

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第50号

平成2年3月

目 次

石炭の液化技術開発と北開試における研究.....	(1)
吉田 諒一	
英国及び西独における石炭液化技術開発の現状.....	(16)
吉田 忠	
石炭のガス化技術開発と北開試における研究.....	(30)
北野 邦尋	
NITRIC OXIDE EMISSION FROM FLUIDIZED BED AND CIRCULATING FLUIDIZED BED COAL COMBUSTORS	(41)
Toshimasa HIRAMA and Tadatoshi CHIBA	
石炭液化生成水の特性とその処理.....	(51)
石崎 紘三, 松山 英俊, 吉田 忠, 前河 涌典	
石炭変換排水中に含まれる有機化合物の微生物分解性.....	(61)
横田 祐司, 石崎 紘三, 田中 重信, 松山 英俊	
泥炭からのエネルギー回収技術.....	(70)
細田 英雄	
木質系廃棄物のガス化とガス化発電の検討.....	(78)
三浦 正勝, 新川 一彦	
コールタールピッチの水素化分解 —水素化分解触媒活性の比較と生成物の性状—.....	(87)
森田 幹雄, 広沢 邦男	
循環流動層の基礎と熱交換器への応用.....	(99)
武内 洋	

工業技術院

北海道工業開発試験所

石炭の液化技術開発と北開試における研究

資源エネルギー工学部 石炭工学課

吉 田 諒 一

要 旨

石炭を液体として利用するための液化技術開発の世界的動向について見ると、米国では既に250 t/dのEDSプロセス、200t/dのH-Coalプロセス、および50t/d並びに30t/dのSRCI/IIプロセスのパイロットプラントの運転研究を終了し、これらのパイロットプラント研究において蓄積されたデータのデータベース化が進行している。今後のエネルギー情勢に応じ、商業化段階へ容易に移行しうる状況にあるといえる。さらに、これらの液化プロセスの改良といった観点から、二段階液化法に基づく6t/dのプラントが運転されており、またco-processing法による液化技術開発をベンチスケールで実施している。西ドイツにおいても200t/dのパイロットプラントの運転研究を終了し、現在はco-processing法に取り組むために石油残渣油を原料として運転を行っている。さらに、イギリスにおいては2.5t/dの小型パイロットプラントが試運転段階にあり、ソ連においては5t/dの褐炭液化プラントが稼働している。

一方、わが国ではサンシャイン計画の一環としてオーストラリア・ビクトリア州のモーウェル地区に新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が50t/dの褐炭液化プラントを建設し、運転段階にある。瀝青炭液化プロセスについては、NEDOがNEDOLプロセス(NEDO Liquefaction Process)を確立し、150t/dのパイロットプラントの設計段階にある。この支援研究として1t/dのPSUプラントが運転されている。北開試においては、これらのわが国における液化技術開発を支援するために、

- 1) 石炭の化学構造と液化反応性との関係
- 2) 触媒の開発と液化反応機構の解明
- 3) 反応生成物の改質と特定有用化合物の分離回収
- 4) 0.1t/d液化ベンチプラントによる液化反応/

co-processing 試験と工学的データの取得などに関する研究を実施している。

1. はじめに

わが国におけるエネルギー供給は海外エネルギー資源に強く依存してきており、1973年においては全エネルギー供給の77.6%を石油に依存していた。1973年の第1次石油危機を契機に、わが国においても石油に対する依存度を低減させ、エネルギー源を多様化させる必要性が認識され、その結果、サンシャイン計画を通商産業省は1974年に発足させた。サンシャイン計画の主要なプロジェクトは

- ① 太陽エネルギー
- ② 地熱エネルギー
- ③ 石炭エネルギー
- ④ 水素エネルギー
- ⑤ 総合研究(風力エネルギー等)

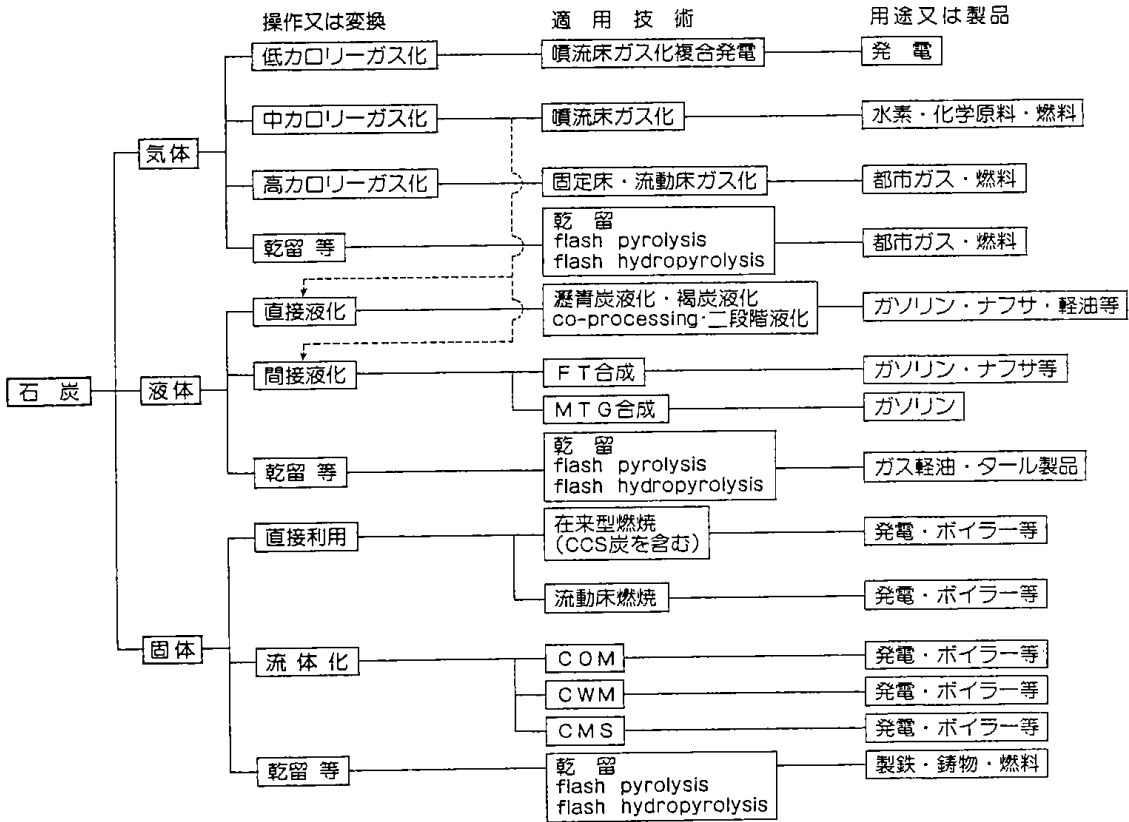
である。北海道工業開発試験所(北開試)は、1975年以降サンシャイン計画に参画し、石炭エネルギーに関する研究の一環として石炭の液化およびガス化に関する研究を行ってきた。

1978~1979年には第2次石油危機が勃発し、第1次石油危機以前は3\$/bbl程度であった原油価格が34\$/bblまで上昇した。これを契機として1980年に新エネルギー総合開発機構(NEDO)が石油代替エネルギーの技術開発を推進するための中核的母体として設立された。NEDOにおける新エネルギー関連の主要プロジェクトは、

- (1) 石炭エネルギー技術開発
- (2) 太陽エネルギー技術開発
- (3) 地熱エネルギー技術開発
- (4) 燃料貯蔵技術開発

であり、これらの技術は将来のエネルギー供給構造の改造に重要な役割を果たし、工業化の可能性と同時に技術的進歩の可能性を有している。

表1 石炭利用技術体系



2. 石炭エネルギー

石炭は世界中に広く分布し、資源量も多いため、石油代替エネルギーとして注目されてきている。しかしながら、将来、多量の石炭が現実使用されるためには、その利用に関連した輸送、貯蔵および灰分処理などの問題が解決されなければならない。

石炭エネルギー技術開発では、石炭の可採年数（確認埋蔵量/年間生産量）200年に比較して21世紀において資源的供給に制約の可能性のある天然ガス（可採年数：56～58年）や石油（可採年数：35～36年）の代替エネルギー技術である石炭ガス化並びに液化が進められている（表1）。一方、固体としての石炭利用については、通商産業省石炭利用技術振興補助事業として、①流動床燃焼技術、②石炭スラリー（CWM）技術、③石炭のハンドリング技術（CCS技術等）、④石炭灰の有効利用技術に関する研究開発等が進行中である。

3. 石炭液化技術開発

3.1 石炭液化とは

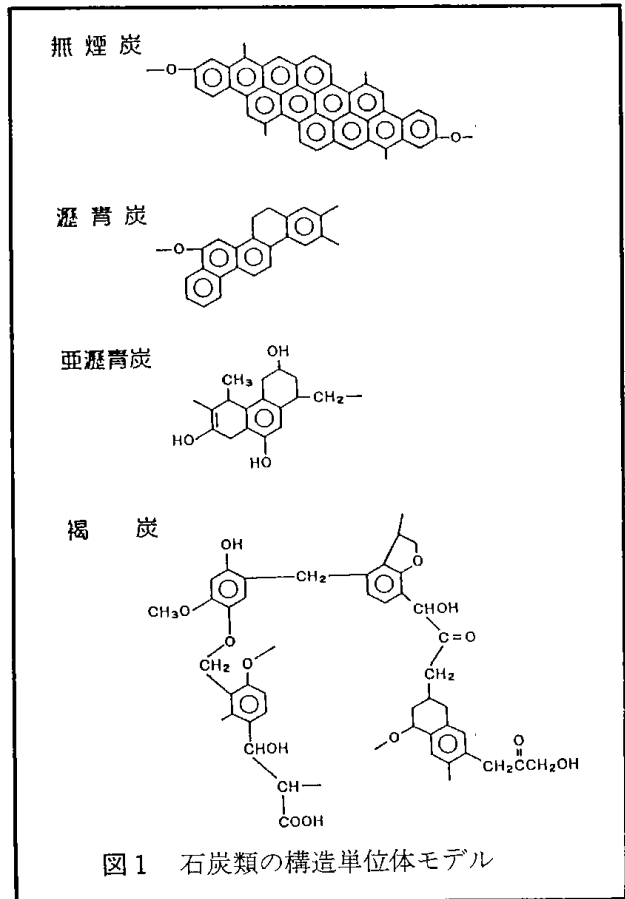
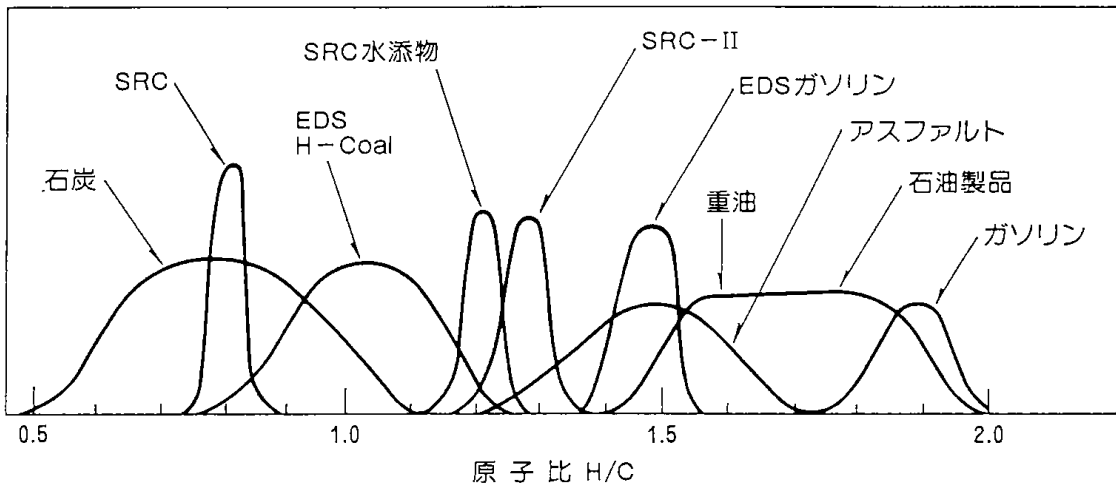
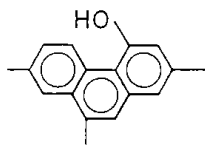


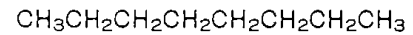
図1 石炭類の構造単位体モデル



芳香族炭化水素



パラフィン炭化水素



ナフテン炭化水素

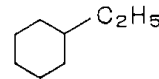


図2 石炭，石炭液化油および石油の原子比 H/C

固体である石炭を石油相当の液体にするためには、高分子状態の石炭分子に高压下で熱を加え、図1に示した縮合芳香族環を中心とする構造単位体程度までに分解して、分子量を数百以下に小さくし、これに水素を添加し、炭素原子数に対する水素原子数の比（原子比 H/C）を石油相当の2程度まで増大させ（図2），分子構造的にもパラフィン（脂肪族）炭化水素，ナフテン系炭化水素に近づけ、同時に酸素，窒素および無機成分を除去する必要がある。

石炭の液化法には、直接液化法と間接液化法とがある（表1）。わが国，米国，西ドイツ等で開発された，あるいは開発中の液化プロセスはいずれも直接液化法に分類される。

直接液化法では、図3に示したように、石炭をまず乾燥，粉碎し，溶剤と混合してスラリー化し，高压スラリーポンプで高压反応系へ圧入し，高压水素とともに予熱液化反応塔へ送る。石炭スラリーが予熱炉あるいは液化反応塔において加熱され300°C前後になると，石炭が溶剤を吸収して分子相互間の結合力が弛緩して網目状構造が膨潤する（図4）。さらに300~400°Cになると，図4および図5~7に示すように構造単位体を結合していた架橋構造〔-O-, (-CH₂-) n等〕が熱的に切断

