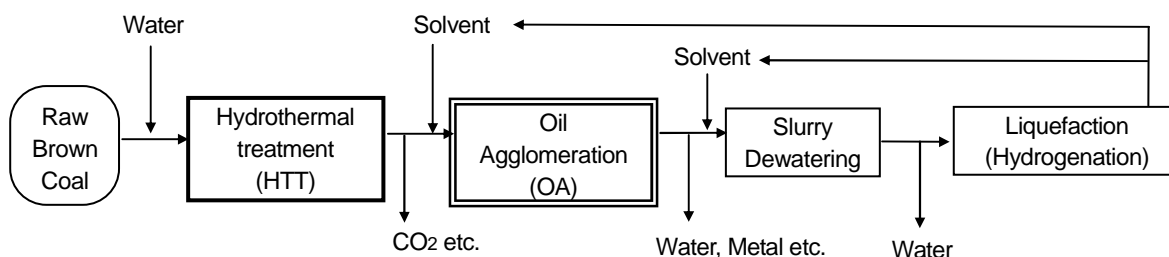


図 4.1 水熱処理および油添造粒法の BCL プロセスへの導入方法案

油添造粒によって得られる水熱処理炭と液化溶剤の凝集物は、さらに液化溶剤を加えることによって、容易に褐炭・溶剤スラリーに変換することができる。この処理炭は数 10 wt% の水分を含むと予想されるため、この残留水を従来どおりの油中脱水法で脱水し、液化工程に供する。また、油添造粒法によって、水熱処理炭中のスケール原因物質である金属類を、さらに低減できる可能性も考えられる。

以上のプロセスを想定して、プロセス自生の液化溶剤を用いた油添造粒法による、水熱処理炭・水スラリーの油水置換の可能性と、脱金属効果を調べた。

4.2 実験

4.2.1 試料

実験に用いた Morwell I 生褐炭の性状を表 4.1 に、溶剤の分析値およびその製造条件を表 4.2 に示す。生褐炭はブレンダーミルで 1 mm 以下に粉碎した後、水熱処理に供した。

表 4.1 水熱処理および油添造粒に用いた生褐炭の性状

Proximate analysis (wt %, as received)			Ultimate analysis (wt %, daf)					Metal content (wt %, dry basis)			
moist	ash	V.M.	C	H	N	S	O(diff.)	Ca	Mg	Fe	Na
59.9	1.12	21.7	66.7	4.68	0.41	0.25	27.9	0.35	0.20	0.18	0.15

表 4.2 油添造粒に用いた溶剤の性状、沸点範囲および製造条件

	Ultimate Analysis (wt%)					Atomic ratio		NMR	Boilin point range
	C	H	N	S	O(diff.)	H/C	O/C	fa	
Solv-A ^{*1}	87.1	9.3	0.7	0.05	2.8	1.28	0.024	0.51	180 - 420
Solv-B ^{*2}	83.7	9.8	0.7	0.06	5.8	1.41	0.052	0.55	180 - 300
Coal tar	86.3	5.0	0.9	0.42	7.4	0.69	0.064	0.95	> 205 (504 で70 vol.%留出)

*1 Liquefaction conditions ; 440 °C, 20 MPa, b.p. 180 ~ 420

*2 Liquefaction conditions ; 440 °C, 20 MPa, b.p. 180 ~ 300

油添造粒に用いた溶剤は、0.1 ton/日（乾燥炭基準）PDUの一次水添工程で得られた循環溶剤と、市販のコールタールである。Solv-Aは一次水添循環溶剤留分（沸点 180-420 ）、Solv-Bはその低沸点留分（沸点 180-300 ）であり、Solv-Aよりも酸素含有量が高い。市販のコールタール（（株）二和田商店）は、油添造粒の操作方法を確立するために用いた。用いたコールタールの芳香族性、酸素含有量、沸点は、液化溶剤よりも高かった。

4.2.2 実験方法

（1）水熱処理

油添造粒用の水熱処理炭・水スラリーは、電磁誘導攪拌式の5L-オートクレーブを用いて調製した。オートクレーブに生褐炭および水を各500g入れ、N₂雰囲気（初圧0.1MPa）において約3 /minで320 まで昇温し、320 で20min保持して調製した。水熱処理温度を320 に設定した理由は、320 でNaやClは概ね完全に除去され、それ以上に温度を高めてもCaやMgの除去率が高まらないことと（図3.9）、320 以上では液化反応性の低下が危惧される（図3.4）ためである。後述の複数の実験に用いる水スラリーを得るために、以上の水熱処理実験を同一条件で複数回おこない、得られた各スラリーに対して、水熱処理後の処理方法（ろ過、洗浄、油添造粒）を変えて、脱金属率などを調べた。

（2）油添造粒

水熱処理炭を含む水スラリーと造粒溶剤を用いて、図4.2のフローに従って油添造粒処理を行った。油添造粒は、凝集、造粒、ふるい分離の三工程からなる。油添造粒の三工程（図4.2）の操作を以下に示す。

凝集工程

内容積1.5Lのミキサーに、水熱処理炭の水スラリー（約1.0kg）と10wt%（daf coal basis）の溶剤を入れ、約10,000ppmの高速攪拌を3分間おこない、静置した後に、石炭と溶剤の凝集状態を目視観察した。水熱処理炭と溶剤からなる凝集物の生成が認められるまで、溶剤を10wt%ずつ添加して、この溶剤添加と高速攪拌を繰り返した。

造粒工程

石炭と溶剤からなる凝集物が水層から分離した後、全量を内径90mmの円筒容器に移し、幅75mm ×高さ60mmHの攪拌翼によって1,000rpmの低速で3分間攪拌し、造粒した。

ふるい分離

目開き 1 mm のふるいを用いて、造粒物を処理水から分離した。得られた造粒物は、乾燥せず、そのまま分析に供した。

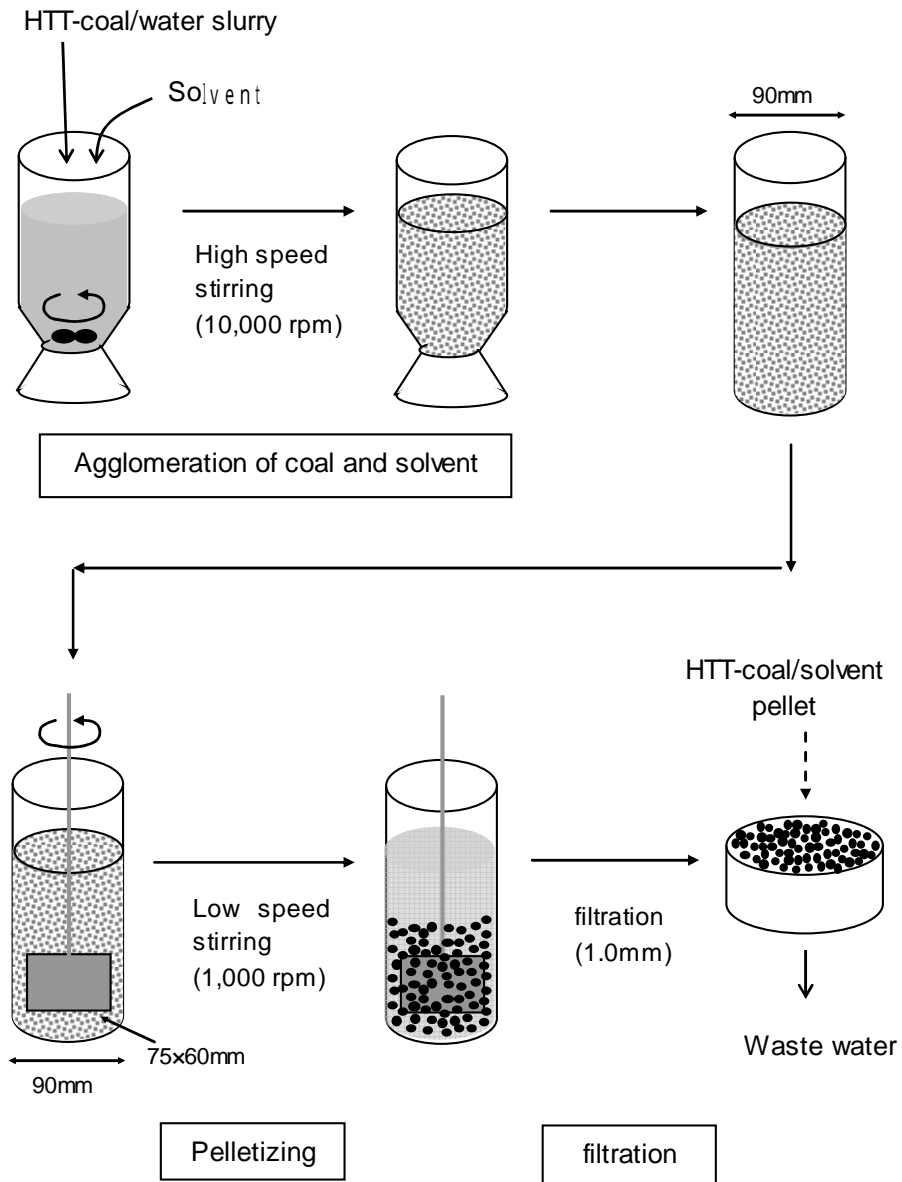


図 4.2 油添造粒の手順

4.2.3 分析方法

生褐炭および水熱処理炭の性状は、2.2.3 項と同様に、工業分析、元素分析、金属分析によって調べた。また、水熱処理および油添造粒で排出された処理排水の性状も分析した。各々の分析方法を以下に記す。

pH, COD_{Cr}, BOD, SS, n-Hex, total phenol ; JIS K0102 および環境省告示 59 号

Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺-N ; イオンクロマトグラフ法 (Dionex, DX 500)

TOC ; TOC メーター (Shimadu, TOC-C)

Na ; ICP 発光分析法 (Shimadu, ICPV-1017)

油添造粒法で回収できなかった水熱処理炭の量は、処理排水の SS (Suspended solid, 1 μm ろ過物の重量) によって求めた。また、油添造粒ペレットの組成として、水熱処理炭、溶剤および水分の重量を調べた。油添造粒ペレットの水分量はカールフィッシャー法 (Mitsubishi Chemical Analytec, CA-200)、溶剤含有量はヘキサン抽出による重量法で調べた。回収した水熱処理炭量 (乾燥重量) は、ヘキサン抽出後の残渣を、減圧条件下、110 で 2 h 乾燥し、その残渣重量によって求めた。

4.3 結果と考察

4.3.1 水熱処理炭・水スラリーの油添造粒による油水置換

320 、20 min の条件で調製した水熱処理炭の灰分分析値、元素分析値、金属含有量を、原料の生褐炭とともに表 4.3 に示す。

表 4.3 油添造粒に供した水熱処理炭の性状

Coals	ash (wt %, dry basis)	Ultimate analysis (wt %, daf)					Metal content (wt %, dry basis)				
		C	H	N	S	O(diff.)	Ca	Mg	Fe	Na	Cl
Raw coal	2.9	66.7	4.7	0.4	0.25	27.9	0.35	0.20	0.18	0.15	0.040
HTT coal *	1.9	75.6	4.9	0.5	0.24	18.7	0.37	0.22	0.25	0.06	0.015

* after filtration without washing

水熱処理後の回収炭重量と灰分濃度から求めた水熱処理炭 (daf) の収率は 80 wt%であった。320 の水熱処理によって、O 含有量の低下が認められた。水熱処理炭の金属含有量は、水熱処理後にろ過のみを行った処理炭 (水洗なし) の分析値を示している。水熱処理によって、Na と Cl の濃度低下が認められたが、Ca, Mg, Fe の濃度は低下しなかった。

上記の水熱処理炭の水スラリーを用いて、図 4.3~図 4.8 に示す油添造粒実験を行った。これらの写真は、造粒溶剤としてコールタールを用いた場合の外観であるが、液化溶剤を用いた場合の外観も同様であった。



図 4.3 凝集前の外観
(水熱処理炭の水スラリーに溶剤を加えた状態)



図 4.4 凝集状態の外観(1)
(造粒溶剤を加え、高速攪拌した後)



図 4.5 凝集状態の外観(2)
(造粒溶剤添加、高速攪拌後)
石炭・溶剤の凝集物が水層と分離

水熱処理炭の水スラリーに、コールタールを 10 wt% (水熱処理前の生褐炭基準 (daf)) ずつ添加し (図 4.3)、添加の度に 3 分間の高速攪拌による凝集操作を行い、合計 50 wt%まで添加したが、コールタールと石炭の凝集は認められなかった。コールタールの酸素含有量が高く、すなわち親水性が高いために水層が分離しないと判断し、疎水性を高めるために 10 wt% のトルエンを添加した。その結果、図 4.4、図 4.5 に示すように、添加溶剤 (コールタールとトルエンの混合液) と石炭の凝集 (粒径 1 mm 強) と、水の分離が目視で認められた。

造粒溶剤として、液化溶剤 (Solv-A, Solv-B) を用いた場合は、いずれの場合も 51 wt% を添加した際に、凝集状態が得られた。液化溶剤はコールタールに比べて酸素含有量が低い (表 4.2)、疎水性を調節するためのトルエンを添加する必要がなかった。

水熱処理炭と添加溶剤が凝集したスラリーを、90 mm の円筒容器 (図 4.6) に移し、幅 75 mm の攪拌翼を用いて 1000 rpm で攪拌すると、水熱処理炭と添加溶剤からなる造粒物が得られ、水層の中で沈降した (図 4.7)。



図 4.6 造粒器具
(90 mm 円筒, 60 × 75 mm 攪拌翼)

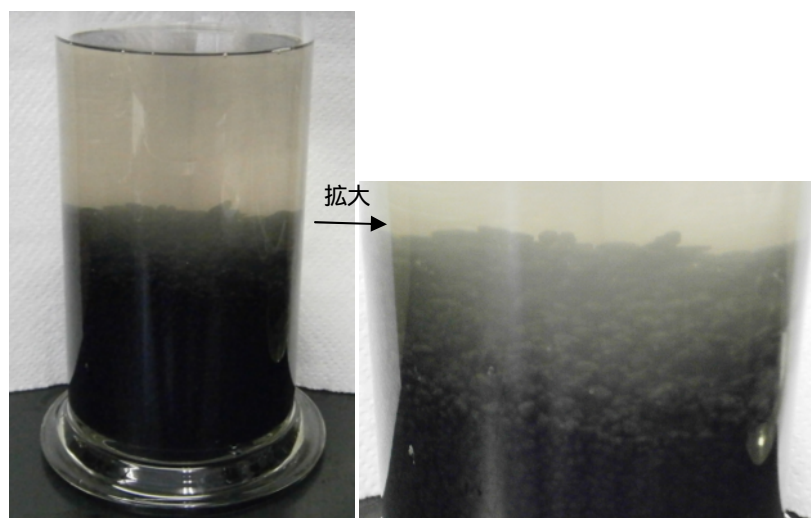


図 4.7 凝集状態の外観
(1000 rpm の低速攪拌 3 min 後)

この造粒物を、目開き 1 mm のふるいを用いて水層から分離した (図 4.8)。分離した処理水は、添加溶剤による濁りが認められるものの、石炭粉末の残留は目視では認められなかった。得られた造粒物は、目視では多量の表面水が認められたが、水切れ性が良く、ふるい分離の際にも潰れず、容易に回収でき、いずれの溶剤の場合も約 2-5 mm の粒度であった。



水スラリーから篩った造粒物

造粒物

図 4.8 水熱処理炭の油添造粒物

以上のように、褐炭液化プロセスで得られる循環溶剤留分は、組成を調整せず、そのまま油添造粒用の溶剤として活用できることが分かった。

4.3.2 水熱処理、油添造粒における収支

水熱処理(320 ℃, 20 min)および、その後の油添造粒における収支を、水熱処理前の原料褐炭(daf)を基準として図 4.9 に示す。水熱処理後の処理炭(daf)回収量は、80 kg/100 kg of raw coal(daf)であった。水熱処理後にろ過のみを行なった場合、その水分量は、生褐炭の 154 kg/100 kg から 138 kg/100 kg に減少した。水熱処理後は、乾燥せずにろ過のみを行ったため、多量の表面水が目視で認められたが、処理炭中の水分量は減少しており、褐炭細孔中の水分が水熱処理による細孔収縮によって押し出されていると考えられた。水熱処理炭の灰分量は、生褐炭の 2.9 kg/100 kg から 1.9 kg/100 kg に減少した。

Solv-A、B 各々を用いて油添造粒したペレット(OA pellet-A、B)は、造粒用に添加した液化溶剤(51.3 kg/100 kg of raw coal, daf)と概ね等量の、50.7 kg/100 kg, 48.1 kg/100 kg の溶剤を含んでいた。また、油添造粒ペレットの含水率は、各々、29 kg/100 kg, 27 kg/100 kg と、原料生褐炭の約 1/5 に減少した。この含水率は、200 ℃、約 10 MPa 加圧ろ過の条件で行なう MTE(Mechanical Thermal Expression [5])で得られる含水率と概ね同等である。油添造粒後の灰分量は、水熱処理後にろ過を行った場合よりも減少し、原料褐炭の約半分となった。

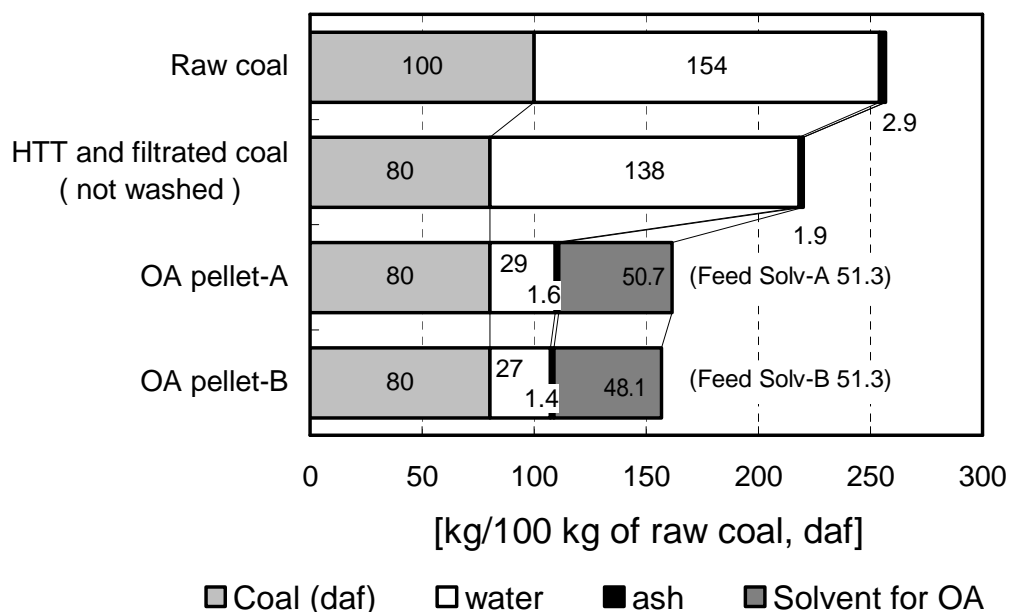


図 4.9 水熱処理・油添造粒における収支（原料褐炭基準（daf））

水熱処理および油添造粒で発生した処理水（排水）の性状を表 4.4 に示す。いずれの溶剤を用いた場合も、処理排水中の SS 量は 0.1 kg/100 kg of raw coal (daf) 以下であり、水熱処理炭は油添造粒によって概ね完全に造粒ペレットとして回収されていることがわかった。

