

## 学位論文題名

プロセス開発支援反応装置における  
石炭液化反応の速度論的研究

## 学位論文内容の要旨

石炭は地球上に大量かつ広範囲に賦存する。石炭液化油は、中長期的には需給逼迫が不可避で地域的にも偏在し、現在においても価格変動の大きい石油を徐々に補完する液体燃料や化学原料として極めて重要であり、古くから研究開発が進められてきた。我が国では、二度の石油危機を契機に瀝青炭の液化を目的とする NEDOL プロセスの開発が推進され、基盤研究、1t/d プロセス開発支援装置 (Process Supporting Unit : PSU と略称) プロセスや 150t/d パイロットプラントプロセスによる運転研究が実施され、現在開発研究は大型実証プラントや商用プラントの概念設計、経済性の詳細評価、海外への技術協力などの実用化に向けた検討の段階へ移行している。このような液化プロセスをさらに最適化していくためには、最終的な液化生成物による経済的な評価ばかりではなく、一層科学的な反応プロセス設計が必要であり、そのためには液化反応過程における変化を詳細に把握し、評価することが重要な課題である。石炭液化反応機構や反応速度の研究は、これまで主に小型の回分式反応装置を用いた実験から得られた結果を解析して行われてきたが、高温高压の流通式反応装置における流動、加熱条件でこれらを検討した研究はきわめて少ない。

そこで本研究は、高温高压流通式反応装置における液化反応の進行状況を明らかにすることを目的とし、上記 1t/d PSU の予熱器と 3 基直列の反応器から構成される液化反応工程において反応器からのスラリーの直接採取試料の分析、ガスホールドアップの測定などの実験を行い、結果を速度論的に解析して、液化反応工程設計に関する工学的知見を得た。本論文はその成果を纏めたものである。

第 1 章は序論であり、石炭液化反応に関する既往の研究と技術開発の経緯について概括し、本研究の背景と目的について述べたものである。

第 2 章では、PSU 液化反応工程の予熱器のみを用いた予熱器単独運転実験を行い、予熱器出口の生成物の収率や組成に基づいて予熱器内の反応進行を評価した結果を記述した。すなわち、予熱器では石炭スラリーを常温から約 410°C まで昇温する間に、液化反応残渣であるテトラヒドロフラン不溶性有機質成分 (IOM) や含酸素基の分解反応と同時に、硫化鉄触媒の形態変化反応が急速に進行することを明らかにしている。また、予熱器内のスラリー実滞留時間を、スラリー供給開始時の予熱器内圧力損失の経時変化から求めることを試み、これまで測定が困難とされてきた実滞留時間を初めて明らかにした。

第3章では、PSU 液化反応器内における液化油の気液分配状態を検討した結果を記述した。まず、反応器下流の高温分離器において気液組成を測定し、液化油の気相および液相への分配比を求め、液化油留分の分配比は軽質な留分ほど高い値を示し、全留分の分配比が 0.01~1.0 の範囲にあることを明らかにした。つぎに、反応器内スラリーの直接採取実験を行い、固形分の濃縮状況から反応器内液化油の気液分配状態を解析し、反応器内における液化油の蒸発率が 70wt%以上にも達することを明らかにした。また、反応温度や反応器へのガスとスラリーの供給速度比 (G/L) が高い場合には、液化油の蒸発が促進し、実スラリー流速が減少するため、スラリーの実滞留時間が長くなることを明らかにした。

第4章では、3基の反応器が直列連結されている液化反応工程反応器の第一反応器のみを用いた反応器1基運転実験結果を述べた。すなわち、第一反応器出口の生成物収率や組成を測定し、結果に基づいて液化反応の進行を検討し、3基の反応器を用いた通常運転で生成する液化油の約95%以上は第一反応器において生成し、第二および第三反応器では主に液化油の軽質化による炭化水素ガスの生成反応が起こることを明らかにした。また、反応温度や G/L を増大した場合は、反応器内スラリー実滞留時間も長くなり、反応を促進させる要因となることを明らかにした。