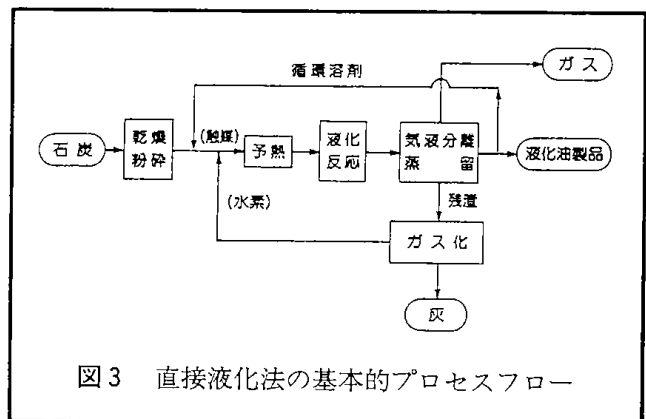


図3 直接液化法の基本的プロセスフロー

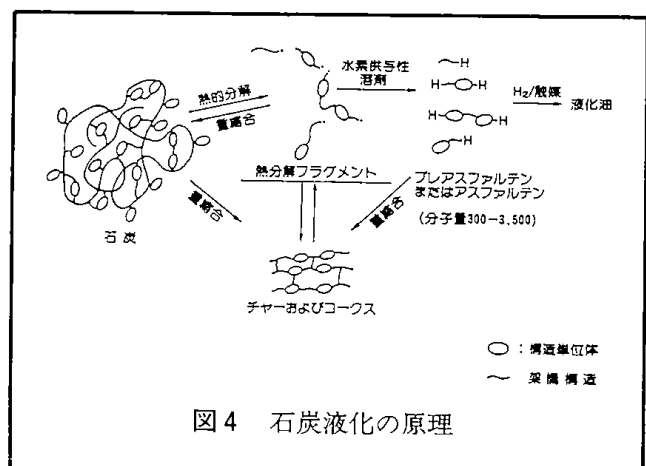
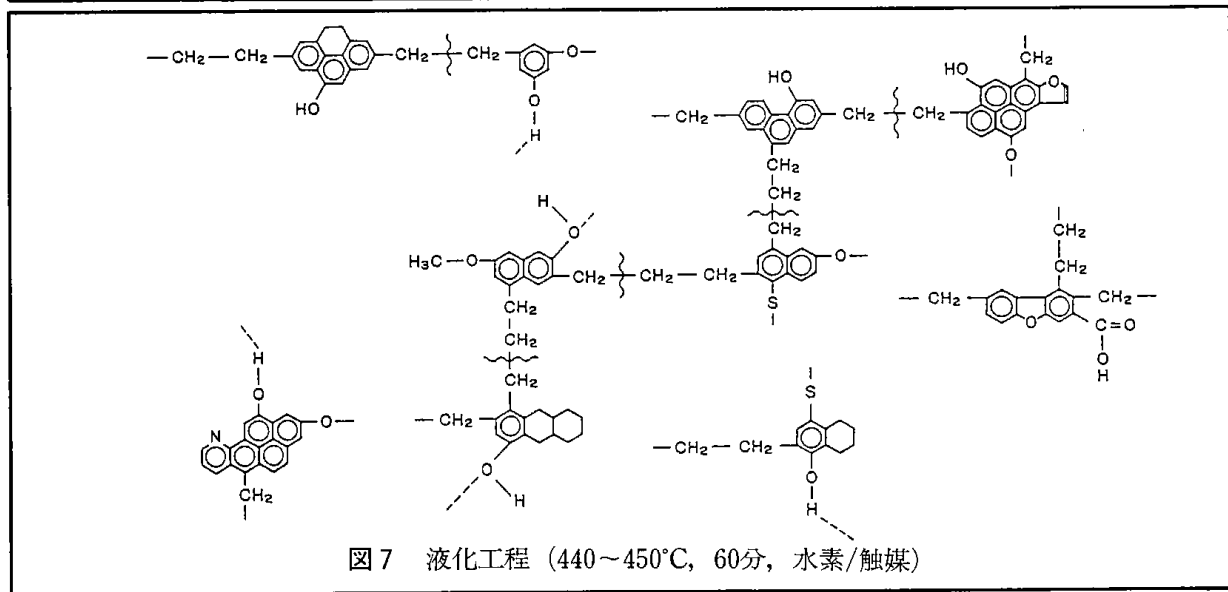
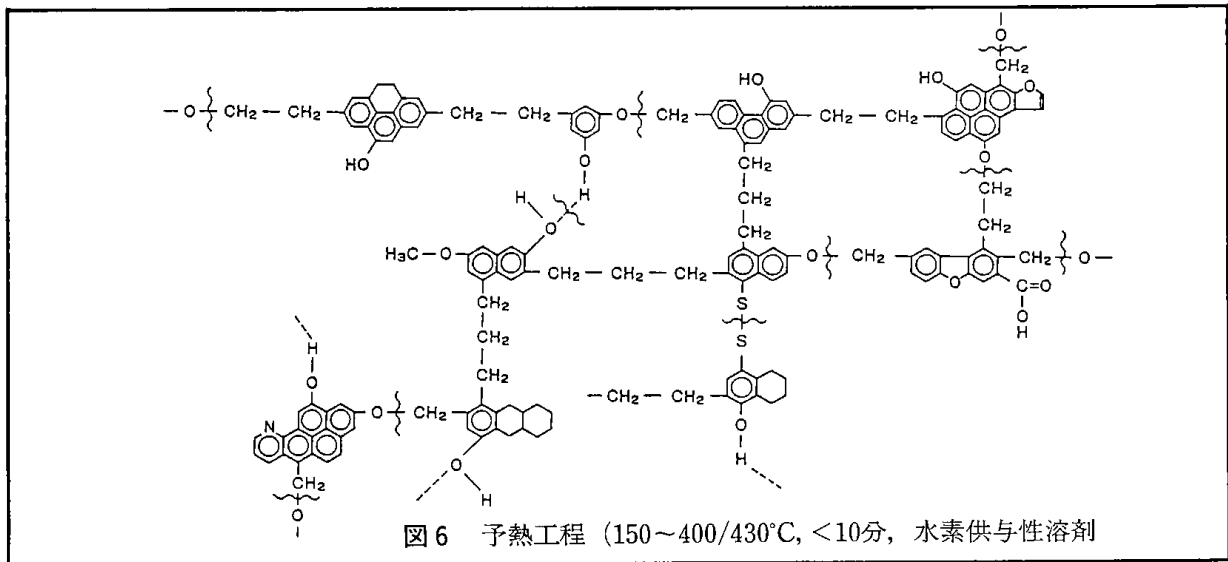
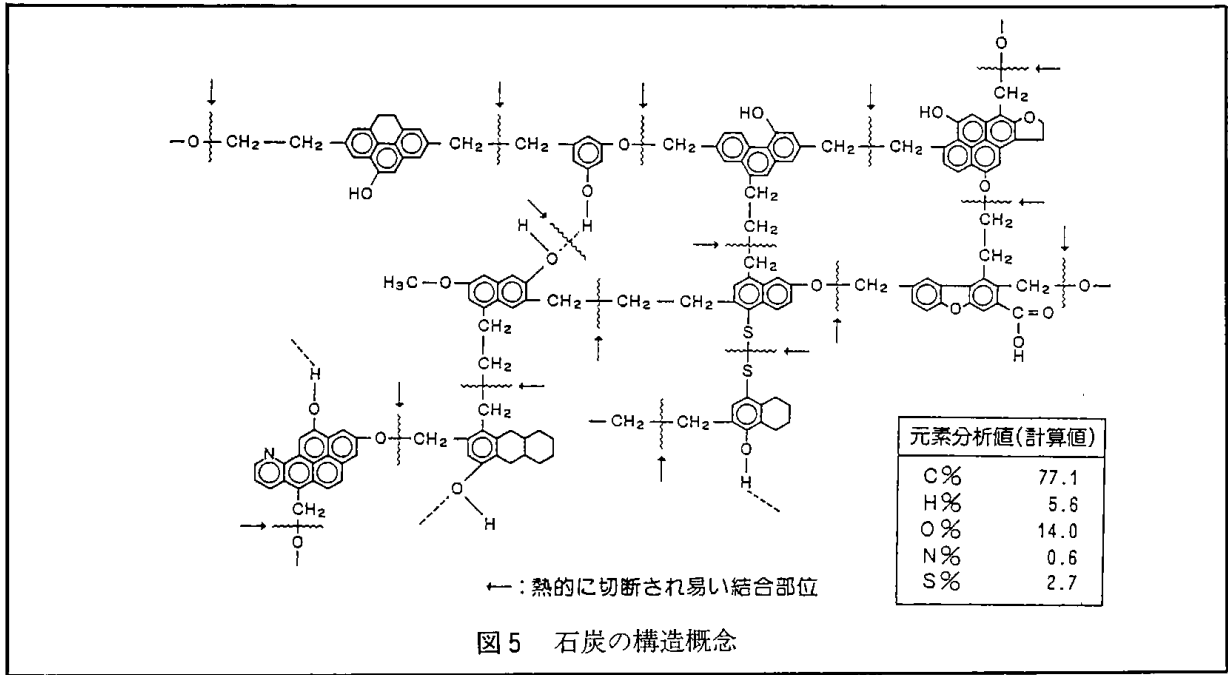


図4 石炭液化の原理



液化反応塔を出た石炭の液化物（図8）は気液分離器を経て蒸留塔において分留され（図9）、軽中質油留分は石油と同様に製品化される。未反応炭、無機成分および触媒を含有する蒸留残渣はガス化され、液化反応に必要な水素の製造に用いられる。また蒸留塔からの溶剤留分は触媒の存在下で水素化されて水素供与性溶剤として再循環される。循環溶剤としての水素供与性溶剤は、粉体である石炭粒子を高圧反応系にポンプで供給するためのスラリー化に必要であるばかりでなく、石炭分子を膨潤・溶解し、液化反応を促進し、さらに石炭分子から熱的分解により生成した熱分解フラグメントを安定化するための活性化水素源であり、同時に予熱炉、液化反応塔内での生成物および生成熱の良好な分散をもたらす安定な運転を可能にする。

なお、直接液化法は液化原料となる石炭の性状や石炭に水素を添加する方法、溶剤の種類あるいは反応系への触媒添加法などによってさらに区分される。

3・2 研究動向の概要

石炭を液体として利用するための液化技術は、表1に示したように直接液化、間接液化および乾留等に大別される。

現在の石炭液化技術開発の世界的動向について見ると、直接液化（石炭の溶剤とのスラリーを高圧水素とともに反応系に送入し、反応圧力100~300kg/cm²G、反応温度400~480°Cの条件下に触媒の存在下で石炭の一次分解と水素添加を行い液化する）については、米国では既に250t/dのEDSプロセス、200t/dのH-Coalプロセス、および50t/d並びに30t/dのSRCI/IIプロセスのパイロットプラントの運転研究を終了し、これらのパイロットプラント研究において蓄積されたデータのデータベース化が進行している。今後のエネルギー情勢に応じ、商業化段階へ容易に移行しうる状況にあるといえる。さらに、前述の既存の液化プロセスの改良といった観点から、現在、H-Coal法などのパイロットプラントの結果を踏まえ、二段階液化法（石炭液化過程で起こる石炭の一次分解とそれに続く一次分解生成物の水素添加を、二つの別個の反応器で各々の反応に最適な反応条件で二段階で行い効率化を図るもの）に基づく6t/d

のプラントが運転されており、またUOPおよびHRIはco-processing法（従来の石炭液化プロセスと重質油のハイドロクラッキングプロセスとの組合せであるが、このプロセスは従来の石炭液化プロセスにおける溶剤の循環工程を省き装置を単純化し、また重質油のハイドロクラッキングにおける原料重質油の一部を安価な石炭に代替することによって全体のコスト低減を図るもの）による石炭液化技術開発をベンチスケールで実施している。西ドイツにおいては200t/dのパイロットプラントで1978年より1987年5月まで石炭液化の運転研究を行い、1988年からはco-processing法に取り組むために石油残渣油を原料とした運転を行う予定であり、2,500t/dのデモンストレーションプラントの建設計画が提案されている。イギリスにおいてはLiquid Solvent Extraction (LSE) プロセスの開発が行われ、British Coalは2.5t/dの小型パイロットプラントを北ウェールズのPoint of Ayrに1986年より建設を開始し、1988年にはほぼ完成し、1989年秋には試運転の予定である。British Coalは、この商業化が1990年代には可能と考えている。なお、このプロジェクトには西ドイツのルールコーレ社がプロジェクト資金の5%を負担し参加することが決定されている。また、カナダにおいてはco-processing法の開発が行われ、CANMETでは0.3kg/hおよび1kg/hの2つのベンチプラントにより基礎研究を実施し、さらに10kg/hのパイロットプラントを建設し、1989年から運転を開始している。1991年以降にデモンストレーションプラントの建設を計画している。ARCにおいても1979年以来co-processing法に関する研究が行われている。他方、ソ連においてもモスクワの南に位置するTula地方のBelkovskayaの褐炭を処理する5t/dの液化プラントが稼動し、さらに75t/dの液化プラントがシベリアのKansk-Achinsk炭田に建設中である。またポーランドではKatowiceの燃料研究所がソ連の燃料研究所と石炭液化分野で共同研究を進めており、その成果いかんでは、より大型のパイロットプラントを建設する計画である。一方、日本ではオーストラリア・ビクトリア州のモーウェル地区に新エネルギー総合開発機構(NEDO)が50t/dの褐炭液化パイロットプラントを建設し、運転段階に入っている。瀝青炭液化プロジェクトについて

は、NEDOがNEDOLプロセス（NEDO Liquefaction Process）を確立し、150t/dのパイロットプラントの設計段階に入っている。

間接液化（石炭をガス化し、生成ガスを分離精製して一酸化炭素と水素を取り出し、これらを原料として触媒を用いて合成反応により石油と同じ成分を持つ炭化水素やアルコールを製造する）については、FT（Fischer-Tropsch）合成およびMTG（Methanol-to-Gasoline）合成によるルートが可能である。FT合成による石炭液化プラントは南アフリカ共和国のSASOLにおいて稼働しており、生産量は推定日量約5万5千バレルであり、同国内における石油製品消費量の42%を供給し、とりわけガソリンは約60%をまかなっている。また天然ガスを原料とする年産57万t規模のMTG合成プラントがニュージーランドで稼働している。

乾留によるコールタールのわが国における生産量は、1988年においては約230万tであり、そのほとんどが蒸留され、BTX、石炭酸油（170～200℃）、ナフタレン油（200～230℃）、吸収油（230～280℃）、アントラセン油（280～350℃）およびピッチ（350℃～）として製品化されている。特にタール製品のスペシャルティケミカルズへの展開が今後の課題

であろう。

3.3 わが国における研究開発

わが国では通商産業省工業技術院サンシャイン計画推進本部が国立研究所、大学および民間企業のポテンシャルを統括して石炭エネルギーの研究開発を推進してきている（図10）。

石炭液化用原料炭としては、褐炭から瀝青炭までの種々のタイプの石炭が使用されうる。しかしながら、その構造、性状および反応性は石炭のタイプにより著しく異なっている（図1）。したがって、わが国では褐炭および瀝青炭の各々の特性に適した二つの液化技術を開発している。褐炭は構造単位が1～2環の芳香族構造から構成され、酸素を多量に含有し、反応性に富むため、二段階液化プロセスにより反応を制御し、液化率を向上させる必要がある。さらに固液分離については蒸留工程での絞り込みを緩和し、溶剤脱灰を併用している。一方、瀝青炭は褐炭に比べ構造単位中の芳香族環が大きく（～5環位）、構造単位のおよびその重合度の分布の程度が大きく、酸素含量も比較的少ない。したがって、瀝青炭については、その化学構造上、一段階での液化が可能であり、固液分離についても蒸留工程のみで対応可能であ

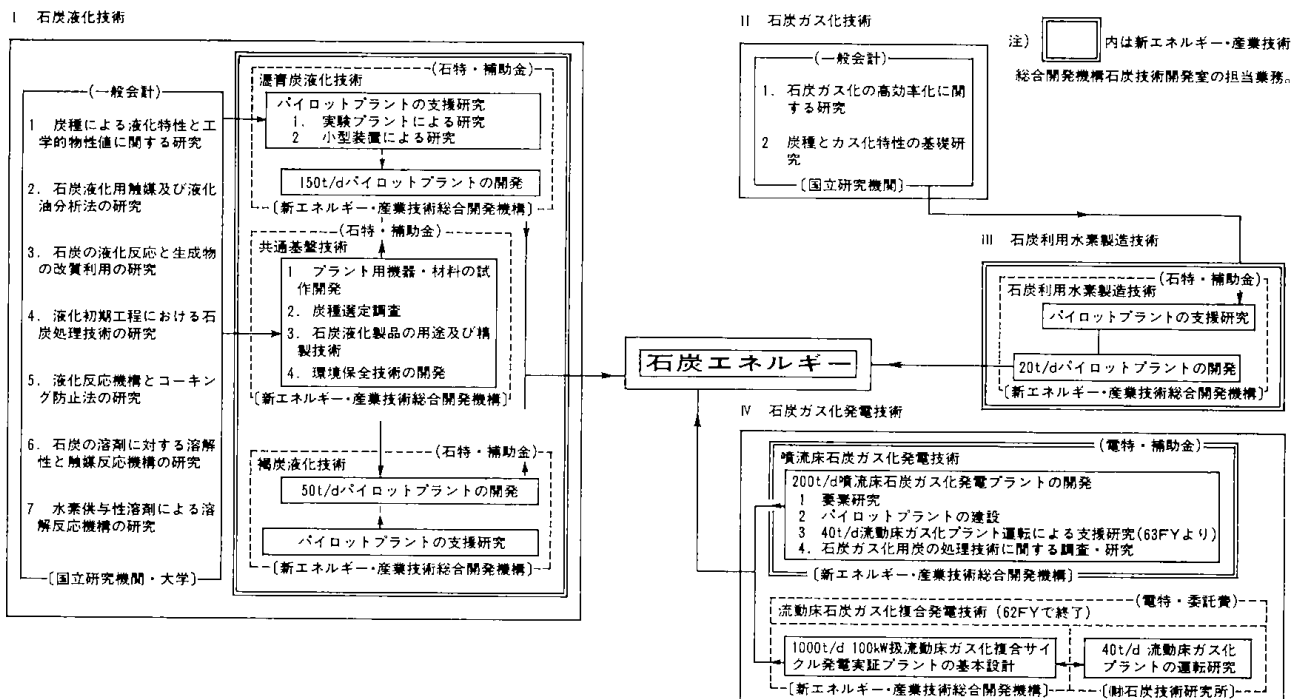


図10 サンシャイン計画における石炭エネルギー技術研究開発体系

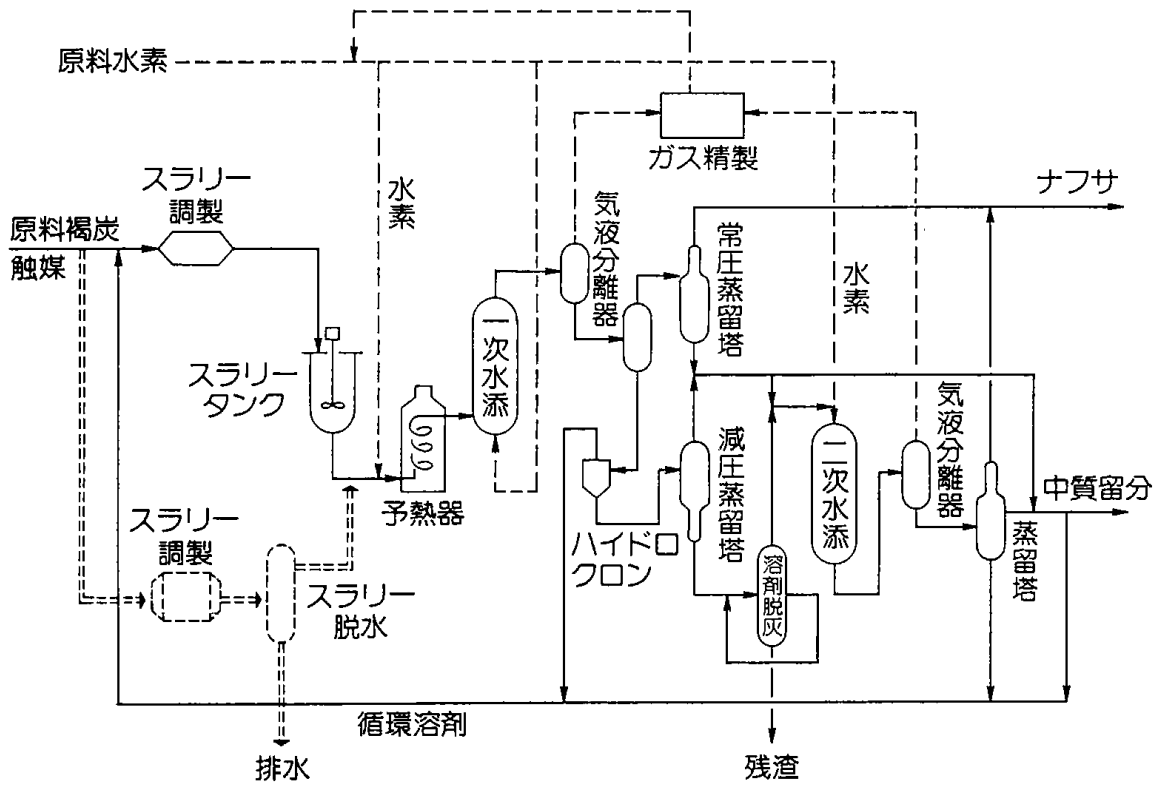


図11 褐炭液化プロセスのフローシート (50t/日パイロットプラント)

