

## 学位論文題名

石炭液化プロセス予熱器および反応器内の  
スラリー流動に関する工学的研究

## 学位論文内容の要旨

石炭の直接水添液化反応系は固体石炭粒子、スラリー配合油および水素ガスから成る高温高圧の気固液三相流動系であり、予熱器や反応器における複雑な流動状態を適切に設計、操作できるかどうかは工業プロセスの成否を左右する。しかしながら、これまで高温高圧下の三相流動状態に関する研究は余りにも少なく、すでに内外のプロセス開発研究において予熱器でのスラリー流の閉塞や反応器での固体粒子の沈積など、操作トラブルが経験されている。にもかかわらず、これらの原因を解明する組織的基礎研究はほとんど行われていない。そこで、本研究は 2.4ton/day 石炭直接水添液化プロセス開発用実験装置(PDU)と大型オートクレーブ装置において系統的な実験を行い、結果に基づいて上記の閉塞や沈積などを支配する操作因子を検討し、予熱器と反応器の設計と操作に関する工学的指針を得ることを目的として実施したものである。

本論文は6章から構成されている。

第1章では、本研究が行われた背景を概説し、関連する既往の研究をレビューして工学的課題を摘出し、本研究の目的と本論文の構成について述べている。

第2章では、PDU予熱器において加熱中のスラリーの粘度変化を推算する方法を考案し、これに基づいて得られた結果について述べている。まず、高圧冷油および高温高圧熱油運転時の圧力損失の測定結果に基づいて、常温常圧下の気液二相流圧力損失に関する Lockhart-Martinelli法を高温高圧下の圧力損失推算に適用できるように修正した。この修正法によりスラリーを用いた液化反応運転時の予熱器加熱管各部における温度と圧力損失データをもとに、スラリーの粘度を推算した。その結果、スラリー粘度はおもに石炭粒子の膨潤により変化し、スラリー中の石炭粒子初期体積濃度が小さい場合は濃度および温度とともに増大するが濃度が高い場合には極大値を示すこと、この粘度極大値が表れる温度域は回分式高温高圧粘度計による温度域と異なることを明らかにした。これは両者のスラリー加熱速度の相違が主な原因であると推定した。

第3章は、新規に考案したオートクレーブ装置による予熱器シミュレーション実験により、スラリーから加熱管内壁表面へのコーキングによる固形物の付着特性と予熱器操作条件の関係を検討した結果を述べたものである。すなわち、オー

トクレーブに熱流束と表面温度をスラリーとは無関係に制御できる試験片接着電熱管を設置し、スラリーから試験片表面への固形物の付着速度を種々の条件で測定した。その結果、固形物の付着は通常の予熱器操作条件では起らないが、スラリーの流速が約 0.2m/s 以下およびバルク温度が 720K 以上となると起ること、バルク温度を 750K として試験片表面でコーキングさせると試験片表面の温度は固形物の付着とともに上昇し、これより求めた付着速度は約  $2 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1} \cdot \text{g-coal}^{-1}$  のオーダーであること、また石炭種が異なる場合、付着量は石炭の S/C および O/C 原子数比とともに増加し、H/C 原子数比とともに減少することを明らかにして、コーキング発生機構を推定している。

第4章は、PDU 反応器内の気泡体積分率をガス遮断法、中性子減衰法、ガスパーズ法の3種の方法により冷油条件、熱油条件および液化反応条件において測定した結果を述べたものである。まず冷油条件では、気泡体積分率は測定法により大差なく、ガス空塔速度とともに増加すること、また圧力が 12.8MPa までの範囲では圧力とともに増加するが、それ以上の圧力では変化しないことを明らかにして、このような変化は気泡径の変化を反映していることを明らかにした。ついで、熱油条件での気泡体積分率のガス空塔速度による変化は、高温高圧下でのアントラセン油中の軽質成分の気相への蒸発によるガス密度、液密度およびガス空塔速度の変化を考慮すると、冷油条件とほぼ同一の結果となること、さらに液化条件における気泡体積分率は、既往の液化条件および高圧の水/空気系の測定結果とおおよそ一致することを明らかにしている。

第5章では、PDU 反応器内スラリーのサンプリングにより得た試料の性状分析と温度分布測定から、スラリーの混合状態と固体粒子濃度分布を推算する方法について述べている。併せて、実験後の反応器内粒子沈積状態の観察および沈積粒子の性状分析から粒子沈積機構についても述べている。反応器への吹き込みガス流量が通常条件である  $400 \text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$  以上ではスラリーの混合状態は良好で温度分布は均一となり、沈積は起らないが、 $300 \text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$  ではスラリーの混合状態はかなり悪化し、石炭粉碎用ボールミルからの鉄片や触媒粒子に由来する鉄を主成分とする粒子群が沈積することを明らかにしている。さらに、粒子沈積状態は液化条件下での気液平衡を考慮して推定した気相および液相の線速度、比重などを用いた沈降拡散モデルにより記述できることを明らかにした。