表 4.4 油添造粒で排出された排水の性状

		HTT (after filtration)	OA (Solv-A)	OA (Solv-B)
pH	[-]	5.6	5.1	5.1
SS	[kg/100 kg of raw coal, daf]	0.012	0.009	0.012
Phenols	[kg/100 kg of raw coal, daf]	0.022	0.029	0.47

以上のように、プロセス自生の液化溶剤を用いた油添造粒法によって、水熱処理炭を水スラリーから完全に回収することができた。回収された水熱処理炭・液化溶剤ペレットに液化溶剤を加えると、容易に水熱処理炭・液化溶剤スラリーに転換できることも確認され、油添造粒法は水熱処理後の油水置換法として適用できると判断された。今後、油添造粒における固液接触・凝集の速度を把握して、操作を最適化し、連続処理として液化プロセスに組み込むことが必要である。

本法で得られた水熱処理炭・溶剤スラリーの含水率は約 28 wt% on raw coal (35 wt% on HTT coal, いずれも daf) であった。褐炭の含水率は液化反応に大きく影響し、高い含水率は反応圧を高める影響のほか、油分収率を低下させるため[6]、BCL プロセスでは、油中脱水法によって褐炭の含水率を約 10 wt% (乾燥炭基準) まで下げた後、液化反応に供している。したがって、生褐炭では 144 wt% (=154-10, 乾燥炭基準) の脱水が必要であるが、水熱処理・油添造粒を適用すると、18 wt% (=28-10) の脱水量となり、油中脱水工程の負荷を大きく低減できる。

4.3.3 油添造粒時の脱金属挙動

水熱処理と油添造粒における金属量及び塩素量の変化を図 4.10 に示す。水熱処理の結果として、水熱処理後にろ過のみを行った場合と、ろ過の後に水洗処理を行った場合の、2 方法の結果を示す。

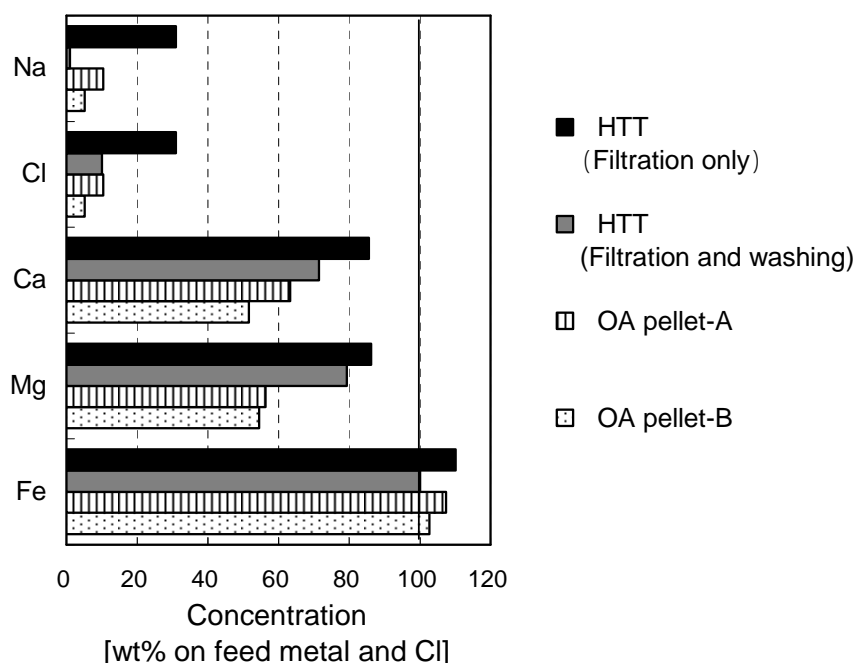


図 4.10 水熱処理・油添造粒における金属量及び塩素量の変化

いずれの処理の場合も、Fe の濃度は変化しなかった。水熱処理後にろ過のみを行った場合、Na、Cl の残留率は約 30 wt%、Ca、Mg の残留率は約 85 wt% であった。ろ過の後に水洗処理を行うと、Na、Cl の濃度はさらに大きく減少したが、Ca、Mg の濃度は僅かしか減少しなかった。水熱処理後の水スラリーに対して油添造粒を行うと、水熱処理後にろ過のみを行った場

合よりも、Na、Cl の濃度とともに Ca、Mg の濃度も大きく減少した。特に、Ca、Mg の濃度は、水熱処理後に水洗を行った場合よりも低下し、Solv-B を用いた場合に顕著な Ca 濃度の低下が認められた。

水熱処理後の Na、Cl は、水洗処理によって濃度が大きく低下した。したがって、Na、Cl は、水層へ容易に移行可能な形態、すなわち Na^+ 、 Cl^- として、水熱処理炭の表面付着水に溶解して、残留していたと推定される。一方、Ca、Mg は、水熱処理後の水洗でも濃度の低下が認められず、水熱処理炭に化学的に結合(カルボキシレート)していることが裏付けられた。しかし、低沸点留分で酸素含有量が高く、フェノール類に富む Solv-B を用いて油添造粒を行った場合には、Ca 濃度が大きく低下した。フェノール類と Ca 化合物は、Xylene 等の有機溶媒中で Ca フェノキシレート ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CaOH}$) を形成することが知られている[8]。したがって、水熱処理炭中にカルボキシレートとして存在している Ca は、水洗では抽出除去できないが、下式のように造粒溶剤中のフェノール類のプロトンとイオン交換し、フェノキシレートとして水層へ移行した可能性が考えられる。



PhOH : phenol group

以上のように、プロセス自生の液化溶剤を用いた油添造粒法によって、水熱処理炭のスケール原因物質含有量を、ろ過法よりも大きく低減できることが分かった。

4.3.4 水熱処理、油添造粒の排水性状

3章で述べたように、水熱処理はスケール抑制に非常に有効であり、かつ、褐炭・溶剤スラリー中の褐炭濃度増加という大きな効果が得られる。また、本章の実験により、プロセス自生の液化溶剤を用いた油添造粒法によって、水熱処理炭・水スラリーから水熱処理炭をほぼ完全に回収でき、液化プロセスの前処理法として、水熱処理の後に組み込めることがわかった。一方で、水熱処理では多量の汚染廃水が生成するため[4]、その処理が必須となる。そこで本項では、水熱処理および油添造粒後の処理水の性状を分析した。

表 4.5 に示すように、水熱処理後の処理水の pH は 5.6、油添造粒後の pH は 5.1 の酸性を示した。また、全フェノール類濃度は油添造粒によって増加し、特に低沸点留分の Solv-B を用いた場合、その濃度は 10 倍以上に増加した。以上の結果より、水熱処理では褐炭の含酸素官能基を中心とする熱分解反応によりフェノール類などの酸性化合物が生成し、さらに

油添造粒では液化溶剤に含まれていたフェノール類が処理水に移行するため、これらの排水が酸性を示すと考えられた。

水質汚濁防止法の排水基準値（排水量 50 m³/日以上 of 事業所に係る基準値）は、BOD 160 mg/kg、COD 160 mg/kg、フェノール類含有量は 5 mg/kg と定められている[9]。水熱処理、油添造粒の排水は、これらの値を大きく超えており、特に、低沸点の Solv-B を用いた場合の COD やフェノール類濃度は、桁違いに超過している。したがって、水熱処理、油添造粒の排水は処理が必要であり、BCL プロセスの油中脱水の廃水処理工程を大きくしなければならぬ。

表 4.5 水熱処理および油添造粒後の処理水の性状

		HTT	OA-Solv.A	OA-Solv.B	基準値
pH (21)	[-]	5.6	5.1	5.1	5.0 - 9.0(海域排出)
SS	[mg/L]	48	36	47	< 200
CODcr	[mg/L]	13400	15100	35600	< 160
BOD	[mg/L]	5630	5420	15800	< 160
n-Hex	[mg/L]	17	51	<25	< 5
total-phenol	[mg/L]	90	114	1870	< 5
Cl ⁻	[mg/L]	160	145	85	- -
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	28.0	116	93	- -
Total-S	[mg/L]	37.4	39.6	24.0	
NH ₄ ⁺ -N	[mg/L]	37.0	23	39	< 100
Na	[mg/L]	339	79	313	- -

4.4 結言

水熱処理後の処理炭・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調べた。その結果、水熱処理炭・水スラリーに、原料褐炭基準 (daf) で 51 wt% の液化循環溶剤を添加して、攪拌すると、処理炭と溶剤が凝集し、2-5 mm の扱いやすいペレットを得ることができた。また、この油添造粒法によって得られる造粒物の含水率は約 28 wt% であり、水熱・加圧脱水法である MTE 法に匹敵する高い脱水率である。

さらに、油添造粒では、ろ過や水洗処理よりも高い Ca、Mg 除去率が得られることが分かった。3章において水熱処理によって Ca、Mg を含む炭酸塩スケールを半減できることを示

したが、油添造粒法の導入によって、さらなるスケール抑制が期待される。

以上のように、油添造粒法は、水熱処理と液化プロセスをつなぐ有効な方法と判断され、また、水熱処理と油添造粒の組み合わせは、Ca等のスケール原因物質を大きく低減できるので、BCLプロセスの長期安定運転の実現(スケール抑制)に大きく寄与すると考えられた。

参考文献

- 1 湯川健太郎，平島剛、恒川昌美，須山千秋，大木達也「低品位炭の改質および高度脱灰に関する研究」資源と素材，118(2002)695-700.
- 2 本間専治，武田詔平，北野邦尋，田崎米四郎，弓山翠「オイルアグロメレーション法による脱灰処理炭のガス化試験」北海道技術研究所報告，76 (2000) 55-75.
- 3 Okuma, O., K. Mae, S. Yanai, Y. Nakako, "Viscosity of brown coal-solvent slurry," *Fuel Processing Technology*, **22**(1989)73-86.
- 4 Allardice, D.J., A. Chafee, W. Jacson, M. Marshall, "Water in brown coal and its removal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*, Elsevier (2004)112-114.
- 5 Artanto, Y., A. Chaffee, "Dewatering low rank coals by mechanical thermal expression (MTE) and its influence on organic carbon and inorganic removal," *Coal Preparation*, **25** (2005)251-267.
- 6 大隈修，増田薫，村越浩二，矢内俊一，松村哲夫「ビクトリア褐炭の液化反応に及ぼす含水率の影響」日本エネルギー学会誌，69 (1990) 259-266.
- 7 重久卓夫，大隈修，大澤寿夫，松村哲夫「豪州褐炭液化(BCL)プロセスにおけるスラリー脱水パイロットプラントの運転」化学工学論文集，21(1995) 1-7.
- 8 Schlosberg, R.H., C. Scouten, "Organic chemistry of calcium," *Energy & Fuels*, **2**(1988) 582-585.
- 9 水質汚濁防止法、平成 23 年 8 月 30 日、法律第一 五号

第5章 油中加熱処理炭の液化特性

5.1 緒論

2~4章ではスケール対策の前処理法として水熱処理の効果を調べ、大きなスケール抑制効果と、液化油生産性（空時液化油収量）の向上効果が得られることが分かった。一方で、水熱処理の導入は前処理としての新工程の導入が必要となり、廃水処理等のコスト増加も懸念される[1]。したがって、新たに生じる負荷が小さく、できればプロセス条件の変更のみで対応でき、かつ、液化収率への影響が小さいスケール抑制方法が望まれる。

以上のことから、プロセス条件の変更のみで対応できる油中加熱前処理（Thermal pretreatment in solvent : TPS）の効果を調べた。油中加熱処理は、液化予熱過程に相当する400℃以下における液化溶剤中での褐炭熱処理であり、主なスケール成分であるCaCO₃等の前駆体となる褐炭中のカルボキシル基を熱分解除去することができ、炭酸塩スケールの抑制法として期待される。

しかし、油中加熱処理は褐炭の熱分解が活発化し始める300℃以上での熱処理のため、スケール抑制が期待される一方で、1.4.2-3項に記したように液化収率に悪影響を及ぼすことも懸念される。BCLプロセスにおいても、液化前の低温域での加熱（予熱）によって、液化収率が低下することが知られており、約400℃での1-2minの加熱によって、液化油収率が約5%低下することが認められている[2]。この理由は、水熱処理と同様に、400℃以下の低温域での重質化反応によると考えられている。

一方、適切な溶剤による約400℃での溶剤中加熱によって、褐炭の可溶化が促進されることは、いくつかの研究（多くはモデル化合物レベル）で確認されている[3-5]。したがって、油中加熱処理における処理温度、時間に加えて、処理溶剤種などの条件を最適化することによって、スケール抑制のための脱炭酸と液化反応性の維持・向上を両立できる可能性が考えられる。

以上のことから、本章では、まず、BCLプロセスの代表的な循環溶剤である一次水添系溶剤を用いて、PDUにおいて油中加熱処理が液化反応性に与える影響を調べた。次いで、オートクレーブを用いて、油中加熱の処理条件（溶剤種、温度）が褐炭可溶化率、液化収率に与える影響を調べた。溶剤種としては、2段液化法であるBCLプロセスの利点を活用して、一次、二次の水添度の異なる溶剤を用い、さらにその沸点範囲の影響を調べた。

5.2 実験

5.2.1 試料

実験に用いた豪州褐炭（気流乾燥炭）の性状を表 5.1 に示す。CD coal-1（Yallourn 炭）は PDU 実験に、CD coal-2（Morwell 炭）はオートクレーブ実験に用いた。いずれの CD coal も、1 mm アンダーに破碎した生褐炭を、N₂ 雰囲気において 110 °C で乾燥して用いた。

表 5.1 褐炭性状（乾燥褐炭）

Coals	proximate analysis [kg/100kg-coal] (as received)				ultimate analysis [kg/100kg-coal] (dry ash free basis)			
	ash	moist.	V.M.	C	H	N	S	diff.-O
	PDU experiments							
CD coal-1	1.6	14.8	44.4	66.8	4.8	0.5	0.3	27.6
Autoclave experiments								
CD coal-2	2.9	3.2	53.9	68.7	4.7	0.5	0.3	25.8

Coals	metal etc. concentration [mg/kg-coal] (dry coal basis)					carboxylic groups [mol/kg-coal] (dry ash free basis)	
	Ca	Mg	Fe	Na	Cl	carboxyl group	carboxylate
	PDU experiments						
CD coal-1	1900	1800	3800	500	400	1.46	0.17
Autoclave experiments							
CD coal-2	5300	3100	1800	1300	400	2.45	0.48

油中加熱処理および液化実験に用いた溶剤の性状と製造条件を表 5.2 に示す。溶剤 P は BCL プロセスの一次水添、溶剤 S は二次水添で得られた循環溶剤留分（沸点 180-420 °C）である。PDU 実験には溶剤 P を、オートクレーブ実験には溶剤 P⁻、S⁻ の 6 種の溶剤を用いた。溶剤 S は二次水添工程で固定床の Ni-Mo 触媒を用いて水添されているため、溶剤 P よりも H 含有量が高く、O 含有量が少ない。溶剤 P⁻、S⁻ は、溶剤 P、S 各々を蒸留分画して得た低沸点留分（沸点 350 °C 以下）であり、2 環のテトラリン類を多く含んでいる。溶剤 P⁺、S⁺ は、溶剤 P、S の高沸点留分（沸点 225 °C 以上）であり、3,4 環の部分水素化芳香族（水素化アントラセンなど）を多く含んでいる。

表 5.2 溶剤性状

Solvents	P	P ⁻	P ⁺	S	S ⁻	S ⁺
Ultimate Analysis [kg/100kg]						
C	85.6	84.4	87.0	88.5	87.4	88.8
H	9.3	9.6	9.0	9.7	10.3	9.3
N	0.4	0.5	0.7	0.5	0.6	0.6
S	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
O(diff.)	4.6	5.4	3.3	1.3	1.8	1.3
H/C	1.30	1.37	1.25	1.31	1.41	1.26
O/C	0.040	0.048	0.028	0.011	0.015	0.011
<hr/>						
¹ H-NMR [-]						
fa	0.49	0.48	0.53	0.50	0.43	0.52
Ln	2.8	2.5	2.6	2.6	3.1	2.7
Haru/Carr	1.04	1.22	0.97	1.03	1.10	0.94
<hr/>						
H-donor compounds [kg/100kg]						
2-ring (Tetralins)	3.98	7.66	0.43	5.28	10.3	0.73
3-ring (2H-anthracenes, 2H-phenanthrenes)	1.77	0.97	2.66	2.43	1.09	3.36
4-ring (2H-naphthacenes, 2H-chrysenes, 2H-pyrenes)	0.62	0.00	1.19	1.29	0.13	2.31
<hr/>						
Compound containing OH						
[mol/kg]	0.81	-	-	0.20	-	-
<hr/>						
Boiling point						
Initial b.p. ()	175	175	240	175	175	225
End of b.p. ()	420	350	420	450	345	450
50vol.%-off b.p. ()	285	255	325	290	255	320

Liquefaction conditions for preparation of solvents

Solvent P : Solvent fraction produced in primary hydrogenation

450 , 15 MPa, 1 h, Catalyst Fe₂O₃+S, 3 wt% as Fe on daf-coal, S/Fe=1.2 (atomic ratio)

Solvent S : Solvent fraction produced in secondary hydrogenation

Reaction conditions : 370 , LHSV 0.66, Catalyst Ni-MO

5.2.2 実験方法

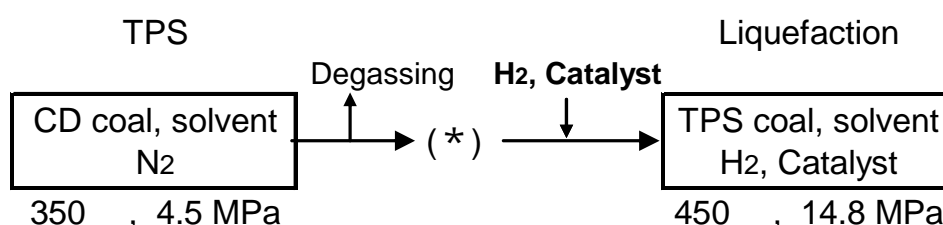
(1) PDU での油中加熱処理および液化実験

PDU (乾燥炭基準 0.1 ton/day、詳細は 3.2.2 項) を用いて、油中加熱処理および液化実験を行ない、各々における収率を調べた。油中加熱処理および液化の実験条件を表 5.3 に、実験手順を図 5.1 に示す。

PDU での油中加熱処理は一次水添系溶剤 P を用い、溶剤と褐炭 (daf) の重量比 (S/C) を 2.5、N₂ 雰囲気 (反応圧 4.5 MPa)、350 °C、滞留時間 60 min の条件で行った。油中加熱処理を、H₂ 雰囲気ではなく N₂ 雰囲気で行った理由は、油中加熱処理の間に生成する CO₂ を、油中加熱処理の後、系外に排出するためである。油中加熱の後、油中加熱処理炭 (TPS coal) と液化溶剤からなるスラリーを N₂ 雰囲気下で回収し、降温した。得られた油中加熱処理炭 (TPS coal) を含むスラリーは、スラリー調製槽 (slurry make-up tank, 図 3.1) に戻し、触媒を添加して液化反応に供した。液化反応は、H₂ 雰囲気、反応圧力 14.8 MPa、450 °C、60 min の条件で行った。触媒として FeS₂(パイライト)を用い、原料褐炭(daf)に対して Fe として 3 wt%添加した。以上の条件で 200 h 以上の PDU 連続液化運転を行った。参照実験として、油中加熱前処理を行わず、上記条件で CD coal-1 の液化運転を行った。

表 5.3 PDU での油中加熱処理および液化実験条件

	temperature	residence time (nominal)	atmosphere	Solvent/Coal (S/C, wt/wt, daf) (based on daf-coal before TPS)	catalyst
TPS	350	60 min	N ₂ , 4.5 MPa	2.5	- -
Liquefaction	450	60 min	H ₂ , 14.8 MPa	2.5	FeS ₂ (3 wt% as Fe)



(*) The slurry was cooled down to room temperature in N₂ atmosphere, and returned to the slurry make-up tank.