る。

3・3・1 褐炭液化技術

褐炭液化 (BCL) プロジェクトは、日本およびオーストラリア両国政府間の協同プロジェクトであり、NEDOがBCLプロジェクトの開発を推進し、パイロットプラントによる研究を日本褐炭液化(株) (NBCL) に委託している。オーストラリアのビクトリア州モーウェル地区における50t/dパ

イロットプラントの建設および運転はNBCLの現地法人であるビクトリア褐炭液化(株) (BCLV) により実施されている。

50t/dパイロットプラント(図11)の建設は1981年に開始され、一次水添工程の運転は1985年10月に開始された。二次水添工程の建設は1986年12月に終了した。現在は、一次水添工程と二次水添工程を連結した総合運転の段階に入っている。1989年6月16日にコールインし、8月9日までに1700

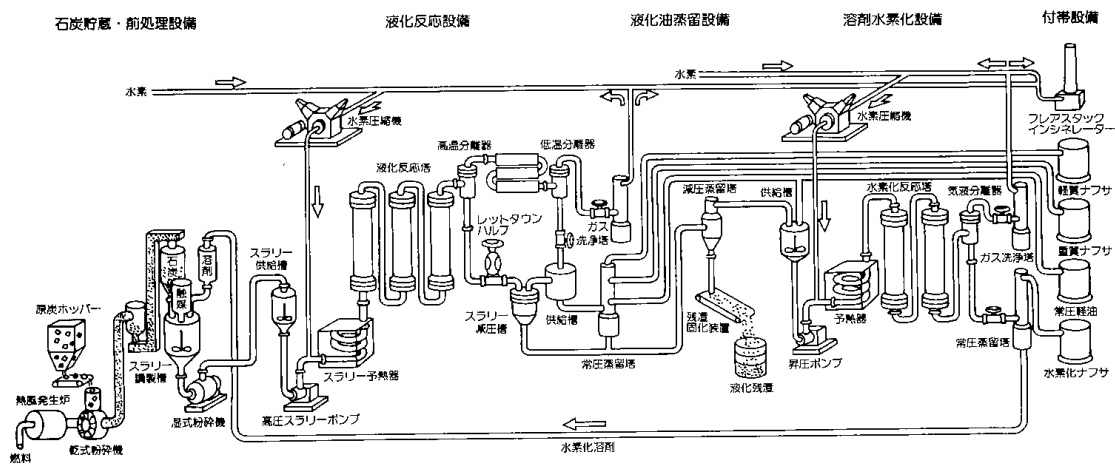


図12 1t/日 PSU プロセスフロー

時間におよぶ連続運転に成功している。

3・2・2 瀝青炭液化技術

瀝青炭液化プロジェクトについては NEDO が NEDOL プロセスを確立し、日本コールオイル㈱ (NCOL) が 250t/d パイロットプラントの設計を 1987年 3月をもってほぼ終了した (NCOL はパイロットプラントによる研究を推進するために 1984年 4月に 20の民間企業により設立された)。しかしながら、1988年 4月以降の財政的事情により瀝青炭液化プロジェクトの終了時期が延期され、パイロットプラントの規模も 150t/d 規模に縮小され、現在は 150t/d 規模のパイロットプラントの設計段階にある。

瀝青炭液化プロジェクトの支援研究の一環として NEDOL プロセスに基づく 1t/d プロセスサポートユニット (PSU) (図 12) が 1986年に建設を開始され、1988年 5月に建設が完了し、試運転を行った後、1989年度から運転段階に入り、7月 27日に

は第 1 回目のワンドアン炭を用いた 50 日間の連続運転を終了している。

3・4 北開試における石炭液化研究：炭種による液化特性と工学的物性値に関する研究

3・4・1 研究目標

石炭は化学的に非常に複雑な構造を有する物質であり、また炭種によりその分子構造が異なり、このため液化反応性は炭種により大きく異なる。したがって、石炭の化学構造解析と液化試験を系統的に実施し、石炭の化学構造特性と液化反応特性の相関関係を明かにするとともに、液化プロセス用原料石炭の多様化に対する基礎的指針を提供する。また、0.1t/d 石炭液化ベンチプラントおよびコールドモデルを用い、反応条件下における液化反応塔内の各種工学的物性値の測定を行い、スケールアップのための基礎データを得る。さらに生成液化油の成分分別・分離など液化プロセスの効率向上のための技術についても検討するととも

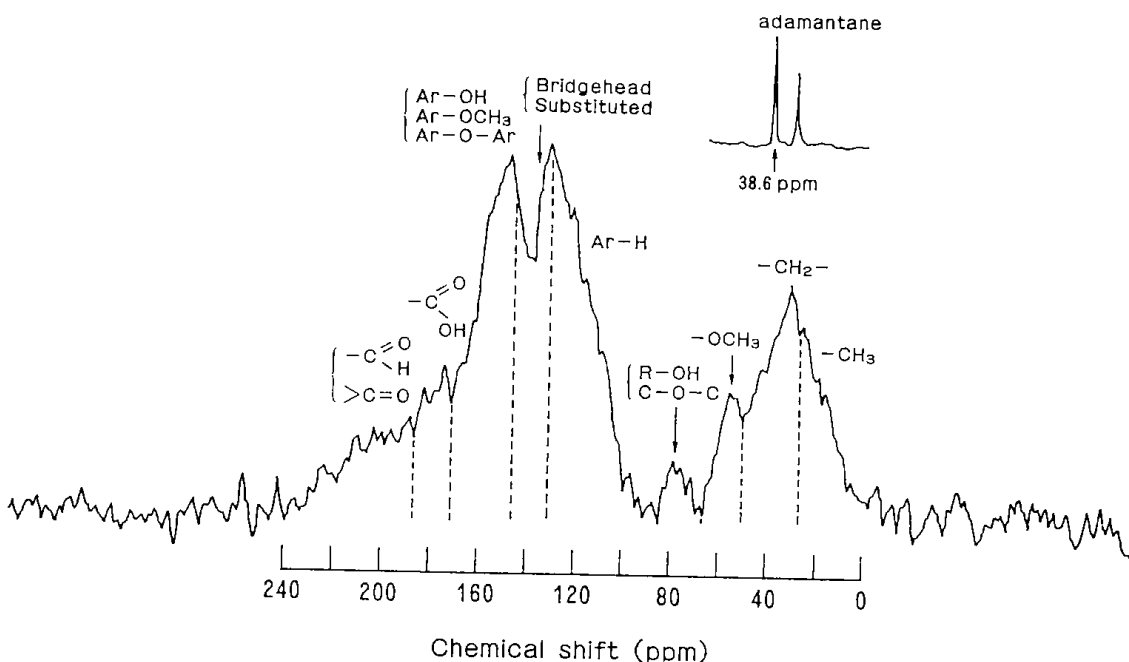
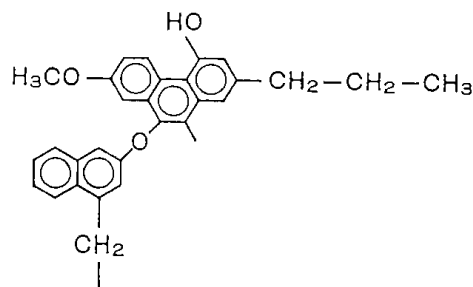


図 13 CP/MAS ^{13}C -NMR による石炭の構造解析



に、より効率的な液化条件を探索するための研究も行う。

3.4.2 研究成果の概要

I. 炭種による液化特性に関する研究

I-1) 各種原料石炭の化学構造解析

1975年4月より研究を開始し、原料石炭の精密な元素分析法の確立、含酸素構造解析法の開発、¹³C-n.m.r.による石炭の化学構造解析を実施した。

I-2) 炭種と液体反応特性に関する基礎的研究

石炭液化反応機構の解明、炭種と液化特性の関係の解明、石炭の粉碎度など予備処理の影響の解明、鉄系触媒の作用機構およびより効率的な使用法の開発など、石炭液化反応を効率的に進めるための基礎的研究を実施してきた。

これまでに知ることのできなかった石炭の複雑な化学構造は近年の新しい化学分析法や最近の機器分析法によって次第に明らかにされつつある(図13¹⁾)。図13は石炭を固体のまま測定した

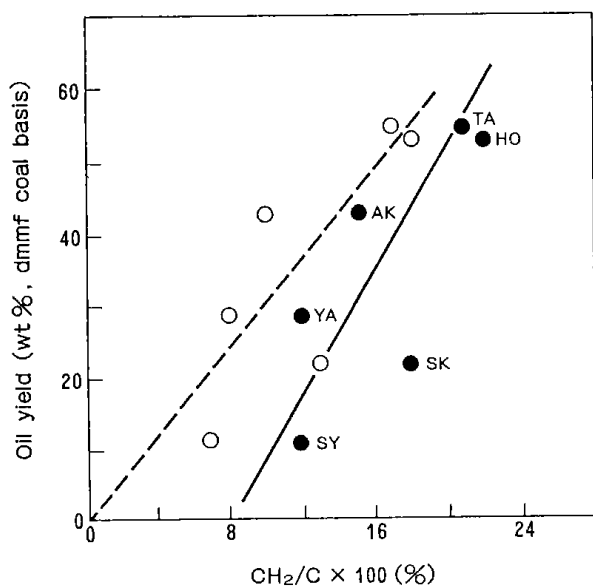


図14 原炭中の脂肪族炭素含量と生成油収率との関係

● : 全CH₂炭素含量に対するプロット
○ : アルキルCH₂を除くCH₂炭素含量に対するプロット

YA : ヤルーン炭 SK : 宗谷小石炭
TA : 太平洋炭 HO : 幌内炭
AK : 赤平炭 SY : 新夕張炭

¹³C-NMR スペクトルであり、結合状態の異なる炭素について詳細な情報を提供する。芳香族炭素は93~171ppmの化学シフト範囲に現れ、148~171ppmの低磁場側領域はフェノール性OH基(Ar-OH)、OCH₃基(Ar-OCH₃)および芳香族エーテル酸素と結合した芳香族炭素(Ar-O-Ar)に帰属され、93~148ppmの高磁場側領域は第3級芳香族炭素(Ar-H, 93~129ppm)および第4級芳香族炭素(Bridgehead/Substituted, 129~148ppm)に帰属される。171~187ppmのシグナルはCOOH基炭素に、187~235ppmのシグナルはC=O基炭素に帰属される。一方、脂肪族炭素は0~93ppmの化学シフト範囲に現れ、CH₃基炭素(0~25ppm)、CH₂基炭素(25~51ppm)、OCH₃基炭素(51~67ppm)およびアルコール型OH基あるいは脂肪族エーテル酸素の隣接炭素(67~93ppm)に帰属される。図14²⁾は、炭種と液

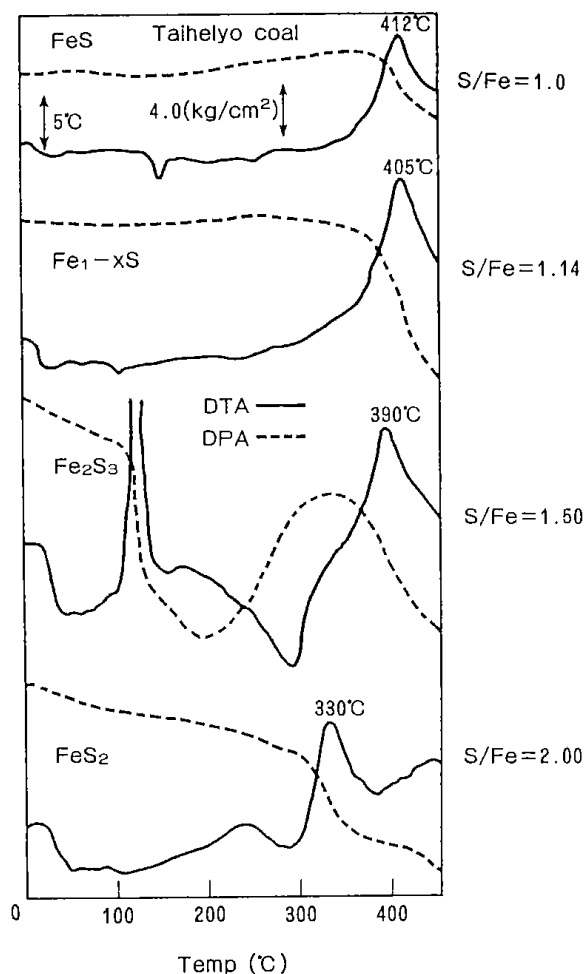


図15 種々の鉄硫化物存在下での太平洋炭の液化反応のDTAおよびDPA曲線

化特性（オイル収率）との関連を原料石炭の化学構造特性の面から検討したものであり、石炭巨大分子の解重合によりオイルを生成する際にはメチレン架橋結合（ナフテニック CH_2 およびパラフィニック CH_2 ）が重要な役割を果たすことを示している。

触媒は液化反応を進めるうえで重要な役割を果たすが、高圧示差熱分析装置（DTA）などを用いたこれまでの研究により、当所では硫化鉄（パイライト FeS_2 ）が液化反応に対して高い触媒活性を示すことを明らかにしてきた（図15³⁾）。図15のDTA曲線の発熱ピーク頂点温度の比較から、パイライト（ FeS_2 ）の発熱ピーク頂点温度が330°Cと最も低く、液化反応に対して鉄硫化物の中では最も高い触媒活性を示すことが判る。

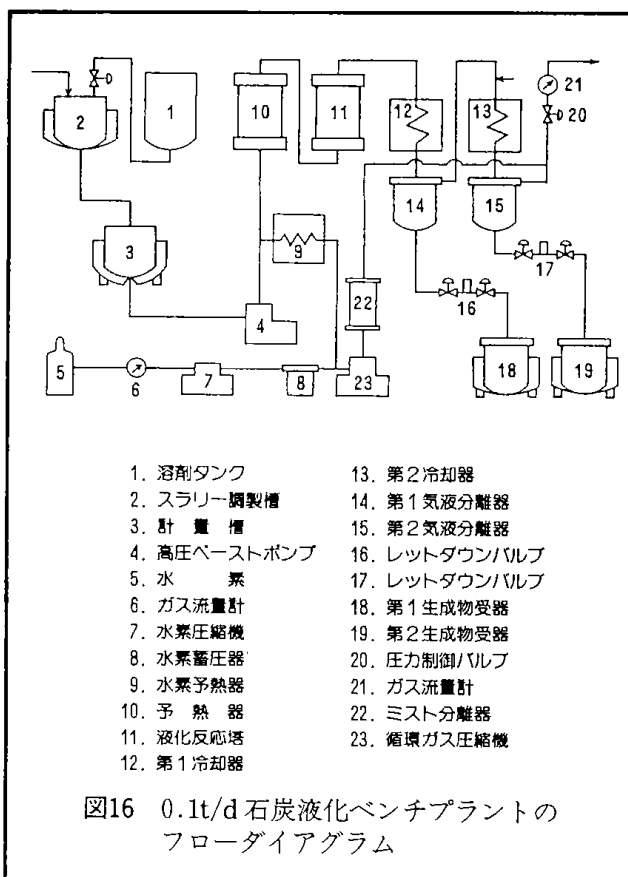
液化用原料石炭の炭種の拡大および循環溶剤の適用拡大といった観点から混合炭の液化およびco-processingについての基礎的研究を進めている。co-processingについてはオーストラリア産ワンドアン炭とオーストラリア産コンドル・シェール油⁴⁾、カナダ産バトルリバー炭とカナダ産コールドレイク・タールサンドピチューメン⁵⁾、中国産勝利炭と勝利石油残油⁶⁾、およびコロンビア産ティティリビ炭とベネズエラ産モリシャル原油⁷⁾などの組合せについて研究を進めてきている。

さらに、液化反応条件による一次液化生成物の化学構造の変化を明らかにするとともに、種々の化合物が混じり合った液化反応生成物をより簡単な化学構造に揃えて使用目的に適した品質にするために、種々の触媒を用いて改質反応⁸⁾および二次安定化水素処理⁹⁾を行っている。また、液化油には多量のフェノールや含窒素および含硫黄化合物が含有されているので、これらの化合物の経済的な分離・回収法を開発し、併せて液化反応の効率向上と分離・回収した有用化合物の化学原料化を目指した研究¹⁰⁾を進めている。