第6章では、本研究成果を総括し、石炭直接水添液化プロセスの開発研究に対する本研究成果の寄与と今後の課題について述べている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 真 田 雄 三  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 篠 原 邦 夫

学 位 論 文 題 名

## 石炭液化プロセス予熱器および反応器内の スラリー流動に関する工学的研究

石炭の直接水添液化反応系は固体石炭粒子、スラリー配合油および水素ガスから成る高温高压の気固液三相流動系であり、予熱器や反応器における複雑な流動状態を適切に設計、操作できるかどうかは工業プロセスの成否を左右する。しかしながら、これまで高温高压下の三相流動状態に関する研究は余りにも少ない。すでに内外のプロセス開発研究において予熱器でのスラリー流の閉塞や反応器での固体粒子の沈積など、操作トラブルが経験されているにもかかわらず、これらの原因を解明する組織的基礎研究はほとんど行われていないのが現状である。

本論文は、2.4ton/day 石炭直接水添液化プロセス開発用実験装置（PDU）と大型オートクレーブ装置において系統的な実験を行い、上記の閉塞や沈積などを支配する操作因子を検討し、予熱器と反応器の設計と操作に関する工学的指針を得ることを目的として実施した研究を纏めたものである。

第1章では、本研究が行われた背景を概説し、関連する既往の研究の概要、解決すべき工学的課題および本研究の目的と本論文の構成について述べている。

第2章では、PDU予熱器において加熱中のスラリーの粘度変化を推算する方法を考案し、これに基づいて得た結果について述べている。まず、高压冷油および高压熱油運転時の圧力損失の測定結果に基づいて、常温常圧下の気液二相流圧力損失に関する既存の方法を高温高压下の圧力損失推算に拡張使用できるように修正し、液化反応運転時の予熱器加熱管各部におけるスラリーの温度と圧力損失データをもとに、スラリーの粘度を推算した。その結果、スラリー粘度はおもに石炭粒子の膨潤により変化し、石炭粒子の初期体積濃度が小さい場合は濃度や温度とともに増大するが、濃度が高い場合には極大値が現れ、粘度極大値を与える温度域は回分式粘度計で観測される温度域とは異なることを明らかにしている。

第3章は、新規に考案したオートクレーブ装置による予熱器シミュレーション実験から、スラリーから加熱管内壁表面へのコーキングによる固形物の付着特性と操

作条件の関係を検討した結果を述べたものである。すなわち、オートクレーブに熱流束と表面温度をスラリーとは無関係に制御できる試験片接着電熱管を設置し、スラリーから試験片表面への固形物の付着速度を種々の条件で測定した。その結果、固形物の付着は通常の工業操作条件下では起らないが、スラリー流速が約 0.2m/s 以下および温度が 720K 以上になると起ること、コーキングに伴って試験片表面温度が上昇すること、730K における付着速度は約  $2 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1} \cdot \text{g-coal}^{-1}$  のオーダーであること、また石炭種が異なる場合、付着量は石炭の S/C および O/C 原子数比とともに増加し、H/C 原子数比とともに減少することを明らかにしている。

第4章は、PDU 反応器内の気泡体積分率をガス遮断法、中性子減衰法、ガスバージ法の3種の方法により冷油条件、熱油条件および液化反応条件において測定した結果を述べたものである。まず冷油条件では、気泡体積分率は測定法により大差なく、ガス空塔速度の増加とともに増大することを明らかにしている。さらに、圧力が 12.8MPa までの範囲では圧力とともに増加するが、それ以上の圧力では変化しないことを明らかにし、このような変化が気泡径の変化を反映したものと結論している。ついで、熱油条件での気泡体積分率のガス空塔速度による変化は、高温高压下でのアントラセン油中の軽質成分の気相への蒸発によるガス密度、液密度およびガス空塔速度の変化を考慮すると、冷油条件とほぼ同一結果となること、液化条件における気泡体積分率は既往の液化条件および高压の水/空気系の測定結果と概ね一致することを明らかにしている。

第5章では、PDU 反応器内スラリーのサンプリングにより得た試料の性状分析と温度分布測定からスラリーの混合状態と固体粒子濃度分布を推算している。併せて、実験後の反応器内粒子沈積状態の観察および沈積粒子の性状分析結果に基づいて粒子沈積機構を明らかにしている。すなわち、固体粒子の沈積状態は反応器への吹き込みガス流量に依存するが、液化条件下での気液平衡を考慮して推定した気相および液相の線速度、比重などを用いた沈降拡散モデルにより推定できることを明らかにしている。

第6章では、本研究成果を総括し、石炭直接水添液化プロセスの開発研究に対する本研究成果の寄与と今後の課題について述べている。

これを要するに、著者は、高温高压の気固液三相系である石炭の直接水添液化反応器と予熱器における複雑な流動状態を新規な方法により測定、解析し、物性および操作条件との関係を明らかにして、これを安定制御できることを示した。これらの有益な知見は、化学工学、石炭化学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。