図 5.1 油中加熱処理および液化実験の手順 (PDU 実験)

(2) 油中加熱処理 (オートクレーブ実験)

油中加熱処理における溶剤種と温度の影響を、110 mL の電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いて調べた。褐炭からカルボキシル基を短時間に除去するためには 350 °C 以上が必要と考

えられたことから[6]、油中加熱温度の影響を 350-400 の範囲で調べた。油中加熱処理では、CD coal 15 g(daf)に溶剤 37.5 g (S/C=2.5)を加え、N₂置換の後、6 MPa のN₂を充填し、次いで、外部加熱によって約 20 min で 350-400 へ昇温し、30 min 保持した。油中加熱処理・降温の後、反応器内のガスを回収し、油中加熱処理スラリーをヘキサンを用いて回収し、分析に供した。

(3) 油中加熱処理炭の液化 (オートクレーブ実験)

油中加熱処理炭の液化反応は、上記方法の油中加熱処理の後、処理炭をオートクレーブから回収せず、降温、脱ガスした後に、触媒と H₂を加えて行った(図 5.2)。液化反応は、450 , H₂初圧 6MPa (反応圧 約 15 MPa) , 保持 60 min の条件で行なった。触媒 (FeS₂) は、原料炭褐炭 (daf) に対して Fe として 3 wt% 添加した。液化反応への油中加熱雰囲気の影響を調べるために、N₂雰囲気 (TPS(N₂)) と、触媒存在下の H₂雰囲気 (TPS(H₂)) の 2 種の油中加熱を行った。H₂雰囲気での油中加熱処理 (TPS(H₂)) は、液化反応時と同条件の触媒 (FeS₂, 3 wt%) と H₂ (初圧 6MPa) を加えて油中加熱処理を行い、TPS(N₂)と同様に降温し、生成ガスを回収した後に、再度、H₂ (6 MPa) を充填して、TPS(N₂)後の液化と同条件で液化反応を行なった。

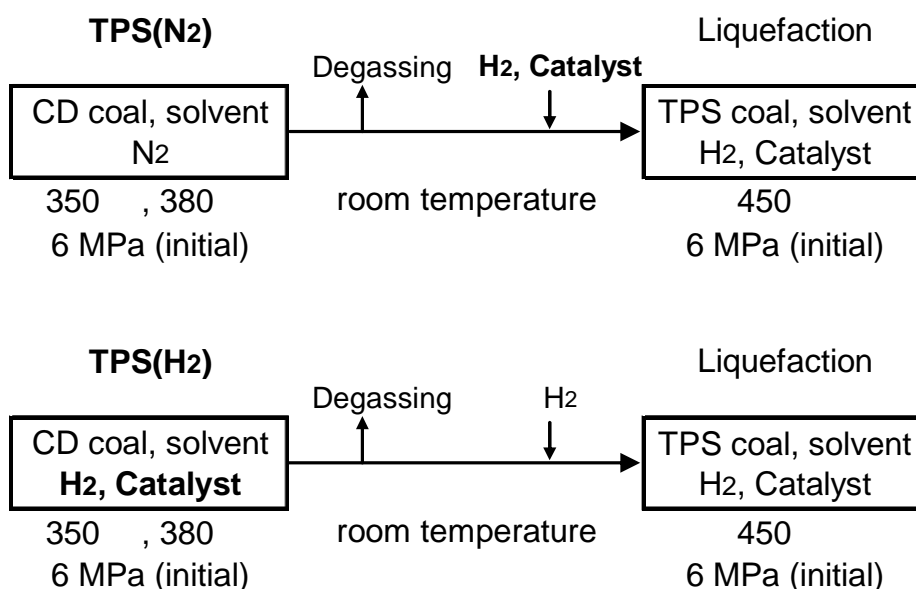


図 5.2 油中加熱処理炭の液化実験手順 (オートクレーブ実験)

5.2.3 分析方法

原料褐炭(CD coal)の性状として、元素分析値、工業分析値(JIS M 8812)、カルボキシル基類の含有量を調べた。カルボキシル基類は、滴定試薬として BaCl₂ を用いる Schafer の方法[7]によって定量した。原料溶剤の性状は、元素分析、¹H-NMR、GC-MS、GC、減圧蒸留によって調べた。¹H-NMR(Hitachi, R-24B)の測定結果は Brown Ladner 法[8]に従って解析し、fa 等の構造指数を求めた。2~4 環の部分水素化芳香族の同定および定量は、GC-MS (JEOL Ltd., DX-300, Ionization potential 70eV) および GC (SHIMADZU, GC-14, DB-1, 25m, FID) によって行なった。沸点範囲は ASTM-D-1160 の減圧蒸留法によって調べた。

PDU での油中加熱処理および液化実験の生成物は、水熱処理炭の液化時(3.2.2 項)と同様に採取し、ガス分析、液化生成物分析(蒸留、溶剤分別等)を行った。

オートクレーブ実験で得られた生成物も、3.2.2 項に記載の方法で回収し、分析した。まずガス状生成物を回収し、体積測定の後、その組成(H₂, CO, CO₂, C₁-C₄)を GC によって測定した。液化反応における H₂ の消費量は、充填した H₂ 量と液化反応後に回収された H₂ 量の差によって求めた。液状生成物は、ヘキサンを用いて回収し、その溶剤留分(沸点 420 以下)を減圧単蒸留 (ASTM-D1160) で回収した。溶剤留分に含まれる 2~4 環の部分水素化芳香族の含有量は、溶剤重量と組成分析(GC ; SHIMADZU, GC-14, DB-1 および GC-MS ; JEOL Ltd., DX-300, Ionization potential 70eV) によって求めた。蒸留残渣は、ヘキサンに続いて THF を用いて溶剤分別し、ヘキサン可溶分(HS)、ヘキサン不溶-THF 可溶分(HI-THFS)、THF 不溶分(THFI)の含有量を求めた[9]。

5.3 結果と考察

5.3.1 油中加熱処理炭の液化特性 (PDU 実験)

PDU を用いた油中加熱処理の収率を表 5.4 に示す。油中加熱処理における生成物の大半は CO+CO₂, H₂O であり、C₁-C₄ の生成は僅か 0.4 kg/100 kg of coal (daf) であった。油中加熱処理における Solv. 収率は -17.2 kg/100 kg-coal となった。この理由は、油中加熱過程で処理溶剤(Solv P)の一部が褐炭に取り込まれ、蒸留で回収できなくなったためである。

油中加熱処理炭 (TPS coal) の性状を表 5.5 に示す。TPS coal の O 含有量は、CD coal に比べて半減した。また、TPS によってカルボキシル基はほぼ完全に除去されたが、カルボキシレートはほとんど減少しなかった。このように、カルボキシレートはカルボキシル基に比

べて熱分解除去され難いことが確認された[1]。

表 5.4 PDU における油中加熱処理(350 °C、60 min)の収率

Operation	Coal	Yields [kg/100kg of raw coal, daf]				
		CO+CO ₂	C ₁ -C ₄	H ₂ O	Nap. b.p. <180	Solv. 180 ~ 420
TPS	CD coal	8.2 *	0.4 *	7.7 *	0.8	-17.2

* CO+CO₂, C₁-C₄ and H₂O were discharged after TPS (Fig. 5.1).

表 5.5 PDU で得られた TPS coal の性状

	proximate analysis (kg/100kg, as received)		ultimate analysis (kg/100kg, daf)					metal etc. concentration (mg/kg, dry basis)					carboxyl groups (mol/kg, daf)	
	ash	V.M.	C	H	N	S	O(diff.)	Ca	Mg	Fe	Na	Cl	carboxyl group	carboxylate
CD coal	1.6	44.4	66.8	4.8	0.5	0.3	27.6	1900	1800	3800	480	440	1.46	0.17
TPS coal	2.2	37.8	80.6	5.9	0.9	0.2	13.1	1700	1900	3200	470	210	0.02	0.15

CD coal および TPS coal の液化収率を、TPS 前の原料褐炭 (CD coal) 基準で図 5.3 に示す。油中加熱処理炭の収率は、油中加熱処理での CO+CO₂、C₁-C₄、H₂O 収率も併せて記した。TPS coal 液化時の収率は、CD coal に比べて CO+CO₂、H₂O の収率が大きく減少した。油中加熱および液化における CO+CO₂、C₁-C₄、H₂O 収率の合計は、CD coal に比べて、若干、多くなった。この理由は、油中加熱によって加熱時間が長くなったためと考えられる。TPS coal の Oil (Nap. + Solv.) 収率は僅かに低下した。TPS coal の液化で得られた CLB は、CD coal の場合と概ね同じ元素組成や fa 値 (表 5.6) が認められたが、BI-PS の増加と HS の減少が認められた (図 5.4)。したがって、TPS coal の液化生成物は CD coal に比べて重質化しており、TPS によって、若干、液化特性が低下したと考えられた。

以上のように TPS coal の液化収率が僅かに低下した理由の一つとして、油中加熱後のスラリーを液化反応に供する前に、常温に降温したことの影響が考えられる。すなわち、油中加熱で生じたと考えられるラジカルは、油中加熱に続いて水素・触媒存在下での液化反応を行えば、安定化されたと考えられるが、降温のために不活性雰囲気中で長時間保持したため、その間に好ましくない縮重合反応を起こした可能性が考えられる。既往の研究において、褐炭を水素供与性溶媒 (dihydro-anthracene) 中で 350 °C 処理した後でも、比較的到高濃度の

ラジカルが残存すると報告されている (図 1.5-6) [10]。したがって、油中加熱処理の後、不活性雰囲気中で時間をかけて降温することなく、引き続いて水素・触媒存在下での液化反応を行えば、この収率低下を避けられた可能性が考えられる。

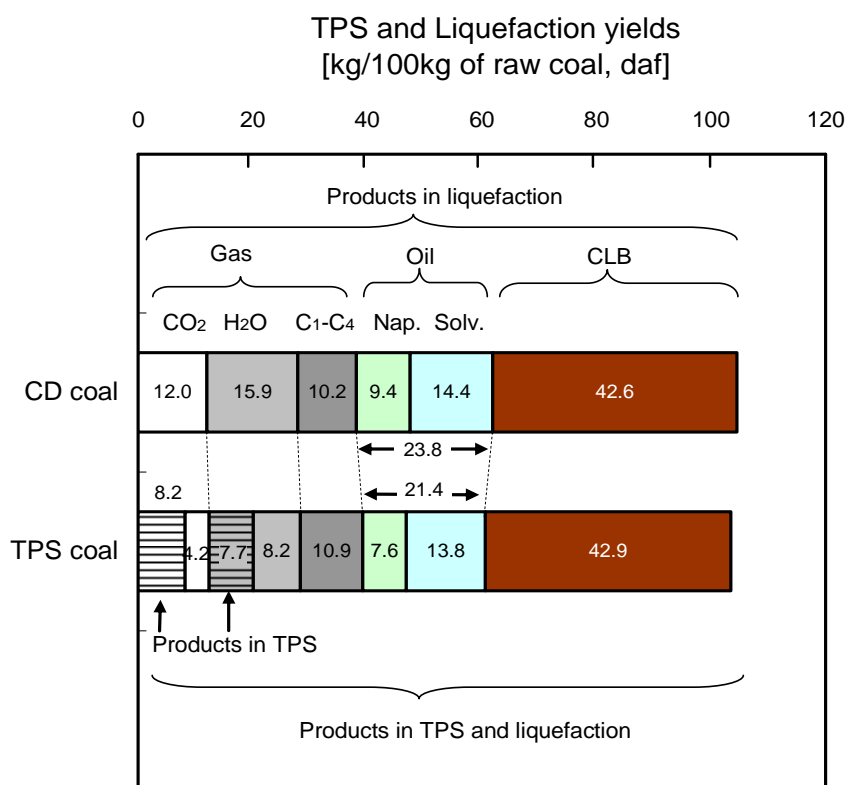


図 5.3 油中加熱および油中加熱処理炭液化時の収率

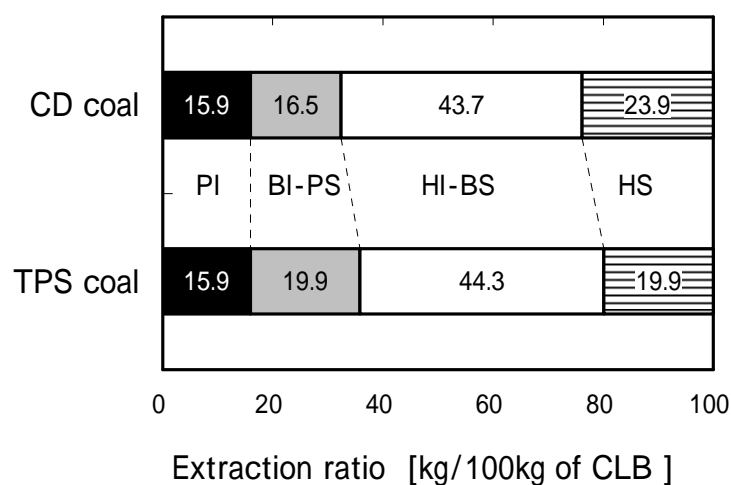


図 5.4 液化反応で得られた CLB の溶剤分別結果

表 5.6 液化生成物の性状

Liquefaction products	Nap		Solv			CLB		
	H/C	O/C	H/C	O/C	fa	H/C	O/C	fa
	[-]		[-]			[-]		
CD coal	1.88	0.018	1.26	0.021	0.53	0.84	0.045	0.75
TPS coal	1.77	0.017	1.27	0.024	0.53	0.85	0.044	0.74

5.3.2 油中加熱条件と褐炭可溶化率の関係（オートクレーブ実験）

前項に記したように、一次水添系溶剤を用いた 350 での油中加熱処理では、若干の液化収率の低下が認められた。実験上の問題で収率が低下した可能性も考えられるが、さらに適切な条件(溶剤種、温度)を選択すれば、液化収率の低下を避けられた可能性も考えられる。これらの油中処理条件の影響を把握するために、まずは、種々の油中加熱処理条件における褐炭可溶化挙動を調べた。

オートクレーブ実験での油中加熱処理におけるガス、H₂O の収率を図 5.5 に示す。ガス、H₂O の収率は、処理温度が高くなるに従って増加し、いずれの溶剤の場合も CO + CO₂ (95%以上が CO₂) の生成量が最も多く、C₁-C₄ の生成量は 380 から顕著に増加した。本実験における CO₂ の生成量は 8-12 wt% であり、液化反応における CO₂ 生成量が 12 wt% (図 5.3) であることから、本実験条件の油中加熱処理によって、スケール抑制のためのカルボキシル基除去反応は概ね進んでいると考えられる。CO + CO₂、C₁-C₄ の生成量は、一次水添系溶剤 (P, P⁻, P⁺) の方が二次水添系溶剤 (S, S⁻, S⁺) よりも、若干、多かった。一次水添系溶剤の方が側鎖を多く含むため、溶剤由来の CO + CO₂、C₁-C₄ の生成が多くなったと考えられる。

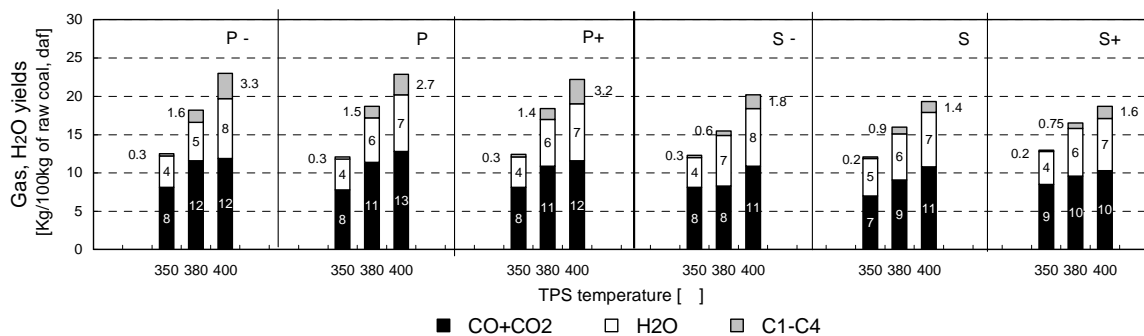


図 5.5 油中加熱処理におけるガス、H₂O 収率（オートクレーブ実験）

油中加熱処理における褐炭の転化率を図 5.6 に示す。ガスを含めた収率の合計が 100%よりも多い結果は、原料溶剤が生成したボトム留分に取り込まれたためである。褐炭転化率は溶剤種によって大きく変化し、全体として部分水素化芳香族を多く含む二次水添系溶剤 (S, S⁻, S⁺) の方が、低い THFI 収率と高い HS 収率を示した。