II. 液化プラント試験

II-1) 0.1t/d ベンチプラントによる液化試験

石炭の液化反応は他の化学反応に比べて厳しい反応条件（反応温度：400～450°C，反応圧力：200～300kg/cm²）を必要とするが、当所では0.1t/d ベンチプラント（図16）による石炭液化反応基礎試験を1979年から開始し、最高230時間の連続運



転を含め37回の試験を終了している。試験に用いた石炭は日本炭，米国炭，オーストラリア炭，中国炭，カナダ炭などの褐炭から瀝青炭までの幅広いものであり、16炭種程度に達している。また、反応操作条件も種々変化させてきている。

図17は、反応温度450°C，反応圧力200および300kg/cm²における炭種による石炭転化率および液収率の変化を示したものである。石炭転化率および液収率ともに原料石炭の炭素含量80～85%近傍で最大となっている。また、反応圧力は300kg/cm²の方が石炭転化率および液収率について効果的であることを示している。

II-2) 混合炭液化試験

表2は太平洋炭（C：76.6wt%）と幌内炭（C：81.1wt%）との混合炭の0.1t/d ベンチプラントによる液化試験の結果を示したものである。反応温度450°Cおよび反応圧力300kg/cm²での液化試験の結果についてみると、太平洋炭単独の液化反応性（転化率97.1wt%）と幌内炭単独の液化反応性（転化率95.7wt%）が比較的類似しているため、混合炭による大きな変化はみられないが、この実

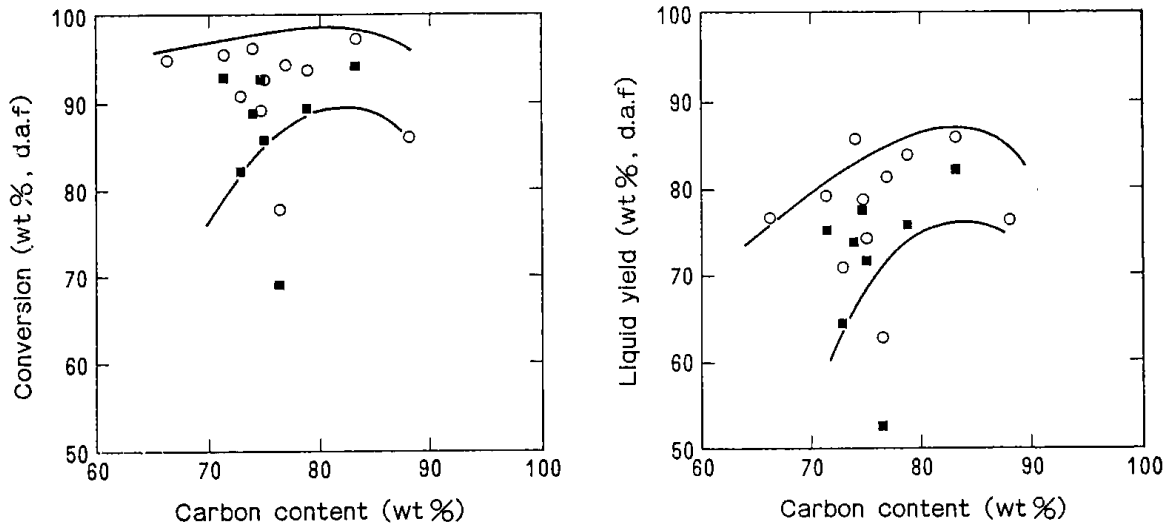


図17 原炭の炭素含量と転化率および液収率との関係 (反応温度450°C)

■ : 反応圧力200kg/cm²
○ : 反応圧力300kg/cm²

表2 0.1t/d ベンチプラントによる混合炭の液化試験結果 (反応温度450°C, ペースト供給量7kg/hr, 溶剤: 脱晶アントラセン油, 触媒: 赤泥+硫黄)

Run No.	石炭	反応圧力 (kg/cm ²)	転化率 (wt %, daf)
3206	太平洋100	200	95.2
3205	太平洋100	300	97.1
3209	太平洋75/幌内25	300	96.9
3210	太平洋25/幌内75	300	82.5
3208	幌内100	300	95.7
3207	幌内100	200	94.8

験の範囲では加成性が成立しているものと考えられる。

II-3) Co-processing

タールサンドピチューメンを石炭液化用溶剤の一種と考え、石炭の液化反応特性に及ぼす溶剤効果について0.1t/d ベンチプラントを用いて検討した結果を図18¹¹⁾に示した。カナダ産バトルリバー炭とカナダ産コールドレイク・タールサンドピチューメンとの co-processing においては、液化反応の場合と比較してナフサ留分 (IBP-177°C) および重質留分 (343°C⁺) が多く、その代わり中質留分 (177-343°C) が少ないのが特徴である。

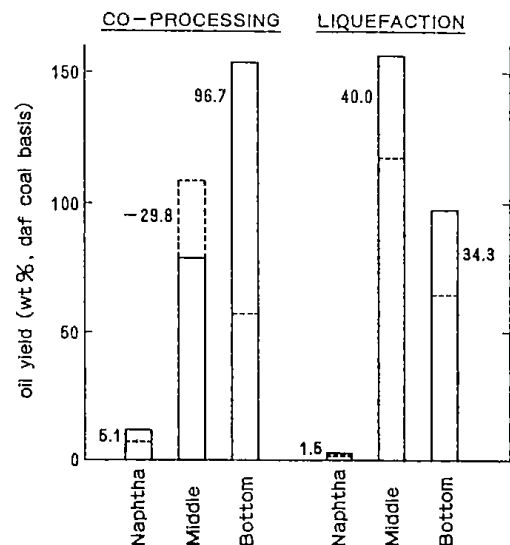


図18 Co-processing および液化反応におけるオイルの留分分布

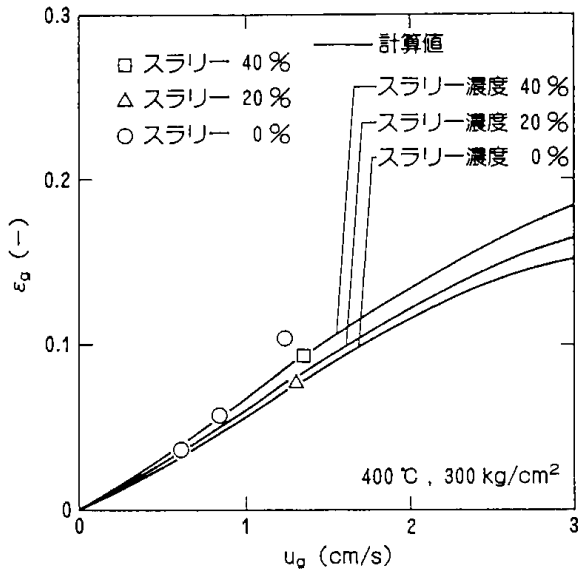


図19 石炭スラリー(太平洋炭/脱晶アントラセン油)一水素系におけるガスホールドアップ

$$\frac{\varepsilon_g}{1 - \varepsilon_g} = 0.02 (We \cdot Reg)^{0.04} \times U_g^{0.7}$$

III. 工学的物性値に関する研究

液化プラントのスケールアップを合理的に進めるための基礎研究として、反応条件下での流動状態並びに工学的物性値に関する研究を0.1t/dベンチプラントおよびコールドモデルを用いて進めている。

図19¹²⁾は、石炭濃度40%までの石炭スラリーの反応温度400°C、反応圧力300kg/cm²の反応条件下における石炭液化反応塔内の気液比(ガスホールドアップ ε_g)の測定結果である。高圧コールドモデル実験から得たガスホールドアップの相関式に基づく計算値と実測値とが合致している。

IV. 周辺基礎研究：液化データベース

さらに大きな液化プラントの運転に役立つ石炭液化データベースの構築についての検討を継続している。

4. おわりに

現在、石油価格の下落により石油代替エネルギー開発プロジェクトを取り巻く情勢は厳しいが、2000~2010年頃には石油供給力の減退が始まることが指摘されている¹³⁾。また原油価格については、1995年から2000年にかけて30~35\$/bblとなるこ

とが予測され、石油代替エネルギーの商業化の可能性がエクソン・コーポレーションのローレンス・G・ロール会長らにより指摘されている。

石炭液化技術の開発には長期間を必要とするが、エネルギー需要量の増大、エネルギー資源の効率的な使用および環境破壊の防止といった我々が直面している諸問題を解決するためには、不可欠な技術開発である。

参考文献

- 1) Yoshida, T., Nakata, Y., Yoshida, R., Ueda, S., Kanda, N. and Maekawa, Y., *Fuel*, **61**, 824 (1982)
- 2) Yoshida, T., Tokuhashi, K. and Maekawa, Y., *Fuel*, **64**, 890 (1985)
- 3) Yokoyama, S., Yoshida, R., Narita, H., Kodaira, K. and Maekawa, Y., *Fuel*, **65**, 164 (1986)
- 4) Yoshida, R., Miyazawa, M. and Maekawa, Y., *Chemistry Letters*, p. 1113 (1984)
- 5) Yoshida, R., Miyazawa, M. and Maekawa, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 369 (1987)
- 6) Yoshida, R., Ishiguro, H., Yokoyama, S., and Maekawa, Y., *Fuel Science & Technology Int'l*, **6**, 109 (1988)
- 7) Yoshida, R., Ishiguro, H., Maekawa, Y., and Mondragon, F., *Proceedings of 1989 International Conference on Coal Science (Tokyo · 1989)*, Vol. II, p. 871 (1989)
- 8) 山本光義, 前河涌典, 小谷川毅, 第56回燃料協会大会・第26回石炭科学会議合同発表論文集, p. 173 (1989)
- 9) Yoshida, R., Hara, S., Yoshida, T., Yokoyama, S., Nakata, Y., Goto, Y. and Maekawa, Y., *Liquid Fuels Technology*, **1**, 101 (1983)
- 10) 吉田 忠, 吉田諒一, 前河涌典, C.A. Barao, 第56回燃料協会大会・第26回石炭科学会議合同発表論文集, p. 248 (1989)
- 11) Yoshida, R., Yoshida, T., Nagaishi, H., Yamamoto, M., Yokoyama, S., Kotani-gawa, K., Fukuda, T. and Maekawa, Y., *Joint Technical Meeting for Japan/Canada Coal Liquefaction Cooperation (Ottawa ·*

October, 1989)

- 12) 福田隆至, 井戸川清, 永石博志, 成田英夫, 長谷川義久, 小谷川毅, 横山慎一, 山本光義, 吉田 忠, 吉田諒一, 鈴木 智, 前河涌典, 昭和63年度サンシャイン計画「石炭液化技術開発」合同研究成果発表・討論会要旨集 (東京・1989年7月), p. 11 (1989)
- 13) 志鷹義明, 化学工学, 51, 478 (1987)

The Development of Coal Liquefaction Technology
and Its Related Research Activities
in the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

Ryoichi YOSHIDA

SYNOPSIS : Overiewing a world-wide trend in the development of coal liquefaction technology to utilize coal as liquid, the following is observed. In the U.S. the operational research of a 250t/d pilot plant of the EDS process, a 200t/d pilot plant of the H-Coal process, and 50t/d and 30t/d pilot plants of the SRC I/II processes have been completed. The construction of a database based on operational studies of these pilot plants is proceeding. The liquefaction technology will be able in the future to move easily to a commercial stage as occasion demands. Furthermore, from the point of view to improve these existing liquefaction processes, a two stage liquefaction process is being studied at a 6t/d plant in Alabama, and a co-processing process is being studied using bench-scale units. In West Germany the operational research of a 200t/d pilot plant has also finished, and the pilot plant is now used to hydrocrack petroleum resid as a preliminary study to investigate co-processing. In the United Kingdom a 2.5t/d plant is at the stage of shake-down operation, and in the USSR a 5t/d brown coal liquefaction plant is being operated.

On the other hand, in Japan as part of the Sunshine project a 50t/d pilot plant of the Brown Coal Liquefaction Process is being operated at Morwell, Victoria in Australia. Regarding the Bituminous Coal Liquefaction Process, a 150t/d pilot plant is being designed based on the NEDO Liquefaction Process. As part of a support study of the Bituminous Coal Liquefaction Process, a 1t/d PSU plant is being operated. In the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, the following subjects are carrying out to support the development of liquefaction technology in Japan ;

- 1) Relationship between chemical structure of coal and its reactivity for liquefaction
- 2) Elucidation of coal liquefaction mechanisms
- 3) Development of catalysts for liquefaction
- 4) Secondary treatment of coal-derived liquids
- 5) Separation and recovery of valuable speciality chemicals
- 6) Studies on liquefaction and co-processing by using batch autoclaves and a 0.1t/d bench-scale unit
- 7) Studies on chemical engineering data related to the liquefaction reactor

英国及び西独における石炭液化技術開発の現状

資源エネルギー工学部 石炭工学課

吉 田 忠

1. はじめに

日、EC 産業協力センターは、日本と EC 諸国間の産業協力を一層深めることを目的とし、その事業の一つとして代替エネルギー関係者を招へいし、お互いの情報交換や共同研究等を通してエネルギーの開発研究の促進に寄与する制度を設けている。

当所では、本招へい制度の下で昭和62年度に英国の British Coal Corporation (旧 National Coal Board) の Coal Research Establishment (CRE) から「石炭液化ガス化複合プロセスに関する研究」について Dr. Derek G. Gavin を (公害資源研究所と共同招へい)、平成元年度には西独の Bergbau-Forschung GmbH (BF) から「石炭液化油の固液分離」に関して Dr. Ingo Romey を招へいする機会に恵まれ、それぞれ共同研究を行った。

本報告は、招へい研究を通じて得られた知見に基づき現在英国、西独で開発研究されている石炭液化技術、特に液化プロセスに的を絞ってその概要と特徴を明らかにすることを目的としている。

2. 英国における石炭液化研究

2.1 研究の歴史的経緯¹⁾

英国では、1965年頃から1974年まで炭素繊維および針状コークスの製造を目的として、鉍物質を含まない石炭抽出液を生産する石炭溶剤抽出装置の運転を行った。1973年の石油危機の後、0.05t/d 固定床型水添分解装置を建設し、0.5t/d 抽出プラントから得られる石炭抽出液を輸送用燃料に転換する研究を始めた。1976年には、二段液化法 (ITSL) の研究のためこの水添分解装置に新しく 0.05t/d 石炭抽出装置を増設した。更に1980年には、4kg/h の水添分解装置、改質装置から成るアップグレード用設備を建設し、液化留出油を精製してガソリン、ジェット燃料、ジーゼル燃料を得るための研究を始めた。これらの設備は、現在

Point of Ayr に建設中の2.5t/d 液化プラントから得られる留出油の試験にも使用される予定である。

1979年に、石炭の超臨界ガス抽出 (SGE) 法と溶剤抽出 (LSE) 法の大型プラントの設計が行われたが、財政的理由により SGE 法は棚上げされ、2.5t/d LSE プラントのみが建設され1990年中頃に運転開始の予定である。

2.2 溶剤抽出 (LSE) プロセスの概要^{2,3)}

2.2.1 プロセスと反応条件

LSE プロセスは二段水添液化法で、英国で産出する石炭の大部分を占める瀝青炭 (C, 80-87wt % daf 石炭基準) の液化が目的である。更にこのプロセスは、最終生成物としてガソリン、ジェット燃料、ジーゼル燃料など輸送用燃料の製造を目的としており、フェノール類や窒素化合物などの化学品を液化油から取り出す計画はない。

二段水添液化法は、一段水添液化法に比べて品質の高い留出油を高収率で生成し、しかもガス生成と水素消費を抑制できる特徴がある。その理由として、第一に抽出段階で石炭は分解して循環溶剤に溶けるが、これが比較的温和な条件下で行われるため炭化水素ガス生成や水素消費が抑制される。第二にあらかじめ循環溶剤を水素化して水素供与能を付加することにより、抽出段階で生じた石炭のフリーラジカルに水素が移行し、その結果生成物の再結合や溶剤の石炭分子への付加が抑制される。そして第三に水素化反応や水素化分解反応に選択性のある触媒を使用することにより、反応温度を400°C 以下に下げることが可能となり、その結果炭化水素ガスの生成がさらに抑制されるためである。

Fig. 1に、LSE プロセスの概略図を示す。粉碎、乾燥した石炭を循環溶剤 (b. p. 250-475°C) と混合し、33wt % スラリーを調製する。抽出は410-425°C