第5章では、第2章および第4章で述べた種々の条件における実験から得られた予熱器および反応器における液化反応の進行を、IOM の変化に着目した速度論的に解析し、評価した結果を記述した。まず、予熱器における反応進行については、予熱器におけるスラリー実滞留時間、昇温条件および第一反応器における IOM の減少に関する反応速度パラメータを用いて、予熱器内 IOM 残存率の変化を推算した。推算した変化を実測した変化と比較し結果、無水無灰基準の IOM 重量分率の推算値は実測値を約 35wt%も下回るので、予熱器内の IOM の減少は第一反応器内の減少とは異なることを明らかにした。さらに、このような液化反応初期過程における IOM の急激な減少を、石炭が反応性の高い成分と低い成分から成ると考えた反応モデルにより説明することを試み、タニトハルム炭の場合の高反応性成分分率は約 35wt%であることを明らかにした。つぎに、第一反応器における反応の進行については、反応器内流体の完全混合を仮定し、IOM の反応率と NAT 法によるスラリー実滞留時間の測定値に基づいて、IOM の反応速度定数を解析した。その結果、反応温度が高くなると反応速度定数と滞留時間の増加により、G/L が大きくなると主に滞留時間の増加により IOM の反応が促進されることを明らかにした。また、反応速度定数の温度依存性から、第一反応器における IOM の反応に関する見掛け活性化エネルギーは約 87 kJ/mol であることを見出した。第二および第三反応器における反応進行については、第一反応器出口における固形分残存率と第一反応器における固形分減少の反応速度定数を用い、完全混合槽列モデルと逐次不可逆反応モデルを仮定し、第三反応器出口における固形分残存率を推算した。その結果、推算値が実測値より小さいことから、重質炭化水素化合物の軽質化反応である液化反応と同時に生成物の重質化反応も起こることを見だし、液化反応後期過程における反応解析には逆反応についても考慮する必要があることを明らかにした。さらに、以上のような解析結果に基づいて、液化反応過程における石炭液化反応モデルを提示している。

第6章は、本研究で得られた成果を総括したものである。

以上のように、本研究は、1 t/d プロセス開発支援装置 (PSU) プロセスの予熱器と反応器における反応進行を評価するために必要な諸量を測定し、これらの解析結果に基づいて液化反応

モデルを構築し、150 t/d パイロットプラントプロセスとその操作条件の設計に資する工学的知見を明らかにしたものである。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	千葉	忠俊
副査	教授	荒井	正彦
副査	教授	増田	隆夫
副査	教授	服部	英
副査	助教授	林	潤一郎

学位論文題名

## プロセス開発支援反応装置における 石炭液化反応の速度論的研究

地球上に大量かつ広範囲に賦存する石炭から水素化反応により得られる液化油は、中長期的には需給逼迫が不可避で地域的にも偏在し、価格変動の大きい石油を徐々に補完する燃料や化学原料として極めて重要である。我が国では、二度の石油危機を契機として瀝青炭の液化を目的とする NEDOL プロセスの開発が推進され、基盤研究、1t/d プロセス開発支援装置 (Process Supporting Unit : PSU と略記) プロセスや 150t/d パイロットプラントプロセスによる運転研究が実施され、実用化に向けた検討段階へ移行している。このような石炭液化プロセスをさらに最適化していくためには、液化生成物の経済的な評価ばかりではなく、プロセスを科学的に設計することが必要であり、そのためには液化反応過程における変化を詳細に把握し、評価することが重要な課題である。これまで、石炭の液化反応機構や反応速度の研究は主に小型回分式反応装置を用いた実験から得られた結果を解析して行われてきたが、高温高压の流通式反応装置における流動、加熱条件でこれらを検討した研究はきわめて少ない。そこで、本研究では高温高压流通式反応装置における液化反応の進行状況を明らかにすることを目的とし、上記 1t/d PSU プロセスの予熱器と 3 基直列反応器から構成される液化反応工程において反応器からスラリーを直接採取して得た試料の分析、ガスホールドアップの測定などの結果を速度論的に解析して、設計に関する工学的基礎知見を蓄積した。本論文はその成果を纏めたものである。