低沸点溶剤留分 (P⁻, S⁻) および一次水添系溶剤全留分 (P) を用いた場合は、380 °C で最も低い THFI 収率を示し、400 °C では THFI 収率が増加した。一方、高沸点溶剤留分 (P⁺, S⁺) や二次水添系溶剤全留分 (S) を用いた場合は、処理温度が高くなるに従って THFI 収率が減少した。

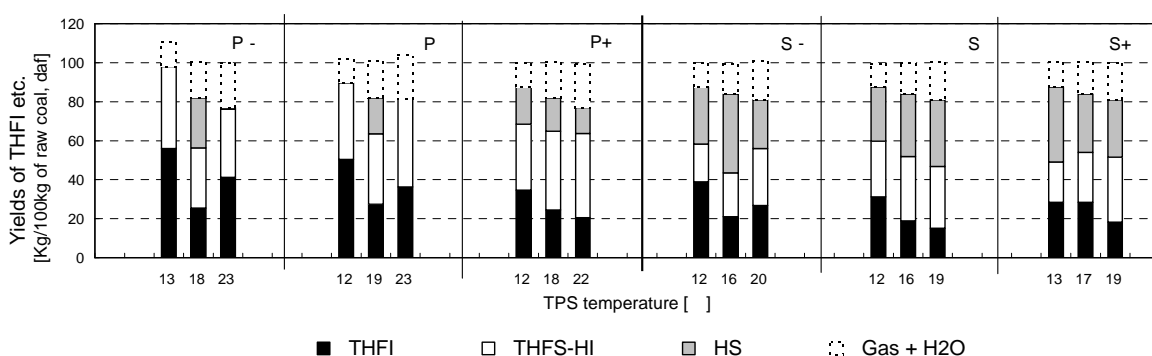


図 5.6 油中加熱処理における褐炭の転化率 (オートクレーブ実験)

処理前後の溶剤に含まれる水素供与性成分 (部分水素化芳香族) の濃度を図 5.7 に示す。380 °C で最も低い THFI 収率を示し、400 °C で THFI 収率の増加が認められた P, P⁻, S⁻ は、その部分水素化芳香族の大半をテトラリン類が占めている。一方、処理温度が高くなるに従って THFI 収率が減少した S, P⁺, S⁺ は、3, 4 環の部分水素化芳香族を多く含んでいる。いずれの溶剤を用いた場合も、テトラリン類は温度上昇とともに含有量が低下したのに対して、3, 4 環成分は 350 °C 処理で大きな濃度減少が認められた後、380 °C 以上では濃度変化が認められなかった。

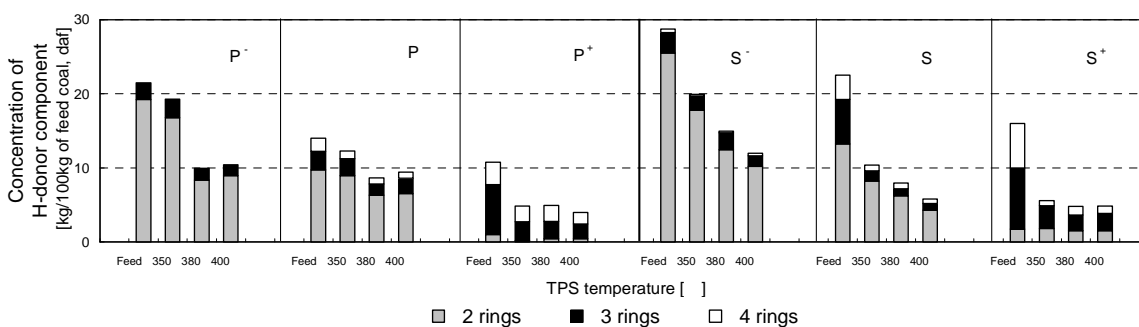


図 5.7 油中加熱処理における水素供与性成分の濃度 (オートクレーブ実験)

以上の結果から、3, 4 環の部分水素化芳香族による 350 以下での水素供与が、可溶化促進に有効と考えられた。

油中加熱処理後の回収溶剤の H 含有量を図 5.8 を示す。二次水添系溶剤では 350 から H 含有量の低下が認められ、処理温度が高くなるに従って大きく減少した。一方、一次水添系溶剤 (P, P⁻, P⁺) の場合は、P⁻, P では H 含有量の減少が認められず、P⁺では 400 のみにおいて減少が認められた。これらの結果は、二次水添系溶剤は約 350 の低温でも水素を供与しているのに対して、一次水添系溶剤では 380 以下での水素供与が進まなかったことを示している。なお、H 含有量の変化は、部分水素化芳香族濃度の変化(図 5.7)とは完全には対応していない。本実験に用いた溶剤に含まれる部分水素化芳香族の濃度は、高くても 10 wt%程度であり(表 5.2) 分析した部分水素化芳香族以外にも水素の授受が起こっている可能性が考えられる。

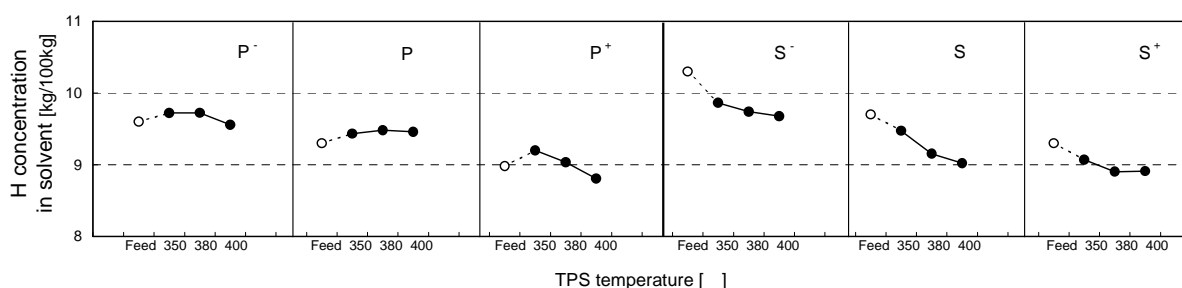


図 5.8 油中加熱処理後の回収溶剤の水素含有量 (オートクレーブ実験)

油中加熱処理後の THFI の H/C 値 (原子数比) を図 5.9 に示す。いずれの溶剤の場合も、処理温度が高くなるに従って、H/C 値の低下が認められたが、高沸点留分 (P⁺, S⁺) の場合は、その程度が小さかった。この結果は、油中加熱における高沸点溶剤成分からの水素供与が、油中処理炭の液化反応性の低下を抑制している可能性を示唆している。

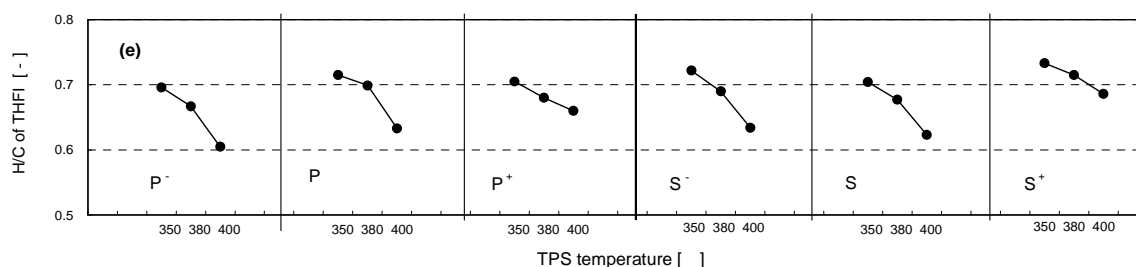


図 5.9 油中加熱処理後の THFI の H/C (オートクレーブ実験)

以上の結果より、溶剤のみを水素源として褐炭の可溶化を進めるためには、350 以下の低温における水素供与が重要であり、その際に 3 環、4 環の部分水素化芳香族が大きく寄与していると考えられた。また溶剤 S のように、高温ほど水素供与能が高くなるテトラリン類が多く共存すれば、高温での油分 (HS 成分) への転化が促進されることが考えられた。したがって、BCL プロセスに TPS を適用する場合には、水添度の高い二次水添系溶剤を用いることが好ましいと考えられた。

5.3.3 油中加熱条件と液化特性の関係 (オートクレーブ実験)

溶剤種および処理温度を変えて調製した油中加熱処理炭を液化した際の、液化収率および H₂ 消費量 (H₂) を図 5.10 に示す。以下、油中加熱条件を TPS (雰囲気/溶剤種/TPS 温度) と、以下の例のように略して記す。

TPS(N₂/P/350) ; N₂ 雰囲気、溶剤 P を用いた 350 での油中加熱処理

TPS(H₂/S/380) ; H₂ と触媒の存在下、溶剤 S を用いた 380 での油中加熱処理

一次水添系溶剤 (Solv P) の場合、TPS(N₂/P) 後の液化収率は、無処理の場合に比べて THFI 収率が増加し (図 5.10(a))、HS 収率の低下が認められた (図 5.7(c))。一方、TPS(H₂/P) 後の液化では、THFI 収率が顕著に低下し、HS 収率が増加したことから、触媒存在下での気相水素が、350 程度の低温から液化収率の向上に寄与していることが分かる。

TPS(N₂/P) 後の液化反応における水素消費量 (図 5.10(d)) は、無処理の場合に比べて僅かに減少した。PDU 実験で認められたように、TPS(N₂/P) における含酸素官能基の除去 (表 5.5) が、液化反応における水素消費量の低減に寄与した可能性が考えられる。一方、TPS(H₂/P) 後の液化反応時の水素消費量は、無処理に比べて大きく減少したが、TPS(H₂/P) での水素消費量も合わせると、無処理の場合よりも僅かに増加していた。この合計した水素消費の増加量、すなわち TPS の間の溶剤からの水素供与が、液化収率の増加に寄与したと考えられる。

油中加熱処理を行わない場合、二次水添系溶剤 (Solv S) を用いると、溶剤 P に比べて低い THFI 収率と高い HS 収率が得られた (図 5.10(a))。TPS(N₂/S/350) 後の液化では、H₂ と触媒を用いた場合 (TPS(H₂/P), TPS(H₂/S)) と同レベルの低い THFI 収率が認められた。また、その際の気相 H₂ 消費量は、他の条件の場合に比べて少なく、油中加熱処理での溶剤水素供与が寄与していると考えられる。一方、処理温度を高めた TPS(N₂/S/380) 後の液化では、THFI

収率の増加が認められた(図 5.11(a))。ここで、TPS(N₂/S/380)の油中加熱処理では、図 5.6 に示したように高い可溶化率が認められていた。また、同じ 380 度でも H₂ を用いた TPS(H₂/S/380)の後の液化反応では、高い液化収率が認められた(図 5.10(a))。

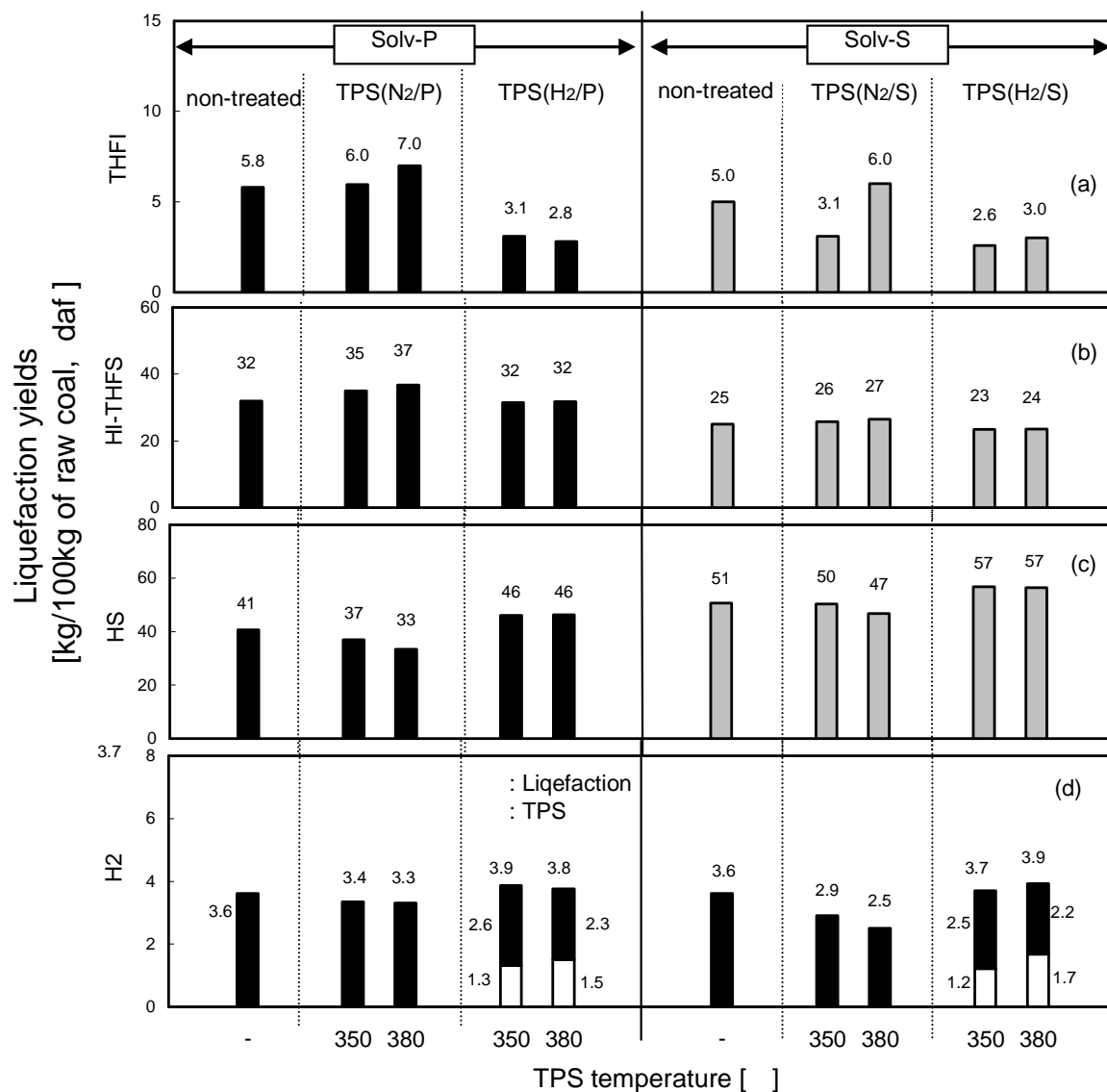


図 5.10 油中加熱処理炭の液化収率および H₂ 消費量

以上の結果より、二次水添系溶剤 S を用いて N₂ 雰囲気中で 350 度の油中加熱処理を行なうと、350 度以下の低温域で溶剤水素が有効に作用し、液化特性を損ねずに、高い液化収率が得られることが分かった。一方、油中加熱処理温度を 380 度まで高めると、その間に多量に発生するラジカルを安定化し、液化収率を維持するためには、H₂ と触媒を共存させることが必要と判断された。

以上のように、油中加熱処理における溶剤種と処理温度が褐炭可溶化と液化反応に与える影響を調べ、二次水添系溶剤中での 350 ℃ 処理が液化収率向上に有効と考えられた。この結果の概略を、図 5.11 に模式的に示す。まず、350 ℃ 以下の低温域では、カルボキシル基等の含酸素官能基が分解し、ラジカルが生成する。その際に、水素供与性成分の総量が多いものの、その大半が 2 環である溶剤 (P, P⁻, S⁻) を用いた場合は、350 ℃ 以下での水素供与が不十分となり、一部で縮重合反応が起こり、その縮重合部は 450 ℃ の液化反応でも低分子化できず、液化収率が低下したと考えられる。一方、3 環、4 環の水素供与性成分を多く含む溶剤 (P⁺, S⁺, S) を用いた場合は、低温の 350 ℃ で生成したラジカルも安定化することができ、縮重合による反応性の低下を招くことなく、液化反応が進んだと考えられる。

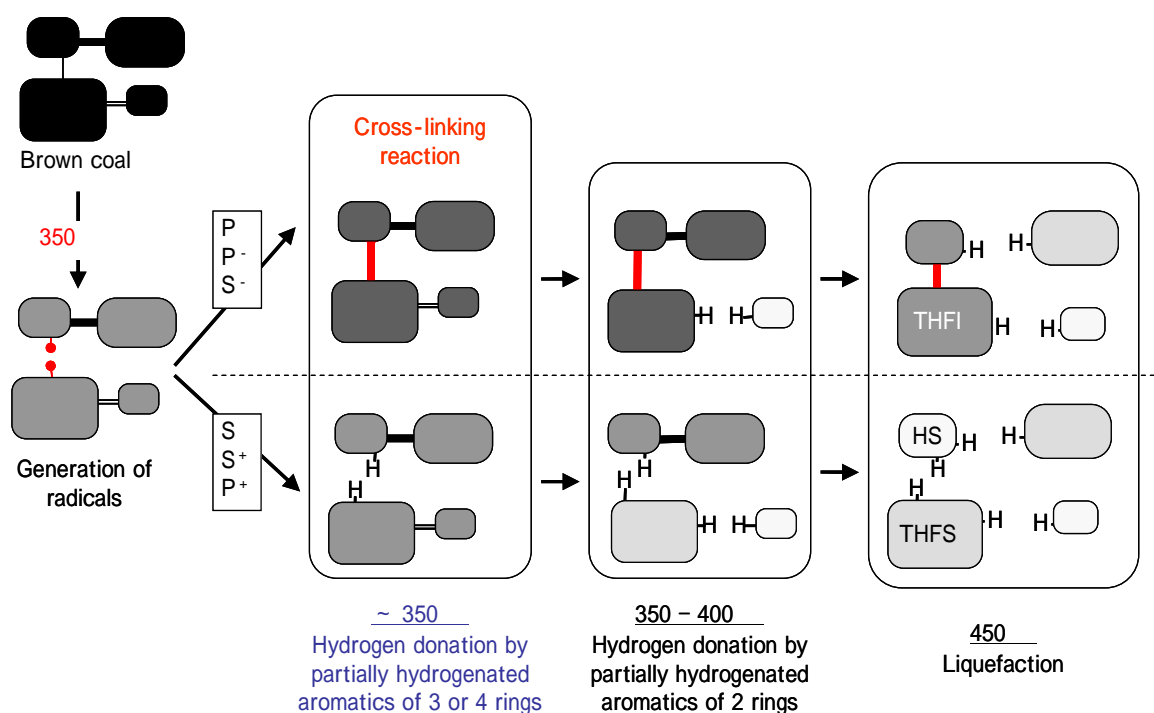


図 5.11 油中加熱処理および液化反応の推定機構 (溶剤種の影響)