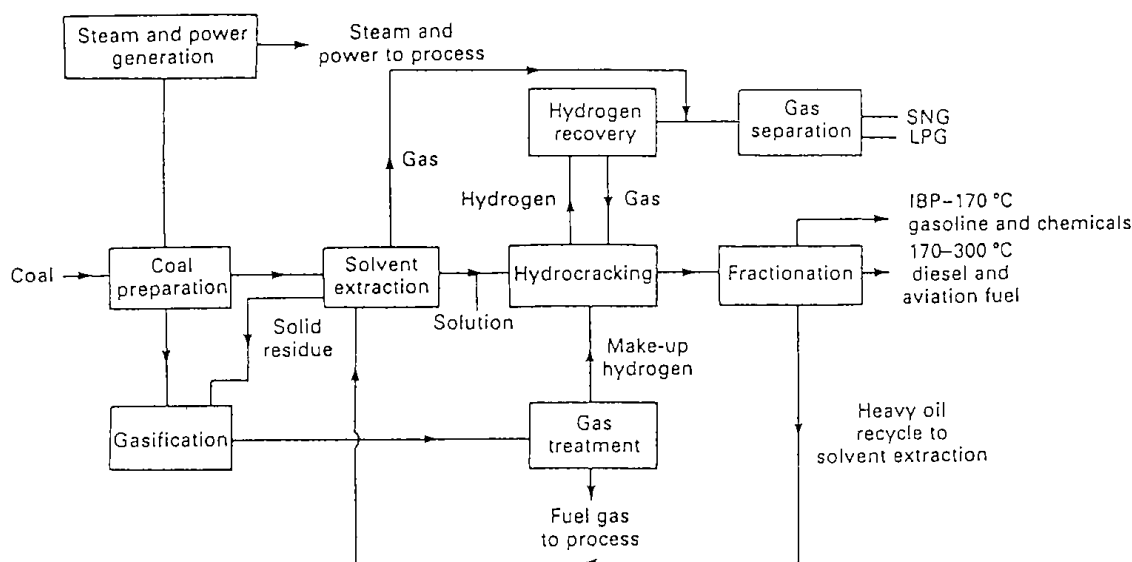


Fig. 1 LSE process

で60分間行われ、石炭の約95wt %がキノリン可溶分に転換する。この抽出操作の特徴は、第一に水素ガスと触媒を使用していない点であり、循環溶剤が水素供与体として作用し最大約2wt %の水素が石炭に移行する計算になる。第二に石炭中の結合酸素の一部は H_2O としてではなく CO_2 の形態で除去される点であり、これによって水素ガスが節約され経済性が向上する。抽出後、生成物は300°Cまで冷却され、ろ過法により未溶解炭と灰分が分離され石炭抽出液が得られる。使用したフィルターは垂直型リーフであり、フィルターケーキ(灰分含有量45wt %)は抽出液の軽質油で洗浄され減圧下で乾燥される。フィルターケーキには若干の重質油が残留するだけであり、その結果灰分の多い石炭や有機質残渣を多く生成するような石炭も経済性を損なわずに処理することが可能となる。抽出残渣は、将来的にはガス化して水素源とする。

灰分量が0.1wt %以下となったろ液からは軽質の循環溶剤が常圧蒸留によって回収され、固定床型反応器で水素化処理される。一方常圧蒸留のボトム留分は、予熱後沸騰床型反応器で水素化処理される。触媒活性は、触媒の補充と抜き出しによって一定に維持される。ボトム留分の水素化処理後、生成物は常圧および減圧蒸留塔でそれぞれ軽質油留分、重質油留分、ピッチに分離され、そして重質油留分の大部分は循環溶剤に回される。ピッチの一部もまた石炭との親和性を良くするため

に循環溶剤に添加されることがある。ピッチはディレードコーカーで処理されて残油の回収とコークスが製造される。

水素化工程の標準反応条件は、425°C, 210bar, $LHSV: 0.25-1.0h^{-1}$, Ni-Mo/ Al_2O_3 触媒である。触媒はアスファルテンを分解するクラッキング能と循環溶剤を水添する水素化能の両機能を有する混合触媒を用いる。この反応器の特徴は、n-パラフィンをシクロパラフィンよりも優先的に分解し、循環溶剤中にパラフィンが蓄積しないように設計されている点である。

2.2.2 試験結果¹⁾

試料炭として、英国の代表的な瀝青炭の一つである Point of Ayr 炭を用いた時の試験結果について説明する。Table 1に試料炭の分析値を示す。Table 2に、抽出工程、水素化工程および全工程における各生成物の収率を示した。最終的にはヘテロガス (NH_3 , H_2O , CO_2 , H_2S) は10.6wt %, C_1-C_4 炭化水素ガスは17.1wt %, $C_5-450^\circ C$ 留分は50.5wt %生成した。水素消費量は6.2wt %であった。

Table 3に、石炭抽出液と抽出および水素化工程からの留出液の分析値を示した。抽出液の大部分は沸点250°C以上の成分であり、さらに約20wt %のアスファルテン(ペンタン不溶分でトルエン可溶)とプレアスファルテン(トルエン不溶分)が

Table 1 Analysis of Point of Ayr coal

<u>Proximate(%)</u>	
Moisture	4.0
Ash	11.3
Fixed carbon	49.7
Volatile matter	31.4
<u>Ultimate(%, dmmf)</u>	
C	83.5
H	5.6
O	7.0
N	1.5
S (Organic)	1.0
Cl	0.2
<u>Macerals(%)</u>	
Vitrinite	61
Exinite	5
Fine macrinite	7
Massive macrinite	6
Fusinite	10
Coal shale	9

Table 2 LSE process yields*

<u>Extraction</u>	
Filter cake	18.6
Heterogases	5.4
C ₁ - C ₄ gas	8.0
C ₅ - 250°C	4.1
<u>Hydrocracking</u>	
Heterogases	5.2
C ₁ - C ₄ gas	9.1
C ₅ - 250°C	26.1
250 - 450°C	20.3
> 450°C	9.4
<u>Overall yields</u>	
Filter cake	18.6
Heterogases	10.6
C ₁ - C ₄ gas	17.1
C ₅ - 250°C	30.2
250 - 450°C	20.3
> 450°C	9.4
Total yields	106.2
H ₂ consumption	6.2

* wt%, dmmf coal basis

Table 3 Analysis of coal solution and product distillates

	<u>Coal solution</u>	<u>Extraction distillate</u>	<u>Hydrocracker distillate</u>
<u>Distillation(%)</u>			
C ₅ - 250°C	3.0	62	56
250 - 350°C	39.6	39	41
> 350°C	57.2	0.2	2
<u>Elemental</u>			
H (%)	8.2	11.0	11.8
N (ppm)	4000	1000	600
S (ppm)	2000	2200	30
<u>H distribution (%)</u>			
Aromatic	27		
α-position	22		
Naphthenic	15		
β-position	26		
γ-position	9		
<u>Saturates (%)</u>			
Alkanes (%)	13.2		
Preasphaltene (%)	2.2		
Asphaltene (%)	9.2		
	10.9		

含まれている。一方留出油の93wt %は水素化工程からのものであり、C₅-250°C留分が56wt %、250-350°C留分が41wt %となっており、350°C以上の留分は殆ど生成しない。更にこれら留出油の水素含有量は11.8wt %にも達し、一方窒素含有量は600ppm、硫黄含有量は30ppmしかなく、極めて精製度合の高いことがわかる。

Table 4に、循環溶剤の分析値を示した。平衡に

達した循環溶剤の沸点範囲は普通280-550°Cであり、この溶剤には9.5wt %の水素含有量と17.0wt %の飽和炭化水素留分(86wt %がシクロパラフィン)が含まれている。アスファルテンおよびプレアスファルテンは殆ど含まれていない。溶剤の性状は、これまでの2,000時間の運転試験では殆ど変化せず一定基準に維持できることが立証されている。

また本プロセスの熱効率を検討した結果、いくつかの仮定を含むが66-68%であることが明らかになった。

2.3 運転条件の最適化⁴⁾

LSEプロセスでは、循環溶剤の性状が抽出工程での石炭の抽出率およびその抽出液の性状、更に抽出後のろ過分離効率に大きく影響することから、その性状の正確な制御がプロセスの安定した運転に不可欠である。一方循環溶剤の性状およびその収支は、水素化工程の反応条件と留出油のカット温度によって決まる。CREでは、長時間の連続運転実験を重ねながら生成物分布に及ぼす循環

Table 4 Analysis of recycle solvent

<u>Distillation (%)</u>	
C ₅ - 250°C	2.4
250 - 350°C	53.6
> 350°C	43.9
<u>Elemental</u>	
H (%)	9.5
N (ppm)	600
S (ppm)	70
<u>H distribution (%)</u>	
Aromatic	19
α-position	25
Naphthenic	18
β-position	26
γ-position	12
Saturates (%)	17.2
Alkanes (%)	2.4
Preasphaltene (%)	0.4
Asphaltene (%)	1.0

Table 5 Product yields of LSE process under various reaction conditions

Run	1	2	3	4	5	6	7	8
Temp. (°C)	425	425	410	425	450	425	425	425
Press. (bar)	210	210	210	210	210	210	210	210
Rel. feed rate	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5
Cat.	CC8	CC8	CC8	CC8	CC8	CC20	CC20	CC26
Pitch conc. (%)	7	30	37	32	37	35	36	30
<u>Yield(% dmmf coal)</u>								
Heterogas	11	11	11	11	12	11	11	11
C ₁ -C ₄ gas	12	11	10	13	22	10	12	17
Light dist. (IBP-250°C)	37	34	34	39	42	26	32	42
Solvent (250-475°C)	1	11	3	3	0	11	7	18
Pitch(475°C+)	27	20	29	21	12	30	26	0
Filter cake	17	18	18	19	18	16	17	18
Hydrogen	5.0	5.2	4.7	5.4	6.0	4.4	5.0	5.9
H content of light dist. (%)	11.6	12.0	11.8	12.0	11.6	10.4	10.7	11.5

溶剤の組成、水素化分解温度、触媒の種類など各種反応因子の影響について詳細に検討し、プロセスの最適運転条件の確立を目指している。

Table 5に、各種反応条件による生成物分布の変化をまとめた。Run-1, 2では、循環溶剤中のピッチ留分 (b. p. 475°C 以上) の濃度の影響を調べた。ピッチ濃度を30wt % (Run-2) に増やしても、石炭抽出液および水素化後の b. p. 475°C-留分の水素含有量や芳香族水素分率は殆ど変化しない。但し両方の実験とも、循環回数と共に溶剤中の飽和炭化水素留分は増加する傾向にあったが、留分中のn-アルカン量は一定であった。Table 5のフィルターケーキ量から、石炭の転化率は両者ともほ

ぼ同じであることがわかるが、循環溶剤に添加したピッチが分解して循環溶剤留分の収率が改善される点を除けば、全体として生成物分布に殆ど影響のないことが示された。

Run-3, 4, 5では、水素化温度による生成物分布の変化を調べた。410°C および425°C では、水素化反応前後の b. p. 475°C-留分の水素含有量、芳香族水素分率、飽和炭化水素留分の収率は殆んど変化しないが、450°C になると水素含有量や飽和炭化水素留分の収率は減少し、芳香族水素分率がかなり高くなる。これは脱水素、脱アルキル反応による芳香族化が進んでいることを示している。また昇温に伴い炭化水素ガス、水素消費量、軽質油

が増加しピッチは減少するが、425°Cと450°Cの反応温度の比較では475°C-留分の液収率は変化していない。溶剤は、どの温度で水素化されても十分に供与性水素に富み且つ溶剤収支も達成されるが、450°Cでは触媒の失活が見られた。以上の結果から、425°Cでの水素化反応が最も適していることがわかる。

Run-6, 7では、水素化反応器への抽出液供給速度の影響を調べた。速度を1/2にすると、抽出液の低分子化、水素化反応が進行する結果、水素化反応前後の b. p. 475°C-留分の水素含有量は僅かに増加し芳香族水素分率は減少している。同時に軽質油が増加しピッチは減少するが、475°C-留分全体の収率はあまり増加していない。全体として、425°Cで供給速度を1/2にしても、生成物分布に及ぼす影響は小さいことが示された。

Run-4, 7, 8では、触媒の影響が検討された。使用した3種類の触媒は、CC8>CC26>CC20の順で水素化能の高いことが予備実験で明らかになっているが、プラント実験でも水素化反応後の b. p. 475°C-留分の水素含有量や飽和炭化水素留分の収率は上記の順で減少し芳香族水素分率が増加している。Run-4の供給速度が2倍であることを考慮すると、触媒の水素化能が低下する順に従って軽質油の収率とその水素含有量が減少した。しかしフィルターケーキ量はいずれの実験でもほぼ等

量であることから、触媒の水素化能の違いは石炭の転化率には影響を及ぼさないことがわかる。触媒の水素化能が高すぎる場合、循環溶剤を過度に水素化し飽和炭化水素留分の濃度を高めるため、石炭の抽出率が減少することになる。以上の結果から触媒の種類と水素化工程の反応条件は、循環溶剤と軽質油の性状に大きく影響することが明らかになった。本報告では言及しないが、CREではLSEプロセスから得られる11.5-12.0wt%の水素を含む軽質油を更に分留し、各留分のアップグレード条件を詳細に検討しており、その結果従来の触媒とプロセス条件で容易にガソリンやディーゼル油に転化できることを明らかにしている。

2.4 米国の二段水添液化プロセスとの比較研究⁵⁾

LSEプロセスは、抽出工程で高圧水素を用いない点で米国の二段水添液化プロセスとは異なる。そのため装置の建設コストや運転コストが低く、また高圧下での固体粒子のハンドリングがないためエロージョンが少なくなる利点がある。

Table 6に、Wilsonville, Lummus, LSEの各二段水添液化プロセスの代表的な運転条件を示した。Wilsonvilleプロセスの特徴は、水素化工程に沸騰床型反応器1基を設置し、脱灰に溶剤脱灰法

Table 6 Conditions of operation for ITSL systems

Process	Wilsonville	Lummus	LSE
<u>Thermal stage</u>			
Temp. (°C)	440	449	410
Press. (psi.H ₂)	2450	2000	220 (N ₂)
Coal space rate (lb/h.ft)	44	210	--
Solvent/coal.	1.8/1	1.8/1	2/1
450°C+ content (Solvent)(wt%)	50-60	30-40	40-50
Resi. time(min)	15	2.5	60
<u>Catalytic stage</u>			
Reactor No.	1	3	1
Reactor type	Ebulated	Ebulated	Trickle
Catalyst type	Ni/Mo/Al ₂ O ₃	Ni/Mo/Al ₂ O ₃	AKZO 153
Temp. (°C)	388	400	400/425
Press. (psi)	2600	2700	3000
Space vel. (h ⁻¹)	1.01	0.8	0.5
450°C+ content (Feed)(wt%)	63	55	50-60
<u>ITSL system</u>			
Scale(t/d)	2.5	0.25	0.01
Solid separation	Critical solvent deashing	Anti-solvent deashing	Filtration

Table 7 Yield comparisons for ITSL systems

Process	Wilsonville	Lummus	LSE
<u>Thermal stage</u>			
Heterogas	9	5	8
C ₁ -C ₄ gas	5	2	5
C ₅ -260°C	9	4	9
260-454°C	15	6	2
454°C+	13	21	6
Solid	7	8	9
Total	58	46	39
Feed to cat. stage	44	57	61
<u>Catalytic stage</u>			
Heterogas	6	10	7
C ₁ -C ₄ gas	2	5	2
C ₅ -260°C	7	23	14
260-454°C	23	21	26
454°C+	8	0	19
Total	46	59	68
454°C+ conversion	36	57	42
<u>Overall</u>			
Heterogas	15	15	15
C ₁ -C ₄ gas	7	7	7
C ₅ -260°C	16	27	23
260-454°C	38	27	28
454°C+	21	21	25
Solid	7	8	9
H ₂ consumption	5.1	5.2	6.0
Hydrogen utilization efficiency (C ₅ -454°C/H ₂ consump.)	10.6	10.4	8.5

Table 8 Preasphaltene content in hydrocracker feedstocks and products

Process	Wilsonville	Lummus	LSE
<u>feedstock</u>			
Preasphaltene(wt%)	19	35	16
H-aromaticity(%)	34	45	ND
Solid conc.(wt%)	0.1	5-8	1.5
<u>Product</u>			
Preasphaltene(wt%)	13	22	2
H-aromaticity(%)	22	37	17

(Critical solvent deashing)を使用している点であり、一方 Lummus プロセスでは抽出工程に管型反応器を、水素化工程に3基の沸騰床型反応器を直列に配置し、脱灰に Anti-solvent 法を用いている。これらのプロセスが LSE プロセスと異なる点は、抽出工程の条件が高温、短時間であり、そして水素化工程では固定床型反応器の代わりに沸騰床型反応器を使用している点で、その結果水素化温度を400°C以下に下げることができる。

Table 7に、各プロセスによる Illinois #6炭の液

化結果を示した。抽出工程の有機質不溶残渣量から、いずれのプロセスも石炭の91-93wt%が抽出されていることがわかる。固液分離法はプロセスによって異なり、それらの性能の違いが抽出液中の固体濃度に反映している (Table 8)。一般に米国の二段水添液化プロセスは沸騰床型反応器を使用しているため、閉塞が心配される固定床型反応器と異なって高濃度の固体分を含む原料液でも処理できる利点がある。抽出工程で生成するヘテロガス、C₁-C₄ガスおよび C₅-260°C 留分の収率は、Lummus プロセス

より Wilsonville と LSE プロセスで高いが、これは滞留時間の差に起因している。ガス生成は水素消費の増加につながり、また軽質油はかなりのヘテロ元素を含むので、抽出工程ではガスや軽質油の収率が低いほうが好ましい。一方260-454°C 留分は Wilsonville のプロセスで特に多いが、これはおそらく石炭供給速度が小さいためと推定される。