第 1 章は序論であり、石炭液化反応に関する既往の研究と技術開発の経緯について概括し、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、液化反応工程の予熱器のみを用いた予熱器単独運転実験を行い、予熱器出口の生成物の収率や組成に基づいて予熱器内の反応進行を評価した結果を記述している。すなわち、予熱器では石炭スラリーを昇温する間に、液化反応残渣であるテトラヒドロフラン不溶性有機質成分 (以下、IOM と略記) や含酸素基の分解反応と同時に、硫化鉄触媒の形態変化反応が急

速に進行することを明らかにしている。また、予熱器内スラリー圧力損失を測定し、その経時変化から予熱器内スラリー実滞留時間を初めて明らかにしている。

第 3 章では、液化反応工程の第一反応器のみを用いた反応器 1 基運転実験結果について述べている。第一反応器出口の生成物収率や組成を測定し、結果に基づいて液化反応の進行度を検討し、3 基の反応器を用いた通常運転で生成する液化油の約 95%以上は第一反応器において生成し、第二および第三反応器では主に液化油の軽質化による炭化水素ガスの生成反応が起こることを明らかにしている。また、反応温度や G/L を増大した場合は、反応器内スラリー実滞留時間も長くなり、反応を促進させる要因となることを明らかにしている。

第 4 章では、液化反応器内における液化油の気液相への分配状態を検討した結果を記述している。まず、反応器下流の高温分離器において気液分配組成を測定し、気相への分配比を求め、液化油留分の分配比は軽質な留分ほど高い値を示し、全留分に対する比が 0.01~1.0 の範囲にあることを明らかにしている。つぎに、反応器内スラリーの直接採取実験を行い、固形分の濃縮率から反応器内液化油の分配比を解析し、反応器における液化油の蒸発率が 70wt%以上にも達することを明らかにしている。また、反応温度や反応器へのガスとスラリーの供給速度比 (G/L) が高い場合には、液化油の蒸発が促進し、実スラリー流速が減少するため、スラリーの実滞留時間が長くなることを明らかにしている。

第 5 章では、第 2 章および第 4 章で述べた種々の条件における実験から得た予熱器と反応器における IOM の変化を速度論的に解析し、評価した結果を記述している。予熱器における反応進行については、スラリー実滞留時間、昇温条件および第一反応器における IOM の減少に関する反応速度パラメータを用いて IOM 残存率の変化を推算し、実測した変化と比較し、IOM 重量分率の推算値は実測値を約 35wt%も下回ることで、予熱器と第一反応器内とは IOM の減少速度が異なることを明らかにしている。さらに、このような液化反応初期過程における IOM の急激な減少を、石炭が反応性の高い成分と低い成分から成ると考える反応モデルにより説明することを試み、タニトハルム炭の場合の高反応性成分分率は約 35wt%であることを明らかにしている。また、第一反応器については、反応器内流体の完全混合を仮定し、IOM の反応率と中性子減衰法によるスラリー実滞留時間の測定値に基づいて、反応速度定数を解析した結果、反応温度が高くなると反応速度定数と滞留時間の増加により、G/L が大きくなると主に滞留時間の増加により液化反応が促進されることを明らかにしている。さらに、種々の温度で得た第一反応器における反応速度定数を用い、完全混合槽列モデルと逐次不可逆反応モデルを仮定して第二および第三反応器における反応進行を推算し、第三反応器出口における IOM 残存率を推算した結果、推算値が実測値より低いことから、軽質化反応である液化反応と同時に生成物の重質化反応も進行することを見だし、液化反応後期過程における反応解析には逆反応についても考慮する必要があることを指摘している。最後に、以上のような解析結果に基づいて石炭液化反応モデルを提示している。

第 6 章は、本研究で得られた成果を総括したものである。

これを要するに、著者は、1 t/d プロセス開発支援装置 (PSU) プロセスの予熱器と反応器における反応進行を評価するために必要な諸量を測定し、これらの解析結果に基づいて液化反応

モデルを構築し、150 t/d パイロットプラントプロセスとその操作条件の設計に資する工学的知見を明らかにしたもので、その成果は石炭転換工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

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。