以上の結果より、炭酸塩スケールの原因物質であるカルボキシル基を除去し、かつ、液化収率を向上し得る油中加熱処理条件として、二次水添系溶剤中での 350 ℃ 処理が適切と考えられた。

5.4 結言

水熱処理のような大きなプロセス変更を伴わないスケール対策技術として、油中加熱処理の適用性を検討した。油中加熱処理では、用いる溶剤種、処理温度によって、可溶化率や液化収率に大きな変化が認められた。油中加熱処理に用いる溶剤の性状が、可溶化反応および液化反応に与える影響を調べた結果、3環、4環の部分水素化芳香族による350℃以下での水素供与が後段の液化反応の促進に寄与することが分かった。また、380℃よりも高温での油中加熱処理は、生成する熱分解ラジカルを溶剤水素だけでは安定化することができず、処理炭の液化特性を低下させることが分かった。以上の結果から、炭酸塩スケールの原因物質であるカルボキシル基を除去しつつ、褐炭の液化収率を高めうる油中加熱条件として、二次水添系溶剤中での350℃処理が適切と判断された。

参考文献

- 1 Allardice, D.J., A. Chafee, W. Jacson, M. Marshall, "Water in brown coal and its removal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*, Elsevier (2004)112-114.
- 2 Okuma, O., A. Shindo, M. Yasumuro, T. Hirano, "Liquefaction of Victorian brown coal with continuous reactors (), - Effect of preheating condition on liquefaction yields -, " *Journal of the Japan Institute of Energy*, **77**(1998)139-147.
- 3 Whitehurst, D.D., T. Mitchell, M. Farcasiu, *Coal liquefaction*, Academic press. (1980)207-345.
- 4 Mochida, I., A. Takayama, R. Skata, K. Sakanishi, "Hydrogen transferring liquefaction of an Australian brown coal with polyhydrogenated condensed aromatics: Roles of donor in the liquefaction," *Energy & Fuels*, **4**(1990)400-403.
- 5 Kamiya, Y., S. Nagae, "Relative reactivity of hydrogen donor solvent in coal liquefaction," *Fuel*, **64** (1985) 1242-1245.
- 6 Murakami, K., H. Shirato, J. Ozaki, Y. Nishiyama, "Effect of metal ions on the thermal decomposition of brown coal," *Fuel processing technology*. **46**(1996)183-1994.
- 7 Schafer, H.N.S., "Determination of carboxyl groups in low-rank coal," *Fuel*, **63**(1984) 723-726.
- 8 Brown, J.K., W. Ladner, "A study of the hydrogen distribution in coal like materials

- by high resolution NMR spectroscopy II, " *Fuel*, **37**(1960)87-96.
- 9 Okuma, O., K. Saito, A. Kawashima, K. Okazaki, Y. Nakako, " Characterization of heavy organic products derived from brown coal in BCL process. Effects of liquefaction conditions on properties of CLB in primary hydrogenation, " *Fuel Processing Technology*, **14**(1986)23-37.
- 10 Kanaji, M., T. Kaneko, Y. Kageyama, H. Kumagai, Y. Sanada, " Studies of initial stage of liquefaction - Radical formation and structural change with thermal decomposition of coal -, " *Proceedings of the coal conference of the Japan Institute of Energy*, (1995)291-329.

第6章 油中加熱処理炭のスケール生成挙動

6.1 緒言

BCL プロセスにおけるスケールの生成挙動は、パイロットプラントの長期連続運転（最長1770 h 連続）および前記 PDU 実験（数百 h 実験を複数回）を通して詳細に調べられた[1,2]。主に予熱器と第1 液化反応器に析出した NaCl および Fe_{1-x}S は、その析出の多くが当時に使用されていた液化触媒（主成分が Fe₂O₃ の転炉ダスト）に起因していることが明らかとなり、改良した触媒（FeS₂ あるいは -FeOOH）に変更することによって、大幅に抑制できることが分かった[3,4]。また、Ca、Mg、Na の炭酸塩スケールは、液化反応器において重い元素から順に生成することが分かっている[1,2]。しかし、これら炭酸塩の生成挙動は不明な点もあり、その生成機構をより詳細に把握することが必要と考えられた。

前章ではプロセス変更が軽微なスケール対策技術として油中加熱前処理を検討し、水添度の高い二次水系溶剤を用いた 350 °C 処理が、液化反応性の向上に有効と考えられた。本章では、油中加熱条件（温度、溶剤種）と炭酸塩スケール析出挙動の関係を、オートクレーブ実験および PDU 実験で調べた。最終的には、以上の結果を踏まえて、高い液化収率とスケール抑制を両立し得る油中加熱処理法の、BCL プロセスへの導入方法を検討した。

6.2 実験

6.2.1 試料褐炭と液化溶剤

試料褐炭として、表 6.1 の乾燥褐炭を用いた。CD coal-1、CD coal-3 は PDU 実験に、CD coal-2 はオートクレーブ実験に用いた（CD coal-1、-2 は5章と同じ乾燥褐炭である）。

表 6.1 褐炭性状（乾燥褐炭）

Coals	proximate analysis [kg/100kg-coal] (as received)			ultimate analysis [kg/100kg-coal] (daf basis)					metal etc. concentration [mg/kg-coal] (dry coal basis)					carboxylic groups [mol/kg-coal] (daf basis)	
	ash	moist.	V.M.	C	H	N	S	diff.-O	Ca	Mg	Fe	Na	Cl	carboxyl group	carboxylate
PDU experiments															
CD coal-1	1.6	14.8	44.4	66.8	4.8	0.5	0.3	27.6	1900	1800	3800	500	300	1.46	0.17
CD coal-3	2.9	13.0	-	61.8	4.7	0.4	0.3	28.6	5100	2700	2200	900	200	-	-
Autoclave experiments															
CD coal-2	2.9	3.2	53.9	68.7	4.7	0.5	0.3	25.8	5300	3100	1800	1300	400	2.45	0.48

PDU 実験に用いた溶剤の性状と製造条件を表 6.2 に示す。Sol_v は一次水添循環溶剤留分(沸点 180-420)である。重質液化生成物である CLB(Coal liquid bottom)と HDAO(Hydrogenated de-ashed oil)も、本実験の溶剤の一部として用いた。これらの重質液化成分は、BCL プロセスのボトム循環[5]において標準的に用いられる留分である。CLB は一次水添で得られた蒸留ボトム留分(沸点 420 以上)、HDAO は二次水添で得られた沸点 250 以上の留分であり、沸点 420 以上のボトム留分 (HDAO-BTM) を 21.5 wt%含んでいる。HDAO は CLB に比べて水添されており、H/C が高く、O/C が低い。

表 6.2 PDU 実験に用いた溶剤、ボトムの性状

	Ash [wt%]	Atomic ratio		Structural parameters ¹⁾		Solvent Extracts [wt%]			
		H/C	O/C	fa	Ln	HS	HI-BS	BI-PS	PI
CLB ²⁾	10.8	0.84	0.042	0.73	2.0	26.7	35.0	21.7	16.6
HDAO ³⁾	-	1.08	0.004	0.64	2.3	-	-	-	-
HDAO-BTM	0.1	1.01	0.009	0.62	2.4	83.2	15.0	1.7	0.2
Solv ⁴⁾	-	1.27	0.052	0.58	2.4	-	-	-	-

1) Calculated by Brown-Ladner equations.

2) Recovered from primary hydrogenation (Conditions : 450 , 14.7 MPa, Fe₂O₃ 3 wt% on daf-coal as Fe, S/Fe=1.2)
b.p. > 420

3) Recovered from secondary hydrogenation (Conditions : 300-450 , 9,8-24.5 MPa, LHSV 0.5-1.3/h, Ni-Mo/Al₂O₃)
b.p. > 250 , HDAO contains 21.5 wt% of BTM (b.p. > 420).

4) Recovered from primary hydrogenation (Conditions : 430-450 , 14.7 MPa, Fe₂O₃ 3 wt% on daf-coal as Fe, S/Fe=1.2)

オートクレープでの油中加熱処理および液化実験に用いた循環溶剤の性状を表 6.3 に示す。これらの溶剤は、5章のオートクレープ実験に用いた溶剤と同じ溶剤であり(表 5.2)、本章の実験に関連する分析値のみ抜粋して表 6.3 に示す。溶剤 P は BCL プロセスの一次水添、溶剤 S は二次水添で得られた循環溶剤留分であり、溶剤 S の方が水添度が高く、フェノール等の-OH 基を含む含酸素化合物 (Compound containing OH) の含有量が少ない。

表 6.3 オートクレープ実験に用いた溶剤の性状 (詳細は表 5.2)

Solvents	P	P ⁻	P ⁺	S	S ⁻	S ⁺
Ultimate Analysis [kg/100kg]						
O(diff.)	4.6	5.4	3.3	1.3	1.8	1.3
O/C	0.040	0.048	0.028	0.011	0.015	0.011
Compound containing OH						
[mol/kg]	0.81	-	-	0.20	-	-
Boiling point						
Initial b.p. ()	175	175	240	175	175	225
End of b.p. ()	420	350	420	450	345	450

6.2.2 実験方法

スケール析出挙動を比較するために、PDU を用いて 2 種の液化実験を行った。それぞれの液化実験条件を表 6.4 に示す。PDU 液化実験 1 (Liquefaction-1) は、5 章に記した CD coal と TPS coal の液化実験であり、本章では両石炭のスケール析出挙動について記す。すなわち、TPS coal と CD coal に対して、同じ条件 (450 , 60 min, 14.8 MPa, Solv-P) の液化実験を、それぞれの石炭に対して 200 h 以上おこない、反応器連結配管や反応器に蓄積したスケール・沈降物の量・組成を調べた。

PDU 液化実験 2 (Liquefaction-2) では、液化溶剤の組成がスケール析出挙動に与える影響を調べた。すなわち、石炭 (CD coal) と液化条件 (430 , 60 min, 14.8 MPa) を統一し、溶剤組成のみを変えて、各溶剤組成に対して 200 h 以上の液化実験を行い、各溶剤組成でのスケール析出挙動を調べた。溶剤としては、表 6.2 に示した Solv. (一次水添循環溶剤 留分、沸点 180-420)、CLB (一次水添ボトム、沸点 420 以上) と HDAO (二次水添系溶剤、沸点 250 以上) を用い、これらを単独あるいは混合して液化実験用溶剤として用いた。具体的には、Solv. 単独、Solv. の一部を CLB に置き換えた溶剤、さらに、Solv. の一部を CLB と HDAO に置き換えた溶剤の、3 種の組成の溶剤を用いた。いずれの溶剤組成の場合も、CD coal に対する重量比 (S/C) を 2.5 とした。いずれの PDU 液化実験も 5.2.2 項 (さらに詳細は 3.2.2 項) に記載した方法で行った。

表 6.4 PDU での油中加熱処理および液化実験の条件

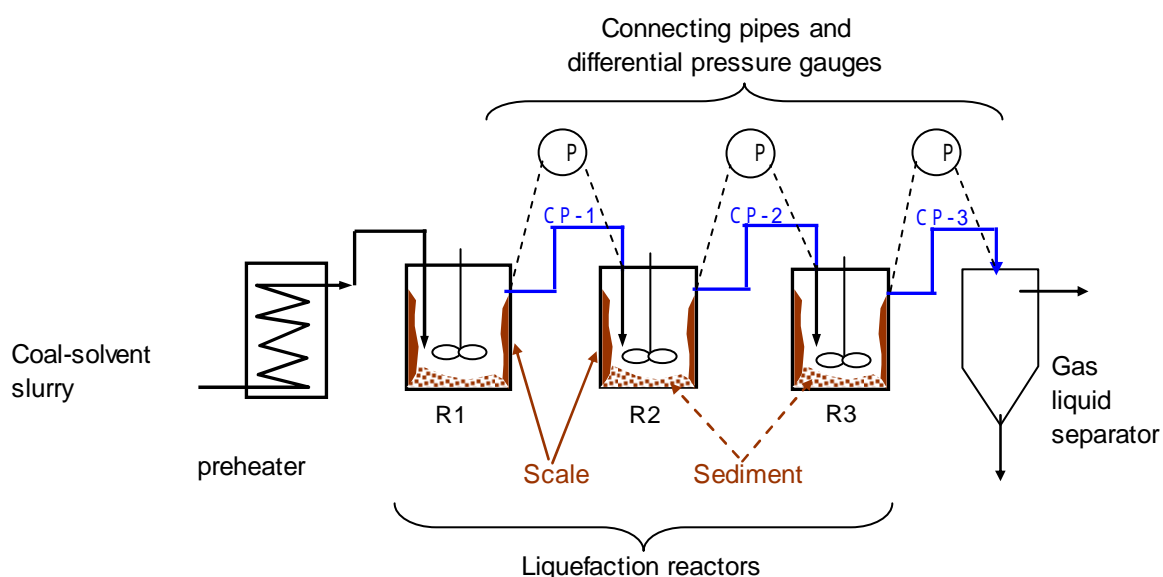
	Coal	Solvent (wt% on raw coal, daf)	temperature	residence time (nominal)	atmosphere
TPS	CD coal-1	Solv-P (250 wt%)	350	60 min	N ₂ , 4.5 MPa
Liquefaction-1					
Run 1-A	CD coal-1	Solv-P (250 wt%)	450	60 min	H ₂ , 14.8 MPa
Run 1-B	TPS coal				
Liquefaction-2					
Run 2-A		Solv. (250 wt%)			
Run 2-B	CD coal-3	Solv./CLB (200/50 = 250 wt%)	430	60 min	H ₂ , 14.8 MPa
Run 2-C		Solv./CLB/HDAO (100/50/100 = 250 wt%)			

Common conditions : Solvent/Coal=2.5 (wt/wt, daf) , catalyst : FeS₂ (3 wt% as Fe on raw coal, daf)

また、5章記載の 110 mL オートクレーブを用いた油中加熱処理実験（図 5.5～図 5.9）において、溶剤種，処理温度と炭酸塩生成量の関係を調べた。

6.2.3 分析方法

PDU 液化実験で析出したスケール、沈降物（sediment）の採取方法、分析方法を図 6.1 に示す。200 h 以上の連続液化実験を行った後、反応器内や反応器連結配管に析出したスケール、反応器内の沈降物を採取した。スケール、沈降物の外観写真を図 6.2 に示す（本実験で得たサンプルではない）[2]。回収した沈降物は、反応器内壁から剥がれ落ちたスケールの破片を多く含んでおり、スケールと沈降物を正確に分離することができなかつたため、本実験ではこれらを併せて回収し、その合計重量を測定した。



Deposits	Sampling method	Analysis
Scale and Sediment in reactors	Direct sampling after washing by pyridine	Weight, XRD, and metal content
Deposits in connecting pipes	Recovered by acetic acid solution	

図 6.1 PDU 液化実験で析出したスケール，沈降物の採取、分析方法

反応器連結配管(3 mm , CP-1 ~ CP-3)に析出したスケールは、水熱処理炭液化時の方法(3.2.3 項)と同様に、アセトン洗浄の後、50 wt%の酢酸水溶液を用いて洗浄回収した。反応器から採取したスケール、沈降物は、ピリジン洗浄によって有機物を除去した後、重量を測定した。採取したスケール、沈降物は、水熱処理炭の液化実験時(3.2.3 項)と同様に、XRD および金属元素分析によって、各々の組成および量を求めた。

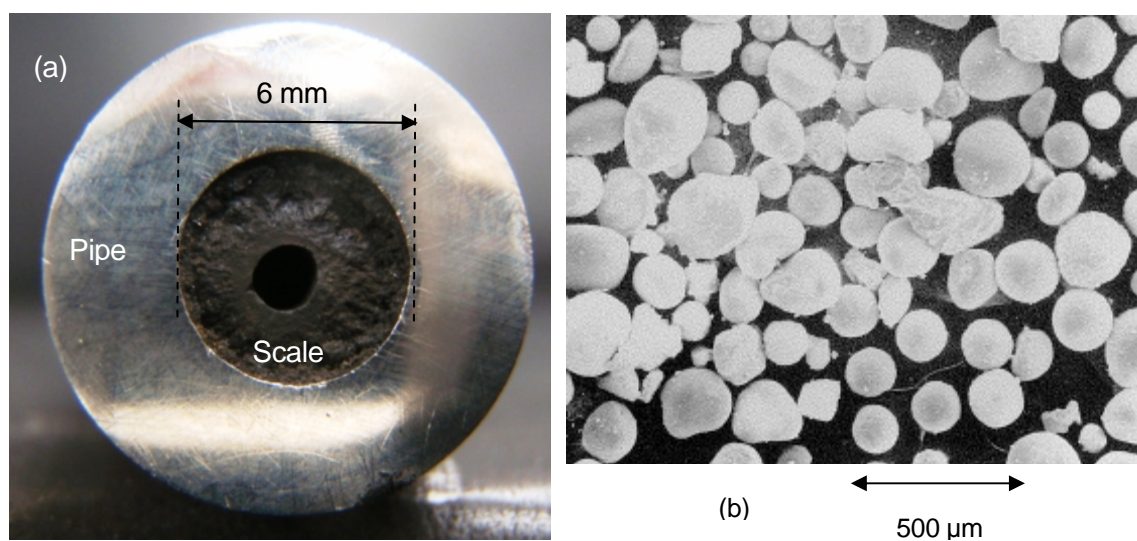


図 6.2 PDU 液化実験で析出したスケール、沈降物の外観 [2]

(a) 第 1 , 第 2 反応器の連結配管に析出したスケール , (b) 第 1 反応器に析出した沈降物

油中加熱処理に用いた溶剤に含まれる OH 基は、以下の方法で定量した。まず、試料溶剤 0.5 g に無水酢酸 / ピリジン = 3 / 100 (wt/wt) の混合溶液 10 mL を加え、100 °C で 1 h 加熱し、さらに水 10 mL を加えて 5 min 還流させた。この反応液を放冷した後、反応液に 0.5 N-NaOH / メタノール溶液を滴下し、反応液中の OH 量を電量滴定法で定量した。本法で定量される OH 基は、NaOH と中和反応を起こす酸性 OH であり、概ねフェノール類、ナフトール類と見なすことができる。