水素化工程の転化率は、Wilsonville < Lummus < LSE の順で高いが、これは反応条件の過酷度とも対応している。しかし454°C+留分の転化率で比較すると、沸騰床型反応器を使用する Wilsonville と Lummus プロセスでは反応条件の過酷度に対応しているが、固定床型反応器を使用する LSE プロセスでは、反応条件が最も過酷であるにもかかわらず転化率は Lummus プロセスよりも低い。これは沸騰床型反応器が重質油の水素化分解に対しより効果的であることを示唆している。Illinois #6炭を用いた時の Wilsonville, Lummus, LSE の全体の生成物分布は、各プロセスの装置や反応条件がかなり異なっているにもかかわらず互いに良く似ていることがわかる。LSE プロセスが最も高い水素消費と最も低い水素利用効率 (C_5 -454°C 液収率/水素消費量) を示しているが、これは一部水素化反応後の454°C+留分の収率が高いことにも原因しているが、過剰水素の大部分は軽質油の収率増大あるいはその水素含有量の向上によるものである。

いずれのプロセスも軽質油は高い水素含有量を示しており、一方ヘテロ元素の濃度は抽出および水素化工程の反応条件に依存し異なっている。Lummus プロセスでは、軽質油の大部分が水素化工程で生成し、ヘテロ元素濃度も酸素、窒素共に0.2%以下で水素含有量も平均11.1wt %を示している。LSE プロセスの軽質油は6:1の割合で水素化工程と抽出工程から得られ、水素含有量は共に11.5wt %付近であるが、抽出工程からの軽質油はN:0.29%, S:1.07%のヘテロ元素を含むのに対し、水素化工程の軽質油はN:0.06%, S:0.01%であった。一方 Wilsonville プロセスの場合、抽出工程と水素化工程からほぼ等量の軽質油が生成し、水素含量も11.9wt %で LSE プロセスと似ているが、高濃度のヘテロ元素を含む抽出工程からの軽質油が多いため後の水素化処理段階で

不利となることが予想される。

3. 西独における石炭液化研究

3.1 研究の歴史的経緯^{6,7)}

1973年の石油危機がきっかけとなって、西独では再び石炭液化技術の開発が強力に進められるようになった。

独では、1913年に Bergius が石油重質油の水素化法の研究に着手し、後に褐炭、瀝青炭、タールピッチの水素化試験も行った。IG Farben は、M. Pier の指導の下でプロセスの開発を続け、1927年に褐炭を原料として10万 t/y (2,700bbl/d) のガソリン生産能力を持った最初のプラントの運転を開始した。一方瀝青炭液化の最初のプラントは、1936年に Gelsenkirchen-Scholven に、1939年には Gelsenkirchen-Horst に建設された。これら両プラントの反応圧力は、それぞれ300bar と700bar であった。1928-1945年の間に12基の液化プラントが運転され、1945年の終戦時には400万 t/y のガソリン生産能力を有していた。これらプラントは終戦時にシャットダウンされたが、1952年に Veba Oel は石油残渣用にプラントを改造し運転を再開した。1954年初め、Veba Oel は Scholven のプラントで液相および気相の両水素化装置を結合して Veba-Combi-Cracking プロセスを開発し、1万 t/d の減圧蒸留残渣を処理したが、1964年に経済的事情により中止した。1970年代に入って、Veba Oel は小規模の装置で石炭の液化および重質油のアップグレーディングのプロセス研究を再開した。

一方 BF は、1976年から0.2t/d 液化連続装置を用いて5万時間を超す運転研究を行ってきた。11炭種の国内外炭が試験され、液化油の収率と品質向上および副産物の生成を抑制する目的で多くの反応因子が検討された。1983年、BF は液化原油の二次水添液化プロセスの開発に着手し、中間分離器からの液化油を約380°C で Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒を充填した固定床型反応器で精製処理した。更に1985年には、予備水素化用の反応器を高圧分離器の後に新設し、生成油と循環溶剤の水素化を行っている。このように、試験研究の多くはプロセス各部の改良や新しいプロセスモードの開発に関するものであり、これらの結果は Bottrop の200t/d パイロットプラントの開発の基礎とな

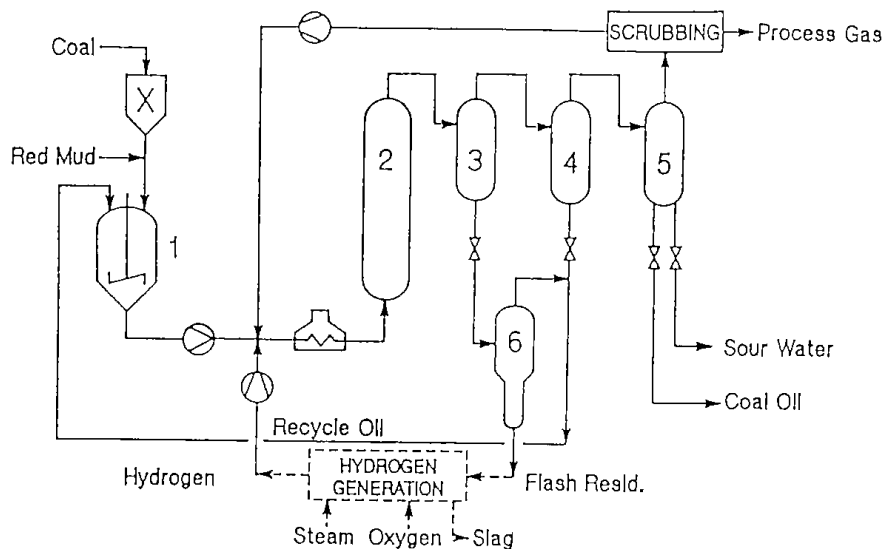


Fig. 2 Kohleöl process and PDU flowsheet
 (1) Coal slurry preparation, (2) Reactor, (3) Hot separator, (4, 5) Intermediate and cold strippers, (6) Vacuum flash unit

った。

パイロットプラントは1981年に運転が開始されたが、エネルギー事情の変化により1987年に重質油の水素化分解装置に転用され現在に至っているが、将来いつでも石炭液化用装置として再び使用できるとのことである。尚BFの0.2t/d PDUプラントは、州政府の委託研究の下で1992年まで運転研究が継続される予定である。

このように西独の液化技術は、Bergius-Pierプロセスを基礎にして発展してきたものであり、開発されたIGOR法は他の液化プロセスと比較しても優れた結果を示している。

3・2 西独液化プロセスの概要

3・2・1 Kohleöl プロセスと試験結果^{7,8)}

本節で議論される液化データは、BFの0.2t/d PDUプラントで得られたものであり、そのプロセスの概略図をFig. 2に示す。石炭と赤泥触媒を循環溶剤と混合しスラリーを調製した後、水素ガスを添加し予熱器で420°Cまで加熱、反応器に供給する。反応器の長さは2mで、L/D比は約20である。反応生成物のうち固形分を含む重質油留分は、高温分離器(450°C)で分離されてフラッシュエバポレーターに送られる。重質油(フラッシュオイル)は、400°Cで減圧蒸留で分離されて循環溶剤に加えられ、残った残渣はガス化されて水素源とな

る。高温分離器からの油分とガスの一部は中間分離器(300°C)で凝縮し、循環溶剤となる。中間分離器の上部に残る気液混合物は更に低温分離器で冷却されて、軽質油(b. p. 330°C-)が回収される。低温分離器のボトムにはプロセス水を沈降し、アンモニア、硫化水素、二酸化炭素、フェノール類が含まれる。生成ガス中の未反応水素は、高圧下でのオイル洗浄によって回収され、80vol%の水素濃度で予熱器に循環される。各反応条件下での実験は、一般に5-10日間続けられる。Table 9に、これまで試験された各種反応因子の範囲と標準条件を示した。

実験の結果、石炭は予熱器の出口部分で既に大

Table 9 Test conditions of Kohleöl PDU liquefaction plant

		RANGE OF EXPERIENCE	TYPICAL OF PROCESS
PRESSURE	MPa	15 ... 40	30
TEMPERATURE	°C	410 ... 485	475
REACTOR VOLUME	litr	11	
SPECIF.COAL FEED RATE	kg/ltr/hr	0.35 ... 1.2	0.5
SOLVENT/COAL RATIO	kg/kg	1.4	1.4
SOLVENT TYPE		Distillate Recycle Oil	
CATALYST		Various Tested	Red Mud
FEED COAL		Various Tested	Ruhr Bituminous
	Volatile Matter, % d.a.f.	23.5 ... 55	36 ... 39

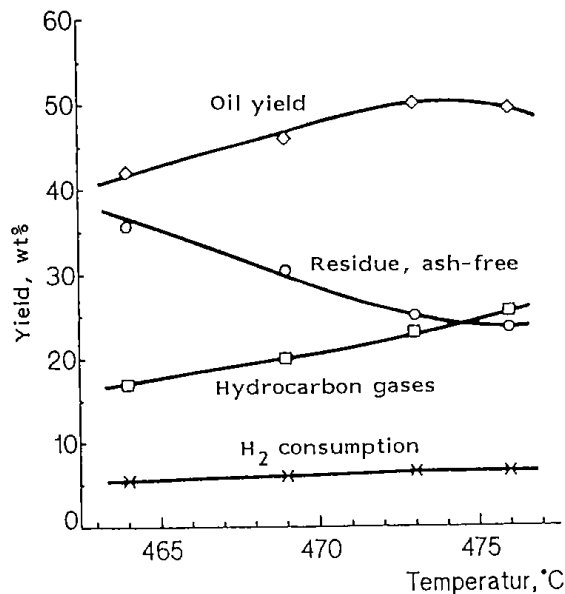


Fig. 3 Dependence of hydrogenation results on temperature

部分が分解し、重質油と共にアスファルテンやプレアスファルテンに転換されることが明らかになっている。420°Cでは、滞留時間1分位で長炭の90%が高分子量の液状生成物に変わり、滞留時間を45分以上長くしても、生成物分布は基本的には変わらない。石炭供給速度を一定にして反応温度を上げれば、オイル収率はかなり増加するが、Fig. 3に示されるように475°C以上ではオイル収率はもはや増加しない。これは反応器内に hot spot が生成し温度制御が困難になることと、ガス生成が著しく増加しオイル収率が低下するためである。Ruhr 長炭の場合、475°C付近で最大のオイル収率が得られるが、これは炭種によっても異なる。

圧力効果については、全圧ではなく水素分圧が液化反応により効果的であることが確認されている。アスファルテンやプレアスファルテンの分解は、水素圧力によって大きく促進され、オイル収率も増加する。

Fig. 4は、オイル収率の代わりに反応器のオイル生成効率を用いて石炭供給速度との関係を示している。単位時間当りのオイル生成量は、供給速度の小さい領域ではガス収率と同水準であるが、その後急激に増加する。供給速度が更に増加すると、オイルよりも有機残渣が多く生成する。従って石炭供給速度の制御によって水素消費量とその

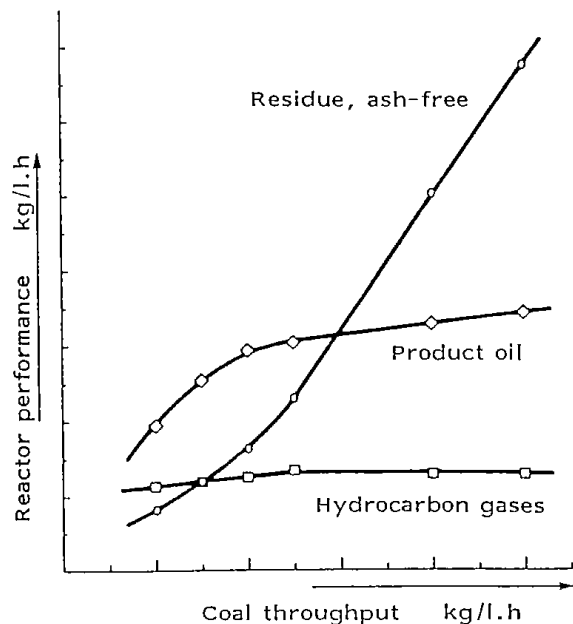


Fig. 4 Reactor performance for different coal throughputs

製造に必要な残渣量のバランスをとることがある程度可能となる。

プロセスでは、約45%の中間留分を含む高沸点留分が循環溶剤として用いられる。循環溶剤の組成は、石炭の転化率や生成物の収率に影響を及ぼすと共に、反応器内オイルのストリッピング効率にも影響を及ぼす。循環溶剤の沸点範囲を下げると、低沸点成分は反応器内で直ちに蒸発し循環ガスと共に器外に流出し、残った高沸点成分の滞留時間が長くなり、オイル収率が增加する。これは循環ガス流量を増やした時に起きる現象と同じである。

現在開発されつつある Kohleöl プロセスは、次の点で IG プロセスとはかなり異なっている⁹⁾；

- 1) IG プロセスは、遠心分離と低温乾留を組み合わせた固液分離法を用いたのに対し、Kohleöl プロセスは蒸留法を採用、
- 2) IG プロセスは、循環溶剤にかなりのアスファルテンやプレアスファルテンを含むためその分解に高圧水素を要したのに対し、Kohleöl プロセスは留出油を使用するため操作圧力を700bar から300bar に減圧できる、
- 3) Kohleöl プロセスは、石炭の代わりに液化残渣を加圧ガス化して水素源として利用、
- 4) IG プロセスは高濃度の灰分と硫黄を含む

ャーを廃棄し重大な環境問題を引き起こしたのに対し、Kohleölプロセスはガス化からの無機残渣のみが最終廃棄物となる。

3・2・2 IGOR+プロセスの開発¹⁰⁾

一次水添液化プロセスから得られる液化油は、高濃度の窒素、酸素元素を含み、輸送用燃料に転換するには更に水素化反応と改質反応による処理が必要となる。

これまで液化油の二次水添は、Fig. 5(a)に示されるように一次水添とは別の装置で行われており、そのため精製用に新たに原料タンク、ポンプ、予熱器、分離器、ガス循環用装置などが必要となりコスト高となる。従ってBFでは、1983年にFig. 5(b)に示す二次水添プロセス(INORモード)の開発研究を始めた。中間分離器からの留出油は、380°Cで直接触媒(Ni-Mo/Al₂O₃)を充填した固定床型反応器に供給される。このモードでは、新たに熱交換器と水素化反応器のみが追加される。その結果、触媒活性の著しい低下を招くこともなく数週間運転され、99.9%以上の窒素と酸素が除去された。

1985年、BFは石炭の転化率に及ぼすフェノール類の影響を除くため、循環溶剤を含む全液化油を水素化処理する反応器をFig. 5(c)に示すように高温分離器の後に設置した(IGORモード)。水素化反応は、380°Cで液相状態で行われた。IGORモードは、INORモードに比べて反応器内の空間速度が著しく大きくなるため、オイルの精製効率はかなり低下する。BFは、更にオイルの精製効率を向上させるためにIGORモードとINORモードを結合してFig. 6に示すIGOR+モードを開発した。この新しいモードは、二つの小さな水素化反応器を使用し、一次水添と二次水添工程を直接オンラインで結合しているのが特徴である。その結果、工程の途中で操作圧力を変える必要もなく、また前述したように各種設備の重複もなくなり、プロセスの設備投資並びに運転コストをかなり低減することが可能となる。

Fig. 7は、水素化工程のない場合(Kohleölモード)と、上記の三種類の水素化モードでの試験結果の比較を示している。Kohleölモードで液収率が55%となる反応条件と同一条件の下で、生成油のみを水素化するINORモードは液収率を僅か

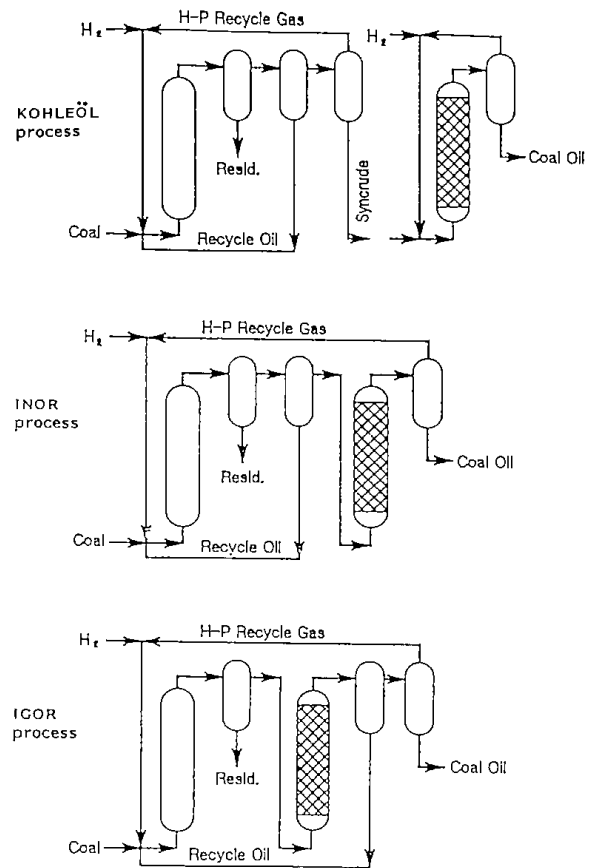


Fig. 5 Kohleöl process with various modes

に減少させるが、窒素、酸素は10-15ppmの水準まで効率良く除去された。一方IGORモードでは、液収率は61%となりINORモードより6%多いが、生成油中のヘテロ元素濃度は増加し窒素は100ppm、酸素は500ppmの水準となる。しかしIGOR+モードでは、液収率を低下させることなく(60.5%)、ヘテロ元素濃度も10-15ppmまで減少させることが可能となった。こうして得られた生成油は、その約50%がC₅-200°Cのナフサ留分である。水素消費については、当然IGOR+モードなどの水素化モードではかなり増加するが、増加した水素の大部分は生成油の水素含有量の増加や生成水、アンモニア、硫化水素の生成に消費されている。一方水添工程のないKohleölモードの水素消費量は低いが、二次水添工程での水素消費およびプラント運転での物理的損失などを含めると、ほぼ等量あるいはそれ以上の水素消費になると推定される。

IGORモードにおける液収率の増加について

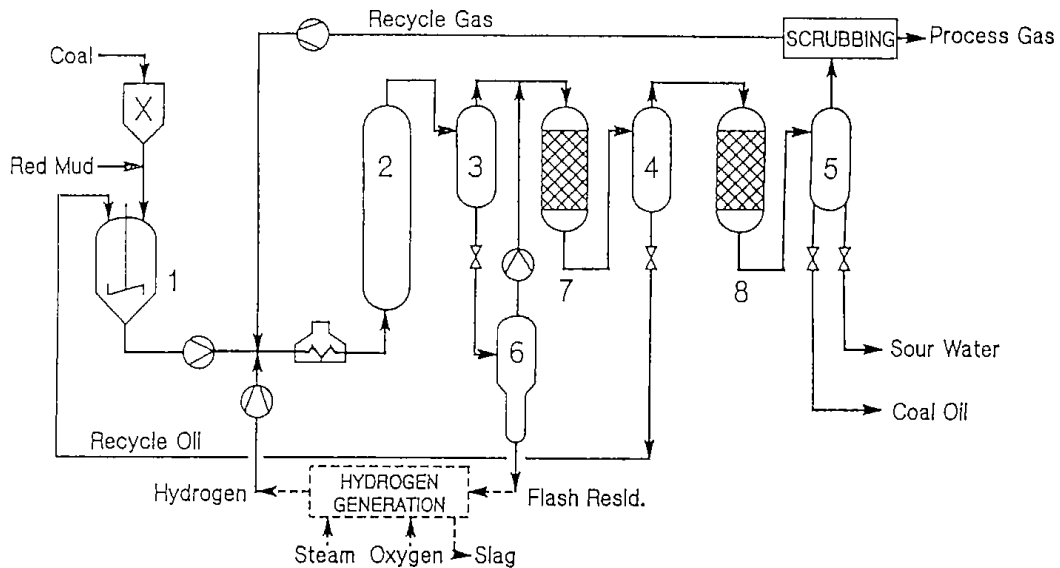


Fig. 6 Kohleöl process with integrated gross and net oil refining (IGOR⁺)
 (1) Coal slurry preparation, (2) Reactor, (3) Hot separator, (4, 5) Intermediate and cold strippers, (6) Vacuum flash unit, (7, 8) Fixed-bed catalytic reactors

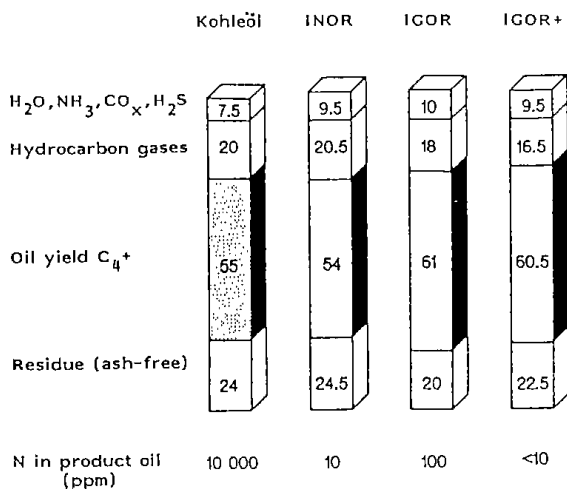


Fig. 7 Hydrogenation results from PDU test runs with various refining modes

slurry feed rate, 1.33kg/l, hr ; Pressure, 30 MPa

は、二つの可能性が考えられる。一つは、循環溶剤の水素化によって供与性水素が増加するためと、他の一つは軽質化した循環溶剤中の低沸点成分のストリッピング効果により滞留時間が長くなるためである。BFは、IGORモードからの水素化

溶剤と Kohleöl モードからの非水素化溶剤を用いて、供与性水素の効果をオートクレーブ実験で調べた結果、両者の生成物分布の間に相違は全く見られず、液収率の増加が供与性水素によるものでないことが示された。一方ストリッピング効果による滞留時間の変化を調べるために、循環溶剤のみが異なる反応条件下でトレーサーを用いて平均滞留時間を測定した。その結果、IGOR モードの平均滞留時間は Kohleöl モードの二倍以上であることが明らかとなり、これが液収率の増加の理由と考えられた。

3.3 200t/d パイロットプラントの開発¹¹⁾

Bottrop の200t/d パイロットプラントは、1986年に IGOR モードに改良されたが、他にもスラリー予熱器を使用する代わりに反応生成物との熱交換および予熱した循環ガスだけで石炭スラリーを反応温度まで昇温することに成功している。パイロットプラントのプロセス効率を調べるために、0.2t/d PDU プラントとパイロットプラントの同一反応条件下での液収率を Kohleöl モードと IGOR モードで比較した。その結果を Fig. 8 に示す。Kohleöl モードの PDU プラントから得られ

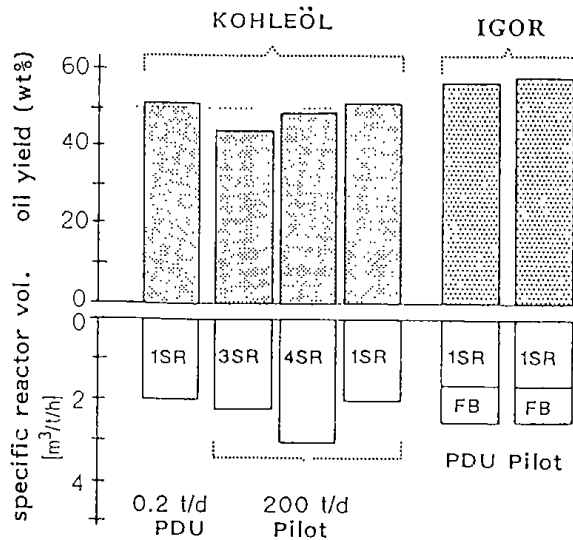


Fig. 8 Scale-up of Kohleöl and IGOR processes

る液収率と比較して、パイロットプラントは3基の反応器を有し比反応器容積が大きいにもかかわらず液収率は低く、反応器を4基にしてもまだ低かった。しかし3基の反応基の全容積(15m³)に等しい大型反応器1基を代わりに設置した時、予想に反して液収率は改善されPDUプラントの結果と完全に一致した。更に、この大型反応器を用いてIGORモードで両プラントの液収率を比較すると、いずれもKohleölモードよりかなり高い液収率を示し、しかもPDUプラントより若干良い結果を与えた。

Fig. 9は、各液化プロセスの液収率と比反応器容積を水素圧力と共に示している。高压水素を用いるIGORおよびKohleölプロセスに対し、低压水素のSRC II, EDS, H-Coalの各プロセスの液収率が10%以上も低いことから、液収率に及ぼす水素の圧力効果がこれまでの推測よりかなり大きいと考えられる。また比反応器容積は、低压の場合かなり大きくしなければならないことがわかる。高压下(300bar)での液化反応は、より高い反応温度を可能にし、石炭転化率を高める利点がある。BFは、高压水素の使用による設備投資の増加は液収率の向上で充分に原価償却できると考えている。しかしIGプロセスの場合、非常に高い圧力を使用している割には液収率があまり高くないが、これはおそらくカスケード反応器の使用と循環溶剤にアスファルテンなどが含まれていたためと推定される。

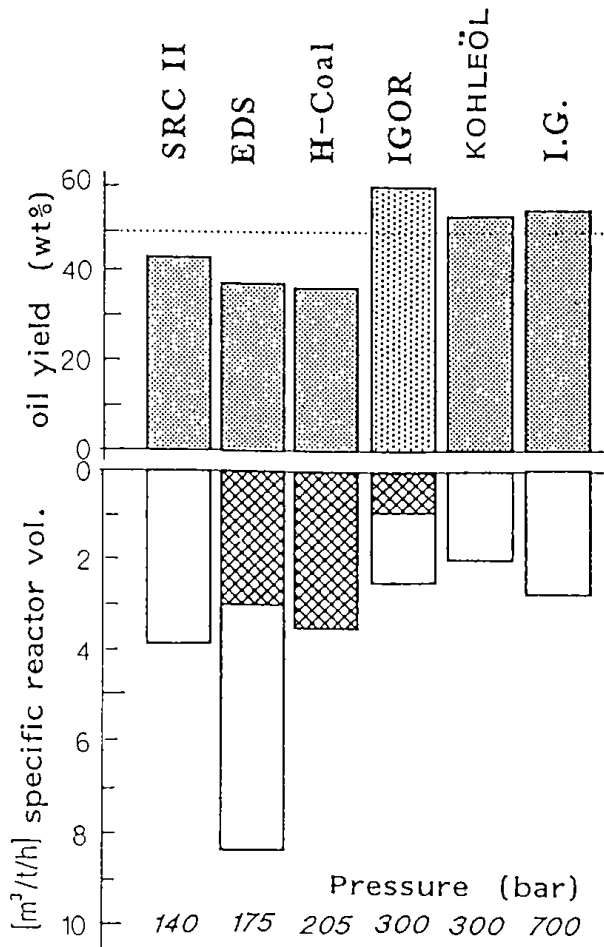


Fig. 9 Comparison of performance of various processes

4. おわりに

これまで英国および西独における石炭液化のプロセス開発の経緯並びにその特徴について述べてきた。今回紹介した英国のCREおよび西独のBFは、現在共に石炭鉱山会社に所属する石炭研究施設であり、両国の石炭研究分野においては中心的役割を果たしている機関である。

この報告書をまとめるにあたって、液化技術開発に対する研究体制がわが国と両国の間では大きく異なっていることに改めて気付いた。わが国では、研究は大学、国立試験所、民間研究所で広く行われており、研究内容も基礎研究から技術開発まで広範囲に渡っている。これに対し両国では、若干の大学が基礎研究を行っている程度でCREおよびBFが中心になって主に液化プロセスの技術開発を進めており、その結果それぞれ特徴のあるそして高効率のプロセスを開発している。

本報告書が、両国の液化プロセスを十分に紹介

したとは言い難いが、特に液化プロセスの安定操業および経済性に大きく影響し且つ技術的に難しいとされる固液分離技術については今回言及しなかったが、これまで比較的公表される機会の少なかった両プロセスの概要を記すことによって、これらプロセスの理解の一助となり、更に現在わが国で進められている NEDOL プロセスの開発研究に多少とも役に立てば幸いである。

参 考 文 献

- 1) “EC 諸国の石油代替エネルギー関連研究者との共同研究” 昭和62年度調査報告書 NEDO-P-8744, 新エネルギー総合開発機構, 昭和63年3月, p. 32
- 2) I. Romey, P. F. M. Paul and G. Imarisio, “Synthetic Fuels from Coal-status of the technology”, Graham & Trotman, London, 1987, p. 219
- 3) G. O. Davies, Paper presented to the Annual Chemical Congress of the RSC, St. Andrews, UK, March 26-28, 1985,
- 4) Final Report on ECSC Project No. 7220-EC/829, Coal Research Establishment, British Coal, 1986
- 5) 共同研究資料
- 6) U. Graeser, K. Kretschmar and K. Niemann, Erdöl and Kohle, **36**, 362 (1983)
- 7) I. Romey, P. F. M. Paul and G. Imarisio, “Synthetic Fuels from Coal-status of the technology”, Graham & Trotman, London, 1987, p. 166
- 8) E. Ahland, F. Friedrich, I. Romey, B. Strobel and H. Weber, Erdöl-Erdgas-Kohle, **102**, 148 (1986)
- 9) B. Strobel I. Romey and K. H. van Heek, “Liquefaction and Gasification of Coal”, European Petroleum Year Book, Otto Vieth Verlag, Hamburg, 1981, p. 1
- 10) B. Strobel and F. Friedrich, Paper presented to the Int. Coal and Gas Conversion Conf., Pretoria, RSA, August 24-27, 1987
- 11) B. Strobel, “Coal Hydroliquefaction - A status report” in “Stand und Aussichten der Chemischen Kohlenveredlung”, Urban - Verlag, Hamburg/Wien, 1988, p. 19

Development of Coal Liquefaction Processes in England and West Germany

Tadashi YOSHIDA

Synopsis

The collaborative work for the development of coal liquefaction processes were undertaken with Coal Research Establishment (CRE) of British Coal Corporation, England and Bergbau-Forschung GmbH (BF), West Germany under the EC-Japan Joint Research Program for EC Researchers. The present report describes the outline and test results of coal liquefaction processes which have been developed in CRE and BF.

The CRE Liquid Solvent Extraction (LSE) process, which is a thermal extraction-hydrocracking two stage process, aims at the production of transportation fuels from British bituminous coals. The process consists of thermal extraction without hydrogen gas followed by a fixed-bed hydrocracker. The process performance was tested under various reaction conditions and the control of recycle solvent quality was found to be very important for the successful operation of the process. Furthermore, the process performance of LSE was found to be comparable to those of Wilsonville and Lummus two-stage liquefaction processes in the United States.

The BF Kohleöl process is essentially based on IG process, but is more advantageous in terms of the use of flash evaporator for solid separation, reduced hydrogen pressure from 700 to 300 bar, pressure gasification of organic residue to make hydrogen, etc. The Integrated Gross Oil Refining (IGOR⁺) process, which is a modified Kohleöl process, is characterized by two fixed-bed hydrorefining reactor placed after hot and intermediate separators, respectively. The C₄⁺ oil yield was increased from 55 to 61% on daf coal base and the content of heteroatoms in product oil was significantly reduced by this modification. Furthermore, the IGOR⁺ mode was scaled up to 200T/d pilot plant and the process performance of IGOR⁺ was found to be superior to those of SRC II, EDS and H-Coal processes.

石炭のガス化技術開発と北開試における研究

資源エネルギー工学部 システム工学課

北野 邦 尋

要 旨

石炭ガス化技術開発の目的は、代替エネルギー源の確保や工業原料の供給にある。我が国に於いても IGC や HYCOL といったパイロットプラント規模のプロセスが建設途上にある。これら開発研究の重要課題の一つに、多様な石炭を処理できるシステムの開発がある。

この総説では、石炭の熱分解特性、各種石炭チャーのガス化反応性、灰の溶融特性について当所で得られた知見について述べる。

1. 緒 言

石炭は古くから人類に知られていたが石炭を用いた最初のガス会社が設立されたのは、19世紀の初頭になってからである。当初は、固定層形式のガス化炉が用いられ、流動層や噴流層を用いるガス化法が考案されたのは、20世紀に入ってからであった。以来数多くのガス化炉が開発されたが、その代表的なものは流動層形式の Winkler 炉 (1920年代)、固定層あるいは移動層の Lurgi 炉 (1930年代)、気流層(噴流層)の Koppers-Totzek 炉 (1940年代) である。一部を除いてその後の技術的進歩はあまり速くはなく、再び石炭ガス化の研究が盛んになったのは、1973年の第一次石油危機を契機にしてであった。最近では、エネルギー需要の伸びの低下、石油情勢の緩和のためガス化研究が再び鈍化する傾向が見られるものの、中長期的な観点からその技術開発の必要性は、いささかも減じてはいない。

現在我が国においても HYCOL 法、IGC 組合法の二つガス化プロセスの開発が精力的に進められており、前者は工業原料としての水素、後者は高効率の石炭ガス化発電用ガスの製造を目的としている。これら現在のガス化炉に求められる条件は、1) 高い炭素利用効率、2) 高い熱効率、3) 無公害性、4) 処理量が多いこと等であるが、石炭ガス化原料を海外に依存する我が国では、これ

らに加えて広い炭種適用性が求められている。周知の様に石炭は炭種による性質の差が大きい上に、プロセスへの適用法によって(例えばプロセスにおける熱履歴によって)その性質が変化するという特性を持っており、このことが石炭をプロセス依存型化合物と呼ぶ由縁である。

従って石炭ガス化プロセスを開発するにあたっては、プロセス自体の工学的開発研究と、適用されるであろうプロセスを想定した基礎的ガス化特性研究の双方が必要であり、両者の調和の取れた進展が不可欠である。本報告では、石炭ガス化炉の開発状況を概観すると共に、これらガス化プロセス開発において重要と考えられる石炭の諸特性の中、当所においてこれまでに得られた石炭の熱分解特性、チャーの反応性、石炭灰の特性についての研究成果について述べる。

2. ガス化炉の分類と開発の現状

ガス化プロセスは、生成ガスカロリー、炉形式、石炭供給方式、灰排出方法によって分類することができる。これらの組合せによって種々の形式のガス化プロセスを考えることができ、これまでに様々のプロセスの運転試験が行われてきた。このことは、一面では石油に優る賦存量を持つ石炭に対するエネルギー源、或いは工業原料としての関心の高さを示してはいるものの、他方では石炭の多様性故に決定的なガス化プロセスの開発が困難