110 mL オートクレーブでの油中加熱処理における炭酸塩の生成量は、油中加熱処理炭に 1 mol/L の HCl 水溶液を加え、炭酸塩の分解に伴って生じた CO₂ の体積を測定することによって求めた。その他の分析は、5.2.3 項に記載した方法で行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 油中加熱処理炭のスケール生成挙動 (PDU 液化実験 1)

5.3.1 項に記したように、PDU を用いて一次水添系循環溶剤中で 350 の油中加熱処理を行うと、カルボキシル基がほぼ完全に除去され、酸素含有量が半減した (表 5.5)。この TPS coal のスケール生成挙動を、CD coal とともに 200 h 以上の連続液化実験で調べた。

反応器および気液分離器の連結配管 (内径 3 mm) での差圧発生状況を図 6.3 に示す。TPS coal 液化時の差圧は、CD coal と発生位置が異なり、CP-2 (第 2 反応器 ~ 第 3 反応器の連結配管) において最も大きな差圧が認められ、CD coal よりも大きな差圧が発生した。

これらの連結配管におけるスケール析出量を、HTT coal からの析出量 (第 3 章, 図 3.12) とともに図 6.4 に示す。TPS coal からのスケール析出量は、CD coal よりも若干多かった。TPS coal の方が、CD coal よりも運転時間が長かったこと (各々、240 h および 220 h) が関係しているかも知れないが、TPS coal からは CaCO_3 等の多量の炭酸塩の析出が認められ、目的である炭酸塩スケール抑制効果を確認できなかった。

以上の結果は、スケール析出挙動を感度良く把握するために、通常の 6 mm 配管から付け替えた 3 mm 配管で認められた結果である (3.2.2 項)。これらの配管に蓄積したスケールは、反応系全体に蓄積したスケールの一部であり、反応系全体でのスケール蓄積状況を把握するために、全反応器内に析出したスケールおよび沈降物の総量を調べた。

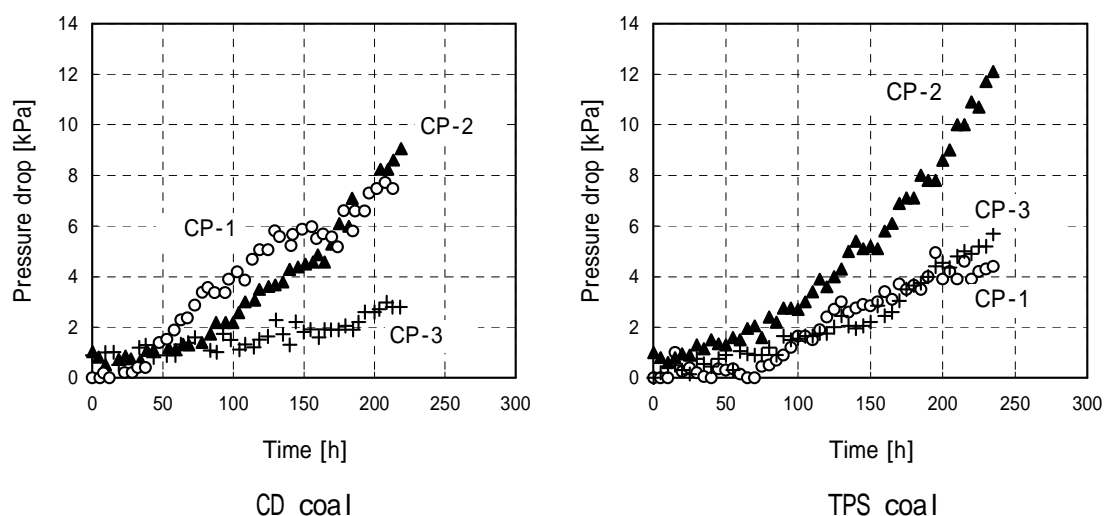


図 6.3 反応器および気液分離器の連結配管での差圧発生状況 (配管位置は図 6.1 参照)

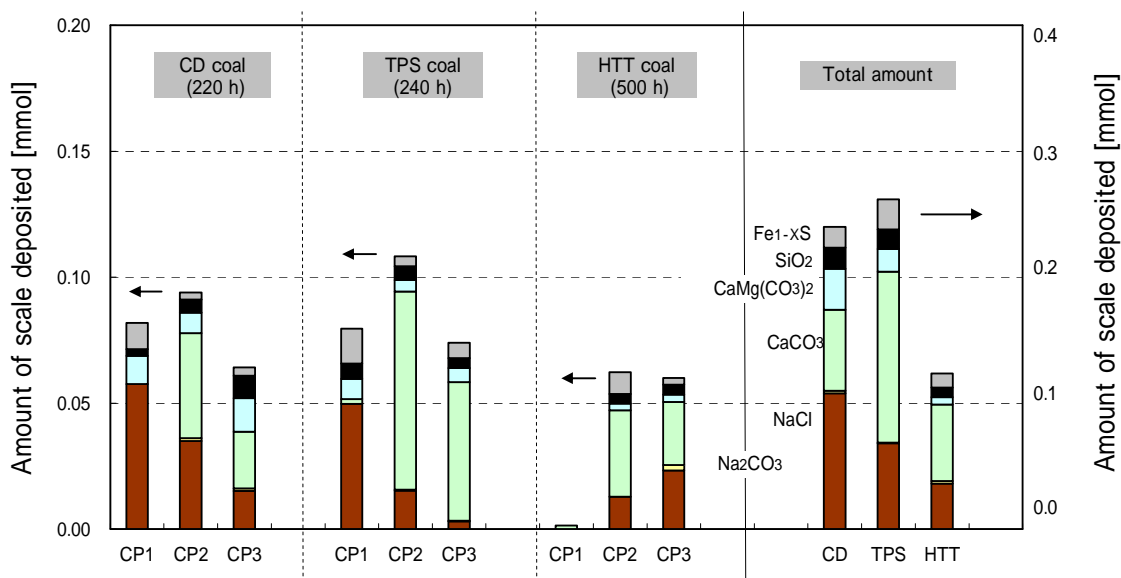


図 6.4 反応器および気液分離器の連結配管におけるスケールの析出量

各反応器 (R1 ~ R3) のスケール、沈降物の析出量、析出速度を、HTT coal の結果とともに図 6.5 に示す。TPS coal のスケール・沈降物析出量 (図 6.5(a)) は、CD coal や HTT coal よりも少なかった。この結果は、TPS coal の実験時間が HTT coal 実験の 1/2 以下であったことも関係していると考えられる。TPS coal, HTT coal からのスケール・沈降物の析出速度は (図 6.5(b)) CD coal よりも小さく、CD coal に比べて、各々、約 1/2, 約 1/3 であった。TPS coal の場合、第 1, 2 反応器におけるスケール、沈降物の析出量が、CD coal に比べて大きく減少した。第 2 反応器における CaCO₃ の減少が最も大きく、その他、CaMg(CO₃)₂, Na₂CO₃ などの炭酸塩の減少のほか、NaCl や SiO₂ の析出量も大きく減少した。各スケール原因物質の析出率 (析出量 / 供給量) を図 6.6 に示す。炭酸塩を形成する Ca, Mg のほか、Na や Si のように炭酸塩以外の形態で析出する成分の析出率も大きく減少した。

ここで、各スケール原因物質の供給量と供給濃度を図 6.7 に示す。TPS coal は、TPS の過程でカルボキシル基濃度が大きく低下したが、金属分量はほとんど変化せず、また、CD coal と概ね同じ時間の運転を行ったので、カルボキシル基以外のスケール原因物質の供給量、供給速度は、CD coal とほぼ同じである。

以上のように、液化反応器全体のスケール・沈降物の析出量を調べた結果、油中加熱処理では褐炭中のカルボキシル基濃度が減少したのみであるが、その液化反応では、すべてのスケール原因物質の析出量が減少した。

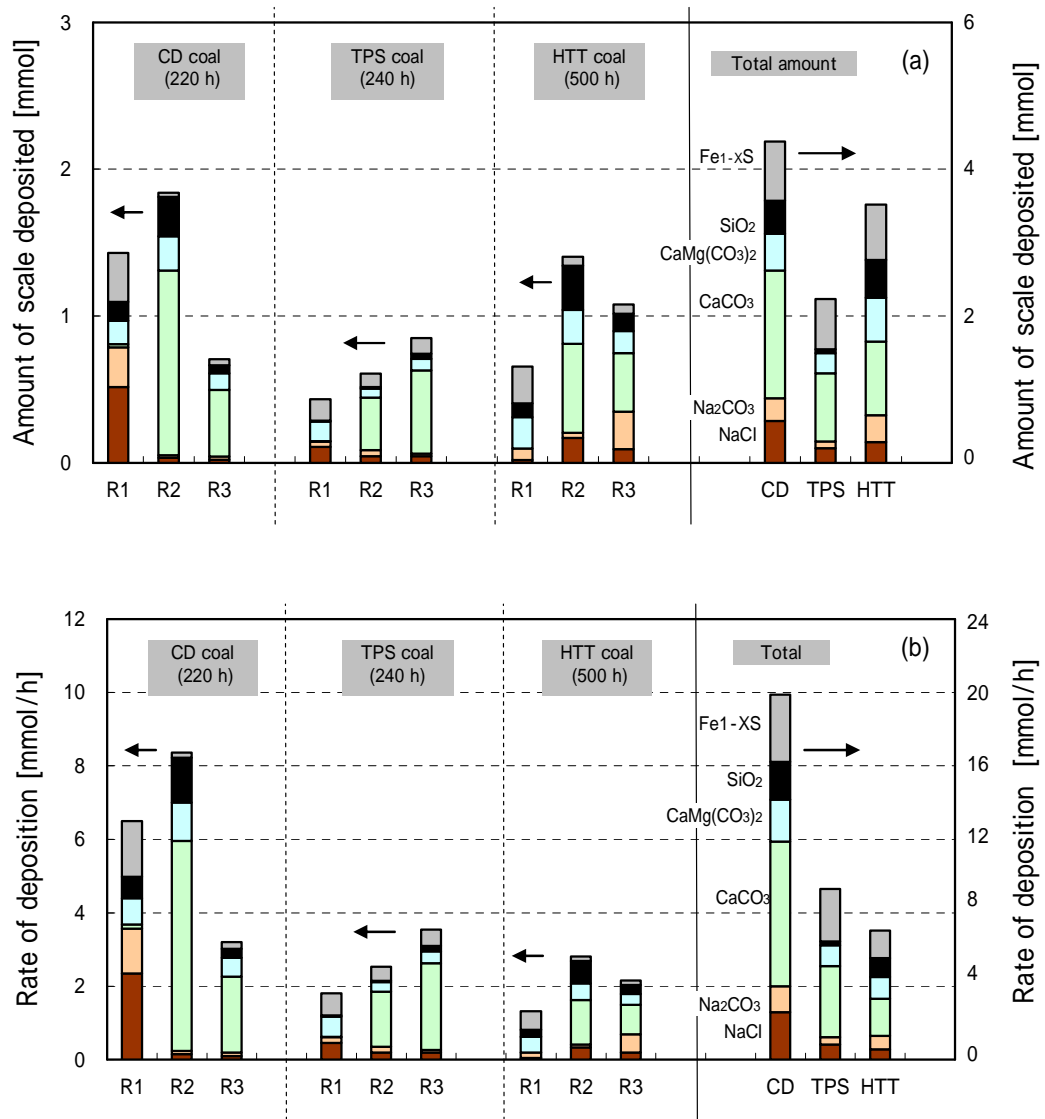


図 6.5 反応器内スケール，沈降物の析出量と析出速度

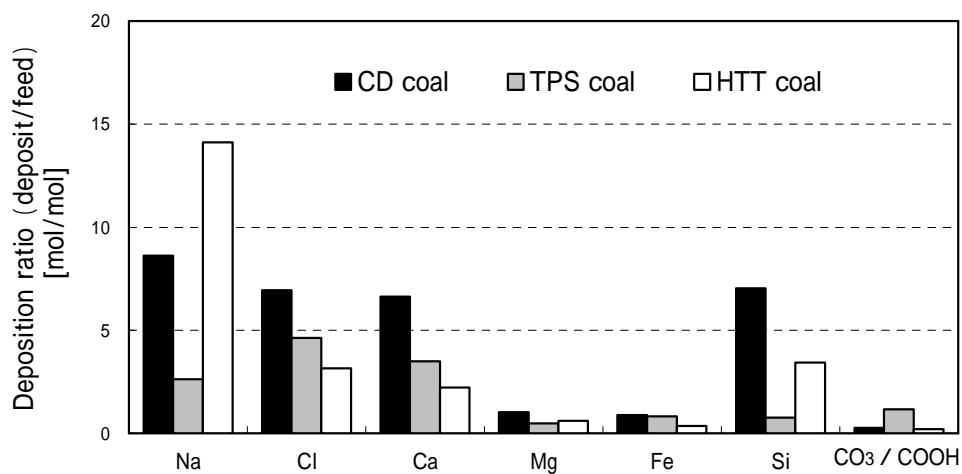


図 6.6 スケール，沈降物の原因物質の析出率（析出量 / 供給量）

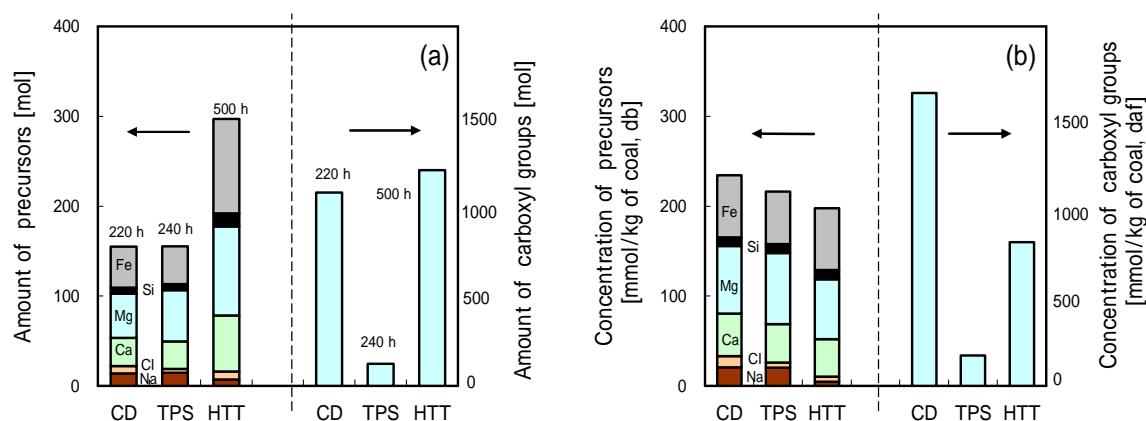


図 6.7 スケール，沈降物の原因物質の供給量(a)と供給濃度(b)

すべてのスケール原因物質の析出量が減少した理由は、以下のように考えられる。Ca, Mg 炭酸塩の減少は、当然、カルボキシル基濃度の低下によるが、炭酸塩と関係のない NaCl の析出量も減少した。この理由は、水分を含む原料褐炭中で水溶性イオンとして存在していた Na^+ , Cl^- が、水分が蒸発した TPS 過程において NaCl 粒子として安定化され、液化スラリーとともに排出された可能性が考えられる。SiO₂ などの鉱物質の析出量減少は、CaCO₃ や NaCl などの主要スケール成分の析出量が減少したことによって、それらに同伴して析出する量が減少したためと考えられる。

以上のように液化反応器全体でスケール・沈降物の析出量を調べると、油中加熱処理の顕著なスケール抑制効果が確認された。しかし、流路の狭い 3 mm 配管におけるスケール析出は抑制することができず、水熱処理よりもスケール抑制効果が低かった。また、油中加熱によってカルボキシル基の大半が除去されたこと(図 6.7)を考慮すると、カルボキシル基の除去率に見合う炭酸塩スケール抑制効果が得られていないと見なすこともできる。したがって、炭酸塩析出量の更なる低減を目的として、次項で炭酸塩の生成機構を調べた。

6.3.2 油中加熱条件とスケール生成量の関係

オートクレーブ実験(図 5.5-図 5.9)で調製した油中加熱処理炭のカルボキシル基および炭酸塩の濃度を図 6.8 に示す。いずれの溶剤を用いた場合も、カルボキシル基は 350 でほぼ完全に除去されたが、カルボキシレートは 400 でも完全には除去されなかった(図 6.8(a))。本実験に用いた褐炭の Ca, Mg 量は 260 mmol / kg-coal (daf, Ca 5300 mg/kg, Mg 3100

mg/kg)、カルボキシレート量はCa, Mg量の約2倍の480 mmol/kg-coal (daf)であった。したがって、油中加熱処理炭に残留したカルボキシレートは概ねCa, Mg塩と推定される。従来知見[6]と同様にCa, Mgカルボキシレートは分解除去され難いことが確認され、脱炭酸の観点では、油中加熱温度を350 以上に高めても、効果が小さいことが分かった。

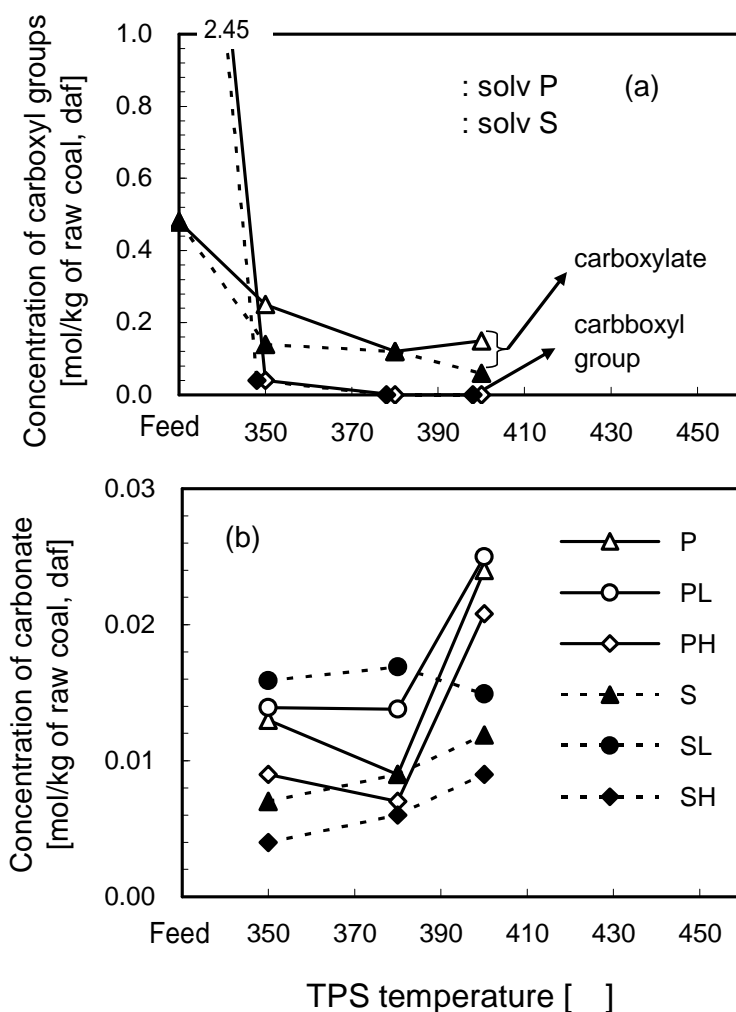


図 6.8 油中加熱後のカルボキシル基類および炭酸塩の濃度

一方、炭酸塩の生成挙動(図 6.8(b))は溶剤種によって異なり、一次水添系溶剤(P, P⁻, P⁺)の場合、約 400 において急激な炭酸塩の生成が認められたが、二次水添系溶剤では 400 でも生成量が増加しなかった。BCL プロセスでは、パイロットプラント運転および PDU 実験のいずれの場合も、褐炭・溶剤スラリーが 400 前後に昇温される予熱器後半から、CaCO₃等の炭酸塩スケールの生成が認められた[2]。図 6.8(b)の一次水添系溶剤で認められた

炭酸塩の生成挙動は、一次水添系溶剤を循環利用するパイロットプラントやPDUでのスケール析出挙動と符号しており、図6.8(b)の結果は、見方を変えれば、二次水添系溶剤を循環溶剤として用いると、炭酸塩スケールが生成し難いことを示唆している。

二次水添溶剤は一次水添溶剤に比べて水添度が高いため、酸素含有量が低い(表6.3)。処理溶剤の酸素含有量と、400 での炭酸塩生成量の関係を図6.9に示す。溶剤の酸素含有量が高くなるに従って、400 での炭酸塩生成量が増加する傾向が認められた。

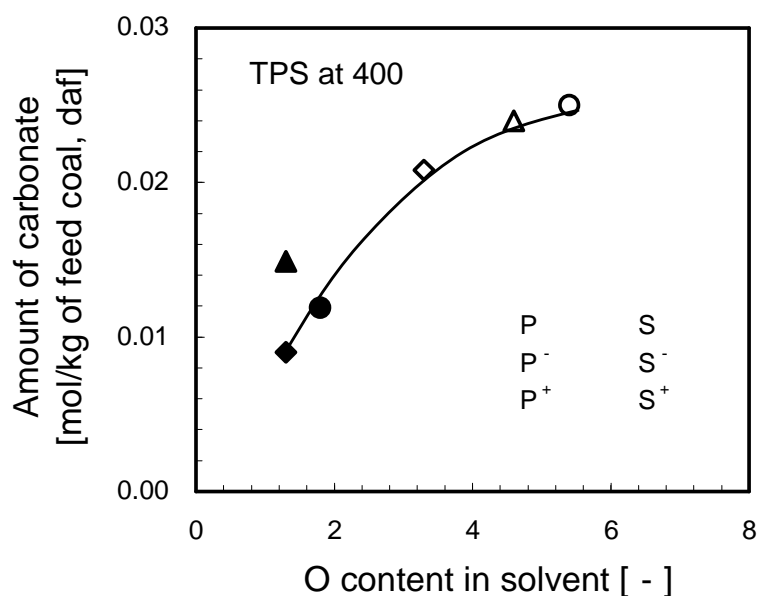


図6.9 処理溶剤の酸素含有量と400 での炭酸塩生成量の関係

液化溶剤に含まれる主な含酸素化合物は、フェノール類とジベンゾフラン類である[7]。この中でフェノール類は、Xylene等の有機溶媒中でCaとフェノールの塩(C₆H₅O-CaOH, hydroxycalcium phenoxide, 以下、Caフェノキサイド)を形成することが知られている[8]。また、Caフェノキサイドは、含酸素有機化合物としては高い約450の熱分解温度を有し、フェノール類とCaOに分解することも知られている。

図6.8, 図6.9に示した400での油中加熱処理のオートクレーブ反応系内における、溶剤中のOH量(フェノール性OH)と生成した炭酸塩量などの関係を図6.10に示す。各々の濃度は、Ca、Mg、カルボキシル基、炭酸塩、水酸基の価数を考慮した化学当量を、反応器内のCD coal基準(mol-equiv./kg of CD coal, daf)で示す。処理前のCD coal中のCOOH量はCa+Mg量の約10倍であった。このCOOHは、図6.8に示したように400でほぼ全量が分

解することから、油中加熱処理後の反応系内には、Ca と Mg の全量が炭酸塩を形成するために十分な CO₂ が存在している。溶剤中の OH 量は Ca + Mg 量よりも多く、Solv P の OH は Ca + Mg の 7.4 倍 (= 2.0/0.27)、Solv S の OH は 1.9 倍 (= 0.50/0.27) であった。Solv P の中で形成された炭酸塩の量は Ca + Mg 量の 9% (= 0.024/0.27) であり、Solv S の場合、4% (= 0.012/0.27) であった。

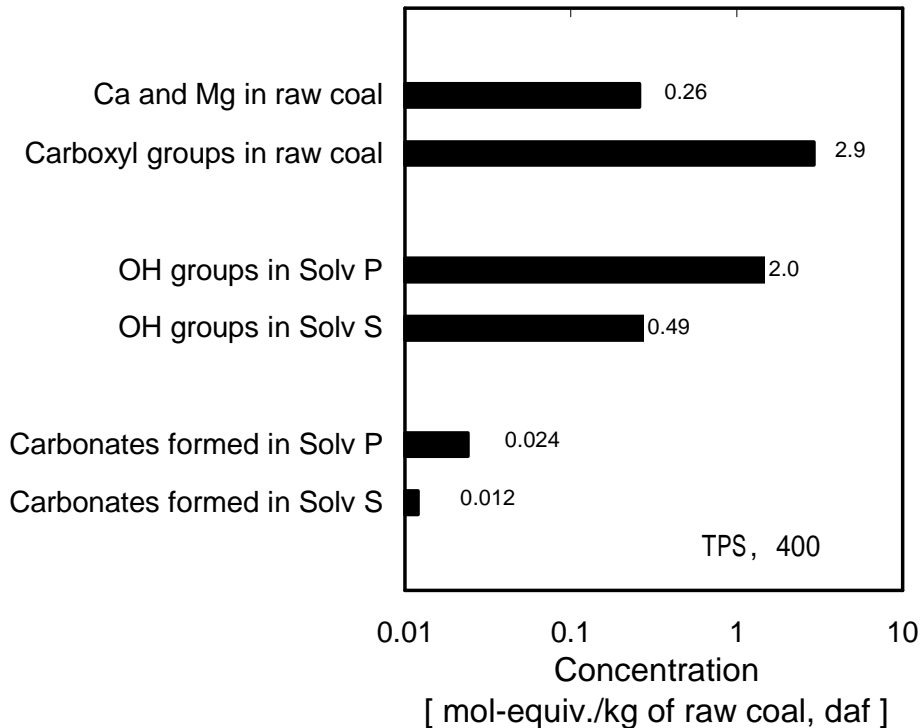
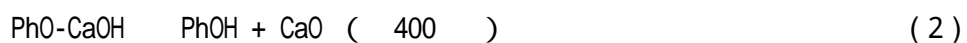
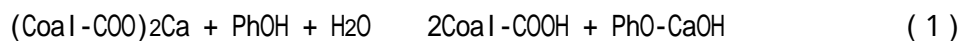


図 6.10 400 での油中加熱処理の反応系内における原料褐炭の Ca、Mg、カルボキシル基類量、および溶剤中の OH 量と、生成した炭酸塩量の関係 (CD coal 基準, daf)

以上の結果および Ca フェノキサイドの生成に関する知見[8]より、褐炭・溶剤スラリーの昇温過程における炭酸塩スケールの生成機構は、次式のように考えられる。



PhOH : phenol group

まず、褐炭中の Ca、Mg は、液化溶剤中のフェノール類の酸性プロトンとイオン交換し、Ca フェノキサイドに変化し、褐炭から液相へ移る（式(1)）。溶剤中のフェノール類量は、Ca + Mg 量に対して、一次水添系溶剤の場合は 7.4 倍、二次水添系溶剤の場合は 1.9 倍であり、収支上は何れの溶剤も、全 Ca + Mg がフェノキサイドに変化し得るフェノール類を含んでい。この Ca フェノキサイドは、その分解温度である 450 [8] 付近まで昇温される過程で、約 400 から熱分解が始まり、CaO に変化する（式(2)）。系内には Ca+Mg に比べて過剰量（約 10 倍）の CO₂ が存在しており、フェノキサイドから分解生成した CaO、MgO 全量が炭酸塩に変化することも、収支上は可能である（式(3)）。

この Ca、Mg の炭酸塩の生成過程において、その前駆体であるフェノキサイドの生成量は、フェノール類の濃度に依存すると考えられ、Ca + Mg に対して大過剰(7.4h 倍)の OH 化合物を含む Solv P では、多量の Ca フェノキサイドが生成し、その結果、多量の CaCO₃ が生成したと推定される。一方、水添度の高い二次水添系溶剤 Solv S では、フェノール類の含有量が少ないため(Ca+Mg の 1.9 倍)、フェノキサイドの生成量が少なく、炭酸塩の生成量が抑制されたと考えられる。

最後に、液化溶剤組成を変えた場合の PDU でのスケール、沈降物の析出速度を図 6.11 に示す。一次水添系溶剤留分 Solv の一部を CLB に置き換えた場合、Solv のみの場合に比べて析出速度が増加した。一方、CLB を加えた組成で、さらに Solv の一部を二次水添系溶剤 HDAO に置き換えると、Solv のみの場合に比べて析出速度が半減し、炭酸塩生成量の大きな減少が認められた。

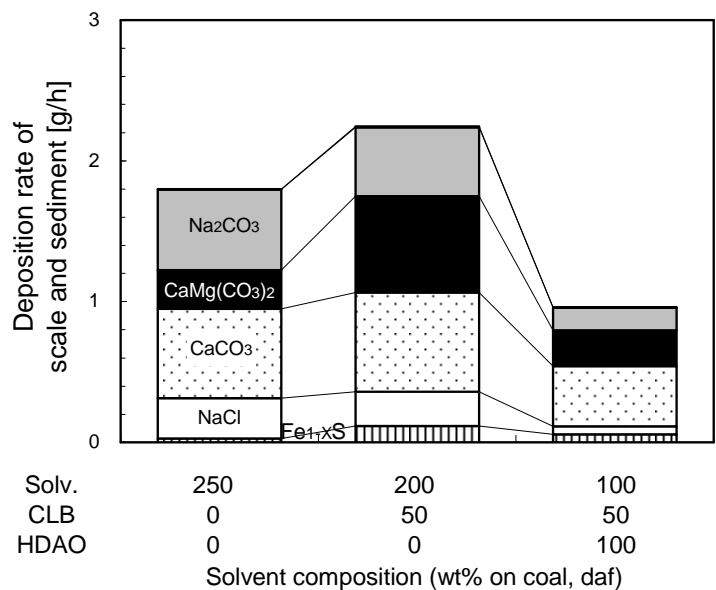


図 6.11 液化溶剤組成を変えた場合の PDU でのスケール、沈降物の析出速度

CLB は約 10 wt%の灰分を含み、Solv と同等の酸素含有量を有することから、スケールの析出を増加させたと考えられる(表 6.2)。一方、HDAO の酸素含有量は、CLB や Solv の約 1/10 であり、炭酸塩スケール生成への関与が考えられるフェノール性水酸基の含有量が極めて少ない。以上のように、酸素含有量が少ない二次水添系の溶剤を用いることにより、スケール生成量を大きく低減できることが分かった。

6.3.3 油中加熱処理のプロセス導入方法

スケールの析出抑制および液化収率の向上を目的として油中加熱前処理を導入する際に、適切な溶剤種と操作温度を選択することが重要である。すなわち、350 程度の低温処理でも、スケール原因物質であるカルボキシル基の大半を CO₂ として分解除去することができ(図 6.8)、また、この温度域で、高沸点の部分水素化芳香族に富む二次水添系溶剤を用いて油中加熱することにより、H₂ を用いなくても高い液化収率を得ることができる(図 5.10)。一方、380 まで昇温すると、いずれの溶剤を用いても液化収率の低下を招き、さらに 400 まで加熱すると、フェノール類に富む一次水添系溶剤中では炭酸塩の生成が活発になる(図 6.8)。

上記の挙動を踏まえて、油中加熱前処理の導入方法として図 6.12 のプロセスを提案する。すなわち、予熱器の一部を油中加熱前処理の反応器として用い、二次水添系溶剤(HDAO)の循環量を高めて、350 油中加熱を行なう。油中加熱時間は、350 での CO₂ 生成が概ね終る約 30 分が適切と考えられる[9]。その後段に気液分離器を設け、カルボキシル基の分解によって生成した CO₂ を系外に排出する。従来、予熱過程での熱分解ラジカルの安定化を目的として、予熱器の前で H₂ を導入していた。しかし、二次水添系の溶剤を 350 で用いることにより、H₂ が存在しない系での加熱処理でも高い液化収率を得ることができる。したがって、気液分離器で CO₂ を排出した後に H₂ を導入するように変更する。

以上のように、二段液化法である BCL プロセスの特徴を活かして、二次水添系溶剤を用い、適切な操作温度の油中加熱処理を導入することによって、BCL プロセスの運転安定性および油分収率すなわち生産性が改善されると考えられる。一方、BCL プロセスにおける二次水添系溶剤の循環量は、プロセス全体の収支から、原料褐炭(daf)に対して 100 wt%に設定されており、水添度を高めた一次水添系溶剤を活用するなどの方法も検討する必要がある。

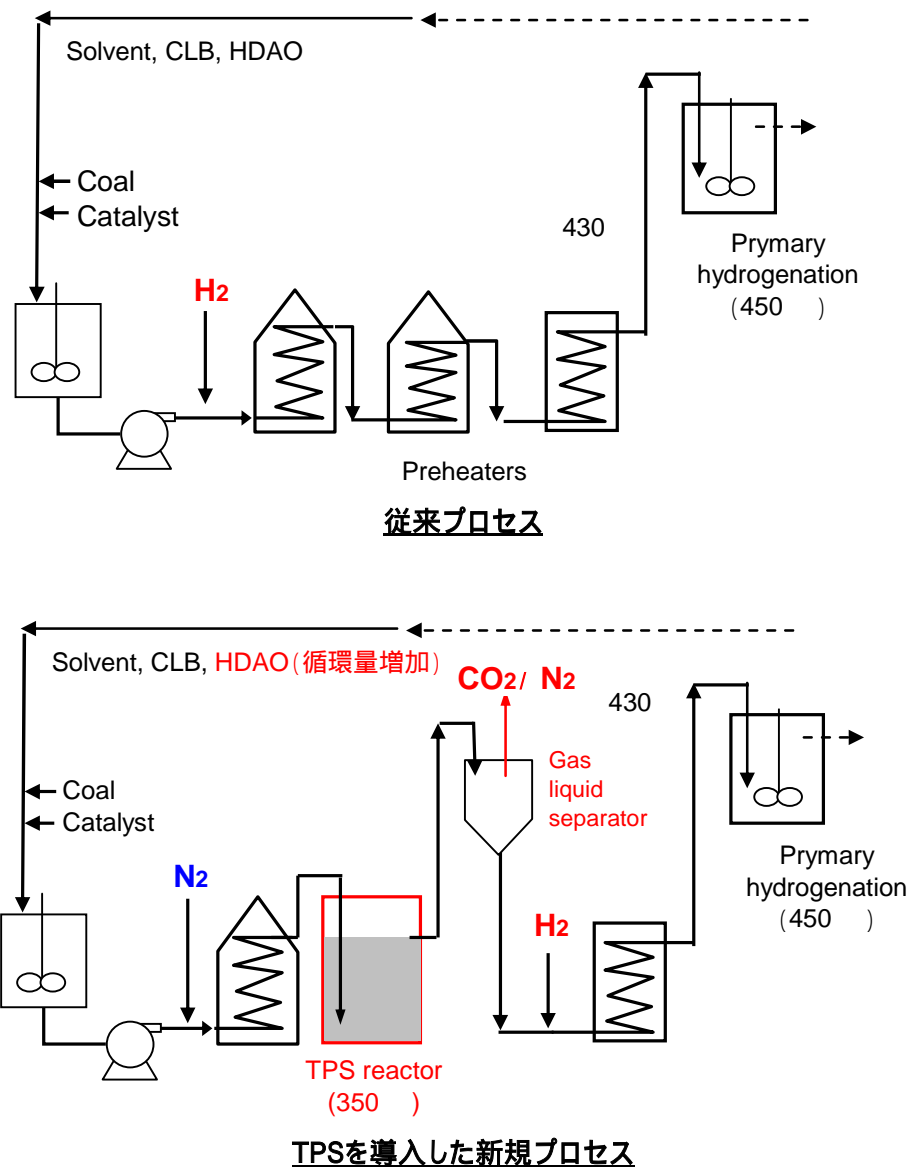


図 6.12 油中加熱前処理の導入方法案

6.3.4 油中加熱処理と水熱処理の比較

以上の油中加熱処理と、4章までに検討した水熱処理に関する検討結果を表 6.5 に整理する。第一の目的であるスケール抑制効果は、水熱処理の方が大きかった。しかし、油中加熱処理でも半減効果が認められており、二次水添系溶剤の活用などの方法によって、さらに抑制できる可能性がある。いずれの PDU 液化実験の場合でも、液化油収率の僅かな低下が認められたが、ボトム循環や循環ガス量増加などの BCL プロセスの標準液化条件では、最終的な液化収率への影響はないと考えられる。したがって、液化油生産性の観点において、水熱処理によって空時液化油収量を 1.4 倍に高めうることは、非常に大きな意義がある。

一方、新規導入が必要な設備や運転費を考慮すると、油中加熱処理は現状の予熱工程の改造で概ね対応できるため、水熱処理に比べて新たな負荷が小さい。以上のように、設備費、運転費を考慮した比較が必要なため、両者の優劣は容易には判断できないが、改造幅の小さい油中加熱処理の方が導入が容易な前処理技術と考えられる。

表 6.5 油中加熱処理と水熱処理の比較

	油中加熱	水熱処理	関連図表
処理条件	350 , 30 min. < 10 MPa 液化循環溶剤	325 , 20 min., 11 MPa 水	
スケール抑制効果	現状比 1/2 (一次水添系溶剤の場合)	現状比 1/3	図 6.5
液化油生産性 ・供給褐炭濃度 ・液化油収率 (原料炭基準)	・28 wt% (現状レベル) ・向上 石炭基準での 液化油収量増加	・40 wt% (現状の1.4倍) ・僅かに低下 反応器容積基準での 液化油収量増加	図 2.6 図 3.7 図 5.3
導入が必要な設備	TPS 反応器, 気液分離器 (予熱工程の改造)	水熱処理反応器 油添造粒器	図 4.1 図 6.12
運転費の変化	現状レベル	水熱処理, 油添造粒の運転費, 排水処理費の増加 油中脱水工程の負荷低減	表 4.5

6.4 結言

一次水添系溶剤を用いて 350 、30 min の油中加熱を行い、そのスケール抑制効果を PDU を用いた 200 h 以上の連続液化実験によって調べた。その結果、油中加熱処理によって、反応器内のスケールおよび沈降物の析出量を無処理炭に比べて半減できることが分かった。

油中加熱における溶剤種、加熱温度が炭酸塩生成に与える影響を調べた結果、溶剤中のフ

フェノール性水酸基が炭酸塩の生成に関与していることが分かった。二次水添系の溶剤は、一次水添の生成物を高活性な Ni-Mo 触媒で水添しているため、フェノール性水酸基の含有量が一次水添系溶剤に比べて著しく少なく、炭酸塩スケールの生成を抑制できることが分かった。また、炭酸塩スケールの前駆体となるカルボキシル基の分解温度（350℃以下）と炭酸塩スケールの生成開始温度（400℃以上）に差が有ることも分かった。

以上の結果を踏まえて、油分収率を向上させ、かつ、スケール析出量を低減し得る油中加熱処理方法を考案した。本法の利点は、大きなプロセス改造・新規導入が不要であり、比較的軽微なプロセス条件の変更によって、プロセスの運転安定性と生産性（油分収率）を高められることである。

参考文献

- 1 NEDO, NBCL. Brown coal liquefaction project, Summary. March 1994.
- 2 Okuma, O., S. Yanai, M. Yasumuro, E. Makino, "Scales and sediments formed during liquefaction of Victorian brown coal with a 50 ton (dry coal)/day pilot plant," *Journal of the Japan Institute of Energy*, **78**(1999)232-344.
- 3 Komatsu, N., A. Komeiji, E. Momono, T. Okui, T. Kaneko, K. Shimazaki, "Study of advanced coal liquefaction (3) - Suppression of scale formation -," *Proceedings of the Coal Conference of the Japan Institute of Energy*, (1997)139-142.
- 4 Imai, J., T. Koyama, T. Kaneko, Y. Kageyama, "Studies on brown coal liquefaction(22) - Structural change and deposition behavior of iron catalysts during sulfidation -," *Proceedings of the Coal Conference of the Japan Institute of Energy*. (1994)273-276.
- 5 Okuma, O., "Liquefaction process with bottom recycling for complete conversion of brown coal," *Fuel*, **79**(2000)355-364.
- 6 Allardice, D.J., A. Chafee, W. Jacson, M. Marshall, "Water in brown coal and its removal," In: Chun-Zhu Li, Editor. *Advances in the science of Victorian brown coal*. Elsevier (2004)112-114.
- 7 大隈修, 増田薫, 村越浩二, 矢内俊一, 松村哲夫「ビクトリア褐炭の液化反応に及ぼす溶剤性状と反応条件の影響」日本エネルギー学会誌, **69** (1990) 46-55.
- 8 Schlosberg, R.H., C. Scouten. "Organic chemistry of calcium. Formation and pyrolysis

of hydroxycalcium phenoxides, " *Energy & Fuels*, **2**(1988) 582-585.

- 9 Murakami, K., H. Shirato, J. Ozaki, Y. Nishiyama, " Effect of metal ions on the thermal decomposition of brown coal, " *Fuel Processing Technology*, **46**(1996)183-1994.

第7章 総括

本研究では、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）を対象として、その液化油生産性と運転安定性を高めるために、液化前処理技術として水熱処理と油中加熱処理を研究した。これらの前処理技術によって、褐炭直接液化プロセスの長期安定運転の障害となるスケールの生成を抑制し、かつ、液化油生産性を高めることを目標とした。以下、本研究で得られた知見を要約する。

第1章：本研究の前提となる世界一次エネルギーの消費動向、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、褐炭利用技術の一つであるBCLプロセスの概要と、当プロセスの課題であるスケール生成問題等を示した。これらの課題を改善するための前処理法として、本研究では水熱処理と油中加熱処理を取り上げ、これらの方法を取り上げた理由と、関連する従来知見（水熱処理効果、石炭可溶性機構等）を整理し、これらをBCLプロセスの前処理法として適用した場合の期待効果と懸念される現象を示した。

第2章：液化前処理として豪州褐炭の水熱処理を検討し、水熱処理後の液化原料（水熱処理炭と水熱処理炭・溶剤スラリー）の性状を調べた。350℃以下の水熱処理反応は、概ね含酸素官能基の熱分解反応と見なせることが確認され、300℃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を概ね除去できることが分かった。

また、水熱処理が褐炭・溶剤スラリー（液化スラリー）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が分かった。その理由は、水熱処理によって褐炭の細孔が収縮し、その結果、油中脱水過程での溶剤浸透量が減少し、スラリ一流動に寄与する溶剤が多く残るためである。従来、生褐炭を溶剤中で脱水すると、そのスラリー粘度が大きく増加し、スラリー輸送上の制約から、BCLプロセスでは液化スラリー中の褐炭濃度が28 wt%前後に設定されていた。しかし、水熱処理の適用によって、液化スラリー中の褐炭濃度を40 wt%程度まで高められることが分かった。液化スラリーの褐炭高濃度化は、単位時間・単位反応器容積あたりの褐炭処理量の増加(40/28=1.4 倍増)に寄与し、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。

第3章：褐炭の水熱前処理が、BCLプロセスの液化反応およびスケール蓄積挙動に与える影響を調べた。水熱処理炭は、気流乾燥炭に比べて若干の液化油収率の低下が認めら

れた。しかし、本実験で認められた液化油収率の低下は、BCL プロセスで標準的に行われるボトム循環や循環ガス流量増加などの方法を適用することによって、解消し得る低下と考えられた。

水熱処理によって、スケール原因物質である Na や Cl は概ね完全に除去されたが、Ca や Mg は半分以上が残留した。しかし、0.1ton/日の連続液化装置 (PDU) を用いて 200 h 以上の連続液化実験を行った結果、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析出は気流乾燥炭の半分以下であった。すなわち、水熱処理による Ca や Mg の除去効果よりも遥かに高いスケール抑制効果が得られ、その主な理由は、カルボキシル基の熱分解除去による炭酸塩生成量の減少に依ると考えられた。以上の結果より、BCL プロセスの水熱前処理は、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と判断された。

第 4 章 : 水熱処理後の処理炭・水スラリーを、液化反応に供する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調べた。その結果、造粒溶剤として BCL プロセス自生の液化循環溶剤を用いることによって、処理炭をほとんど損失することなく、ペレットとして回収できることが分かった。また、その含水率は約 28 wt% (daf) まで低下し、水熱・加圧脱水法である MTE 法に匹敵する高い脱水率が得られた。また、油添造粒処理において Ca、Mg 濃度をさらに低減できることが明らかになり、さらなるスケール抑制が期待される前処理法と判断された。

以上のように、油添造粒法は、水熱処理と直接液化プロセスをつなぐ有効な方法であることが分かった。しかし、水熱処理および油添造粒で生成する処理水は、高濃度のフェノール類等を含み、排水処理設備を増強することが必要と考えられた。

第 5 章 : 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、油中加熱処理の効果を調べた。油中加熱処理は褐炭の液化反応性に大きな影響を与える 400 以下での熱処理であり、スケール抑制を図りつつ、液化反応性を維持・向上させるために、本章では油中加熱処理条件が液化反応性に与える影響を調べた。BCL プロセスの最も代表的な溶剤である一次水添系循環溶剤を用いて油中加熱処理を行うと、液化反応において油分収率が低下することが分かった。そこで、油中加熱処理に用いる溶剤種と処理温度が液化反応に与える影響を調べた結果、高沸点の部分水素化芳香族による 350 以下の水素供与が液化油収率の向上に有効であることが分かった。以上の結果から、液化収率向上に有効な油中前処理条件として、水添度の高い二次水添系溶剤を用いた 350 処理

が適切と考えられた。

第6章：油中加熱処理のスケール抑制効果を、PDUを用いた200 h以上の連続液化実験で調べた。350 ℃、30 minの条件での油中加熱前処理のスケール抑制効果を調べた結果、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分かったが、その効果は水熱処理に比べると小さかった。油中加熱処理における溶剤種、加熱温度が炭酸塩の生成量に与える影響を調べた結果、溶剤中のフェノール類が炭酸塩の生成に関与していることが明らかになり、フェノール類含有量の少ない二次水添系溶剤を用いることによって、炭酸塩スケールの生成を抑制できることが分かった。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(約350 ℃以下)と炭酸塩スケールの生成開始温度(約400 ℃以上)に差があることも明らかになった。これらの知見を踏まえて、油中加熱処理の最適条件(溶剤種、温度、プロセス構成)を検討し、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考案した。

以上の水熱処理および油中加熱処理の適用は、褐炭直接液化プロセス運転上の最大の課題である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と判断された。また、いずれの前処理法も、適切な処理条件を選択することによって、危惧された液化油収率の低下を招くことなく、逆に、液化油生産性の向上に寄与すると考えられた。以上の効果は、BCLプロセスの実現に大きく寄与する有意な効果と考える。

付章 汎用分析の方法（装置および測定条件）

1. 工業分析（JIS M 8812）

1.1 水分（褐炭等） 107 ± 2 での1時間乾燥後の重量減少を測定した。

1.2 灰分（褐炭，CLB等）

800 で恒量になるまで灰化し（通常1時間），残留灰の重量を測定した。

1.3 揮発分（褐炭，CLB等）

N₂雰囲気，925 ，7分加熱の重量減少から水分量を減じて求めた。

2. 元素分析（JIS M 8812）

2.1 炭素，水素，窒素（褐炭，PS-CLB，溶剤等）

装置：柳本製 MT-500（CHN コーダ）

試料：固体 30～50 mg，液体 20～25 mg，検量線：馬尿酸の測定による。

2.2 硫黄

(1) ナフサ，溶剤，褐炭，CLB：JIS M 8813 および JIS K 2263

酸素中 1350 で燃焼後、過酸化水素水に吸収し、硫酸として NaOH で定量

(2) 灰分，スケール等

助燃剤(Fe,W)と 1350 で燃焼後、生成 SO₂ を赤外吸収で定量（LECO-444）

2.3 塩素

(1) 高温燃焼法（褐炭，CLB等）

1350 で燃焼後、溶離液(Na₂CO₃/NaHCO₃)に吸収し、イオンクロマト法

（Dionex，DX500）で定量

(2) 熱水抽出法（スケール，PI等）

微粉碎の後、90 の熱水で超音波攪拌抽出し、イオンクロマト法で定量

3. 金属成分の定量分析（褐炭，CLB等）

(1) 前処理

JIS M 8812 あるいは低温灰化で得た灰分（約 0.2 g）、あるいは試料そのものを硝酸あるいは硝酸/塩酸(1/2)の混酸で分解し、過塩素酸白煙処理で Si を分離後、Na，K を定量し、その他の金属成分は残渣をアルカリ融解する。

褐炭の場合は Si 分離の後、湿式分解する。

(2) 定量

Si : 重量法あるいは比色法 (JIS M 8214)

Si 以外の金属成分 : 原子吸光法 (Valian 製, AA240FS)、あるいは ICP 発光法 (島津製作所製 ICPV-1017),

但し、高濃度の Fe は滴定法 (JIS M 8212)

4. 蒸留 (単蒸留, ASTM D 1160)

減圧度 10 mmHg, 液量 200 g, ASTM D 2892 によって沸点換算

5. 溶剤分別 (CLB, HDAO, HDAO-BTM)

試料量 : 60 mesh 以下に粉碎後、5 g 秤量

抽出順	試料 / 溶剤	不溶分の乾燥	可溶分の回収
ヘキサン抽出	5 g / 100 mL	100, 4h	エバポレータでヘキサン留去
ベンゼン抽出	5g-HI / 20 mL	100, 4h	エバポレータ留去 + 減圧 4h 乾燥
ピリジン抽出	5g-BI / 20 mL	120, 4h	エバポレータ留去 + 減圧 4h 乾燥

6. ¹H-NMR (溶剤留分, PS-CLB)

装置 : 日立製作所製 R-24B (磁場掃引型, 60 MHz)

共通測定条件 : 掃引幅 10 ppm, 掃引時間 300 秒,

溶剤測定用の条件 : 0.25 mL-Solv / 0.25 mL-CDCl₃

HS 測定用の条件 : 50 mg-HS / 0.3 mL-CCl₄

HI-BS 測定用の条件 : 50 mg-HI-BS / 0.3 mL-CDCl₃

BI-PS 測定用の条件 : 50 mg-BI-PS / 0.3 mL-C₅D₅N

Brown-Ladner 解析に用いる H_a, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f, H_g, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m, H_n, H_o のピーク位置 (TMS 基準)

H_a 6~9 ppm, H_b 2~4 ppm, H_c 0~2 ppm

7. プロセスガスのオンラインガス分析 (GC)

装置 : 柳本製 AG-1000TH, あるいは島津製作所製 GC-8A-TCD, GC-8A-FID

(1) H₂, O₂, N₂, CH₄, CO : キャリアガス Ar, カラム MS-BX 150/300 mesh, 1.0 m

(2) CO₂, C₂ : キャリアガス He, カラム Porapak Q 150/200 mesh, 1.2 m

(3) C₃, C₄ : キャリアガス He, カラム Squalane 5% 150/300 mesh (activated aluminum), 1.2 m

8. 溶剤成分の定性・定量 (GC-MS, GC-FID)

(1) 成分の同定 (GC-MS)

装置 : 日本電子製 DX-300 , イオン化電圧 70 eV , 電流 300 μ A , 加速電圧 3 kV

(2) 成分の定量 (GC-FID)

装置 : ヒューレット・パッカード製 HP-5890

カラム : FS-WCOT OV-101 (0.25 mm , 25 m) , キャリアガス He

あるいは、島津製作所製, GC-14, DB-1, 25m, FID, He

未同定ピークを含む全ピーク面積を 100 として、GC/MS で同定した成分の濃度を、面積百分率で求めた。

9. X線回折 (スケール)

装置 : 理学電気ロータフレックス RU-300 , 特性 X 線 : Cu K

加速電圧 40 kV , 240 mA , モノクロメータ使用

謝 辞

本論文の作成に際し、終始ご懇篤なる御教示と御指導を賜りました京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 教授 三浦孝一先生に、謹んで深甚なる感謝の意を表します。また、適切な御助言と御指導を賜りました京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 教授 前一廣先生ならびに同教授 河瀬元明先生に厚く御礼申し上げます。

本研究は、私が(株)神戸製鋼所 化学研究所 石炭化学研究室に在籍していた間に、同研究室で進められた豪州褐炭液化プロセス開発の一部として得られた成果であります。同研究室室長の大隈修博士(現 (公財)新産業創造研究機構)には、本研究の研究計画、実施、結果解析ならびに論文作成の全ての局面において、最後まで懇切丁寧に御指導、御鞭撻を賜り、感謝の念に堪えません。厚く御礼申し上げます。

また、同研究室で共に研究を進めました安室元晴氏(現 (株)神戸製鋼所 石炭エネルギー技術開発部)、進藤照浩氏(現 (株)神鋼環境ソリューション)には、本研究の実証的研究に御尽力いただき、また、種々の御支援と御高配を頂きましたことに、深く感謝しております。さらに、同研究室時代から現在に至るまで、石炭研究のみならず種々の局面で御指導いただきました増田薫博士(現 (株)コベルコ科研)、奥山憲幸博士(現 (株)神戸製鋼所 石炭エネルギー技術開発部)には、有形・無形の種々の御支援を賜り、誠に有り難うございました。

さらには、本研究を進める上で、京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 助教 蘆田隆一先生ならびに笹岡英司先生には、随時、有益な御助言と御支援を賜りました。深く感謝の意を表します。また、本論文の作成を業務の間に進めることへの御理解と、諸々の御支援を賜りました(株)神戸製鋼所の小松信行氏、菊池直樹氏、濱口眞基博士はじめ石炭エネルギー技術開発部、旧 石炭化学研究室ならびに試作実験室の皆様は深く感謝いたします。また、日常業務の御指導と、本論文作成において叱咤・激励を賜りました(株)コベルコ科研 水上俊一博士、今北毅博士に、実験を支援頂きました曾ヶ端俊介氏に深く感謝しております。本研究をまとめることができましたのは、上記皆様はじめ、多くの方々の御支援を頂きましたおかげです。誠に有り難うございました。

最後に私事ですが、修士課程まで進学させてくれた両親と、この論文作成に要した数年の間、日々、私を支えてくれた家族に感謝します。ありがとう。

本研究に関連する著者の発表論文

1. Inoue, T., O. Okuma, K. Masuda, M. Yasumuro, K. Miura
“Hydrothermal treatment of brown coal to improve the space time yield of direct liquefaction process”
Energy & Fuels, **26** (2012) 2198-2203. (第2章に対応)
2. Inoue, T., O. Okuma, K. Masuda, M. Yasumuro, K. Miura
“Direct liquefaction of brown Coal with a 0.1 ton/day process development unit - Effect of hydrothermal treatment on scale deposition and liquefaction yield -”
Energy & Fuels, **26** (2012) 5821-5827. (第3章に対応)
3. Inoue, T., O. Okuma, K. Masuda, M. Yasumuro, K. Miura
“Oil agglomeration for converting a water slurry of hydrothermally treated coal to a coal-solvent slurry of direct liquefaction of brown coal.”
in preparation (第4章に対応)
4. Inoue, T., O. Okuma, K. Masuda, M. Yasumuro, K. Miura
“Thermal pretreatment for direct liquefaction of brown coal to reduce the scale deposition”
to be submitted (第5章, 第6章に対応)