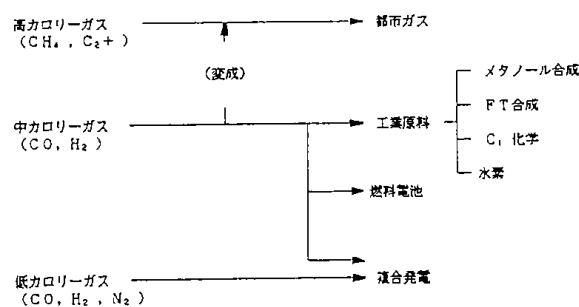


図1 石炭ガス化ガスとその用途

であったという側面をも反映している。

生成ガスカロリーに基づく分類法は、主に石炭ガス化によって製造されるガスの用途と関わっている。図1には石炭ガス化ガスの用途をまとめて示した。一般に8,000Kcal/Nm³以上の発熱量のガスを高カロリーガスと呼び、3,000Kcal/Nm³以下のガスを低カロリーガス、これらの中を中カロリーガスと呼んでいる。

高カロリーガスはメタン(CH₄)或いは他の炭化水素(図中C₂₊)からなっており、その主な用途は都市ガスである。高カロリーガスの製造には、石炭の乾留を用いる方法、高圧のガス化炉或は触媒を用いてガス化炉内でメタンの生成を促進する方法、中カロリーガス中の一酸化炭素、水素を原料としてメタン化反応を行う方法などがある。中カ

ロリーガスは主に酸素をガス化剤とするガス化炉から得られ、一酸化炭素、水素が主な成分であり、工業原料、燃料電池等に用いられる。通常はガス化炉の後流でガス組成を調整し、目的にあった一酸化炭素と水素の組成比にして用いる。低カロリーガスは主に空気をガス化剤とするガス化炉から得られ、その主な用途は発電の為の燃料ガスである。

最近では、高カロリーガス源としてLNGが多く用いられる様になっており、この分野での石炭の需要は2000年以降になるものと考えられる。従って当面の石炭ガス化の目的としては、複合発電のための中低カロリーガスあるいは工業原料としての水素製造が主流になるものと考えられる。

炉形式による分類法を図2に示した。固定層あ

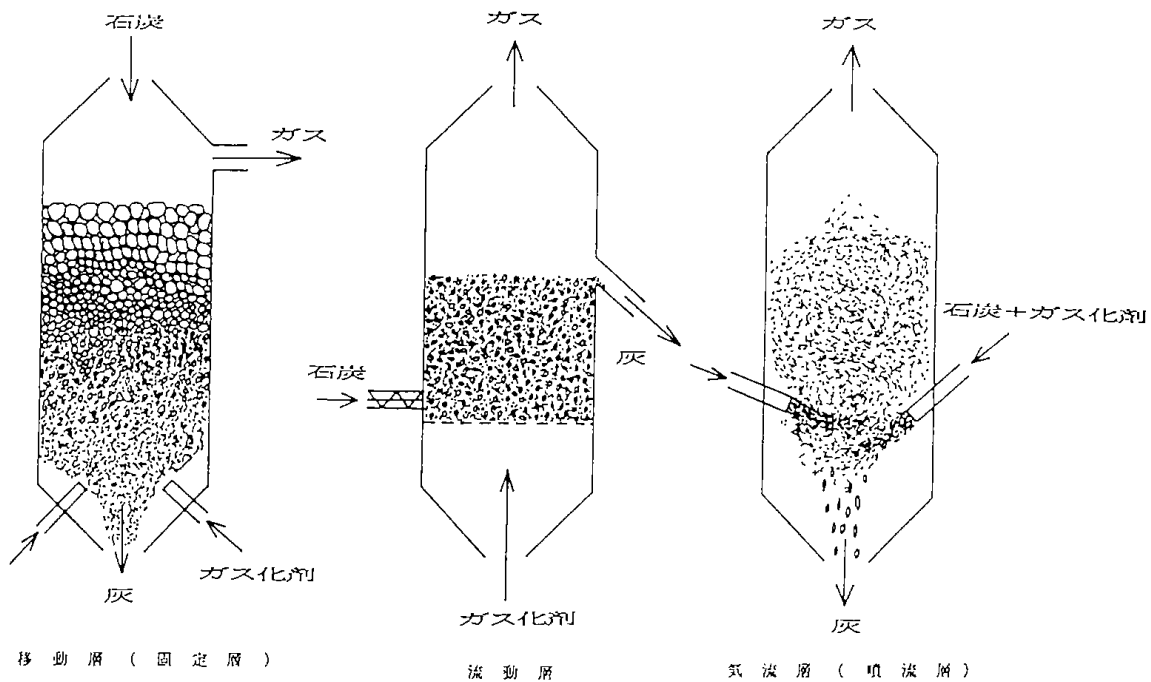


図2 石炭ガス化炉の炉形式

るいは移動層は石炭の粉体層に空気、酸素、水蒸気等のガス化剤を吹き込む形式のものであり、石炭充填層に対して吹き込みが均一に行われることが必要である。従ってこの形式のガス化炉では、粘着炭や微粉炭あるいは粉化し易い石炭の様に、通気抵抗の大きな石炭は用いられないのが普通である。現在商業規模で稼働中のこの形式のガス化炉で代表的なものは、British Gas Lurgi 炉でその処理量は600~700トン/日である。

流動層は石炭粒子を層下部からのガス化剤ガスによって流動化してガス化する方法で、温度制御の容易さ等、固定層ガス化炉に比べて有利な点が多い。しかしガス化炉内の温度が石炭灰の融点を超えた場合には、灰の融着が起って粒子の流動を阻害するいわゆるクリンカートラブルが発生する。従って流動層反応器では石炭の反応性に加えて灰の融点に関する配慮も必要になる。この形式のガス化炉には、高温 Winkler, Kellog Rust

Westinghouse, U-Gas 炉等があり, その処理量は現在のところ最大600トン/日程度である。

気流層(噴流層)型のカス化炉では石炭は微粉砕され, カス化剤と共に炉内に吹き込まれる。またこの型のカス化炉は灰を溶融スラグとして排出するものが多く, この場合には, 流動層の様な操作温度上の制限が無く高温でのカス化が可能になる。一般に反応温度の高温化は炭素利用効率の向上につながるが, 逆に高い灰融点を持つ石炭に対しては, 生成灰を溶融する為に本来カス化反応に必要な温度に比べて相当に高い操作温度が必要になることもあり, 熱効率の低下やカス化炉材料選定の困難さを招く場合もある。現在我が国で開発中のHYCOL法, IGC組合法はこの形式カス化炉である。この形式のカス化炉で最大規模のものは, Dow 炉でその処理量は2400トン/日である。

3. 北開試におけるカス化研究の概要

当所におけるカス化研究は昭和50年に開始され, 当初は高压流動層型反応器を用いて, 太平洋炭を主体とした石炭チャーのカス化特性に関する検討を行った。その結果, 流動層型カス化炉における石炭カス化のモデルを構築すると共に, 新しく開発した二段分割流動層によって流動層型カス化炉で問題になるクリンカーの生成無しに, 同型の通常の反応器より, 50度以上高い温度での運転が可能であることを示した。

昭和59年からは現在のテーマ『炭種とカス化特性の基礎研究』に着手し, 国内外の各種石炭のカス化反応特性, 物性の基礎研究を行っている。

現在行っているサブテーマを以下に示す。

① 各種石炭のカス化反応速度

各種カス化剤を用いた場合の見かけ反応速度の測定を行うと共に, カス化反応メカニズムの検討を行い, 反応を支配する因子の探索を行っている。

② 高温下での石炭灰の物性

各種石炭灰の融点, 溶融スラグ粘性のデータを蓄積すると共にそれらを有効に推定する方法について検討している。

③ 石炭液化残渣のカス化プロセスへの適用法

各種石炭液化残渣の熱分解性, 生成チャーのカス化反応性, 生成灰の物性のデータを蓄積し, 液化残渣の最適なカス化法について検討を進めている。

④ 二号炭の最適カス化法の検討

各種二号炭のカス化反応性支配機構を解明すると共に, 比重分離過程とカス化反応性, 生成灰物性の関係について検討し, 二号炭の最適カス化法の開発を目指している。

⑤ カス化炉による研究

操作条件が大きく異なる噴流層, 流動層の二形式のカス化炉を用いて, 各種石炭, 液化残渣チャー, 二号炭あるいはこれらの混合試料(混炭)のカス化試験を行い, 基礎研究で得られた知見の検証を行っている。

⑥ カス化プロセスの為の石炭のキャラクターゼーション

石炭のカス化反応性や, 灰物性をその石炭が用いられるカス化プロセスの形式と関連づけて分類する方法について検討を行っている。

4.1 熱分解特性

カス化炉に投入された石炭は, 初めに熱分解を受け, カス状, 液状(タール, 水等), 固体状(チャー)の生成物を生じる。その中でタールは蒸気あるいはミストとして生成カスに同伴されて炉外に排出されるが, 比較的低温で運転される流動層, 移動層型のカス化炉ではこのタールがカス化炉後流の設備に対するトラブルの原因となることが多い。

そこで小型の流動層カス化炉を用いてカス化炉のタール発生量の軽減法について検討した。図3にタールの発生量に対する層温度の影響を示す。同図はフリーボード温度が700°Cの測定値であるが, 層温度の高温化に伴って急激にタール発生量の低下が見られる。図4には発生したタールの分

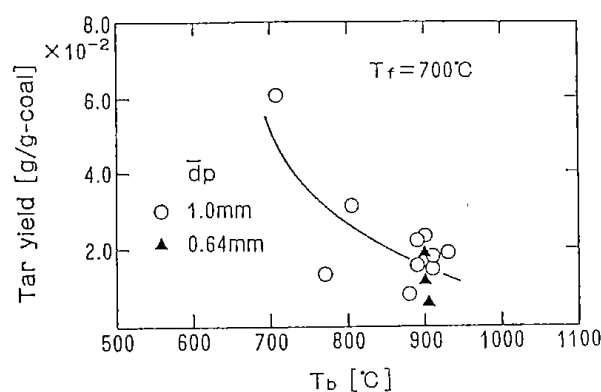


図3 タール発生量に対する層温度の影響³⁾

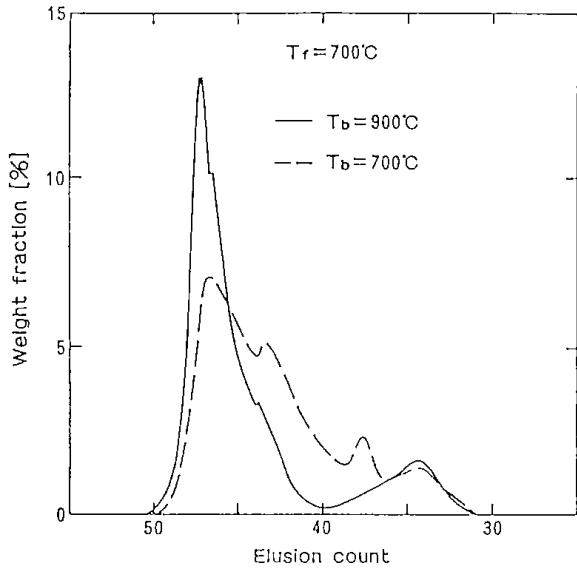


図4 層温度と発生タールの分子量分布³⁾

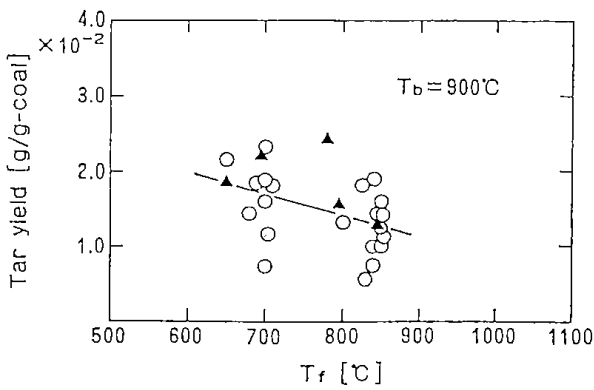


図5 タール発生量に対するフリーボード温度の影響³⁾

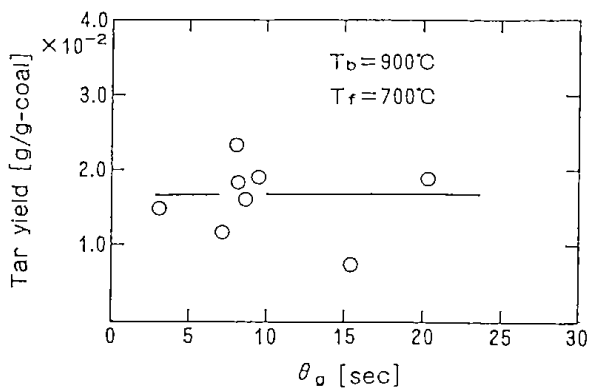


図6 タール発生量に対するガス滞留時間の効果³⁾

子量分布を G. P. C. を用いて測定した結果を示した。実験結果が示す様に層温度が高い方が生成タールの分子量分布が低分子側に片寄っており、流動層部の高温化によってタールの軽質化、炭化水素への二次分解が進んでいることが分かる。図5には層温度を一定に保ってフリーボード部の温度を独立に変化させた場合のタール発生量を示した。この場合も高温化がタールの軽減に有効であることが分かるが、その効果は流動層部の温度を高温化する方法に比べて小さい。図6には生成ガスのフリーボード内滞留時間のタール発生量に対する効果を示したが、滞留時間の増加がタールの軽減に殆ど効果が無いことが分かる。これらのことはタールの二次的分解には、温度の他、粒子の接触効果も寄与していることを示している。従って流動層型ガス化炉においては、流動層部の運転温度をできるだけ高めることや、多段化によって発生したタールと粒子と接触を促進する様な運転手法がタールトラブルの防止に有効であることが分かる。

4.2 ガス化反応性

二酸化炭素との反応は、石炭のガス化反応性を測定する最も一般的手法である。図7に石炭を1073Kで乾留したチャーを、1073K、1.6MPaで二酸化炭素によりガス化した時の未反応率(1-X)の経時変化を示した。大まかに言ってベルガ炭の

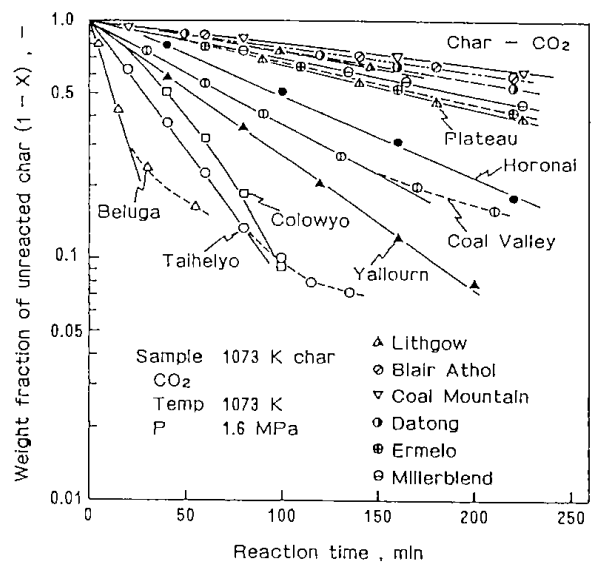


図7 各種石炭チャーのガス化反応性²⁾

様に石炭化度の低い石炭は反応性が高く、ブレイゾール炭、大同炭の様に石炭化度の高い石炭は反応性が低い。(1-X)は片対数プロットではほぼ直線的に減少しているが、図中破線で示した様にベルガ炭、太平洋炭等では反応末期に反応性の低下が観察される。

同図中で反応率の経時変化が概ね直線と見なせる範囲(反応率 0.8~0.9以下)で見かせの一次反応速度定数 K_1 が求められる。次に圧力を 0.4~1.6MPa と変化させて各種石炭の見かせ一次反応速度定数を測定した結果が図8である。測

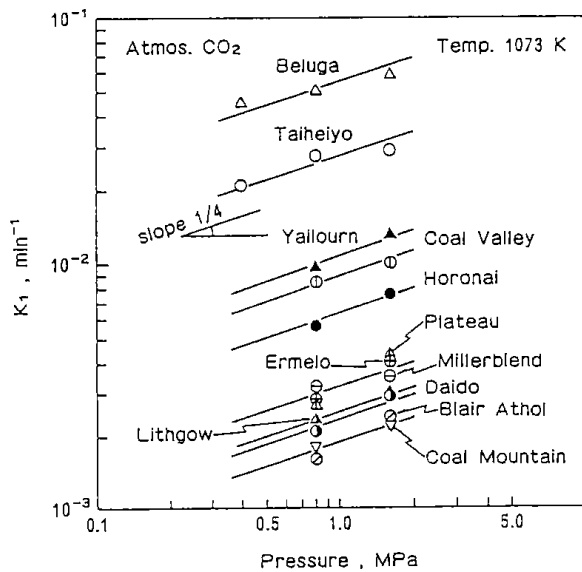


図8 ガス化反応の圧力依存性²⁾

定結果は図示のように炭種によらずほぼ傾き 1/4 の直線で近似できる。即ち各種石炭の一次反応速度定数は、圧力の0.25乗に比例することが分かる。尚、常圧付近での圧力効果は、1次或は1/2次との報告もある。これらから加圧による反応促進効果は初めは大きいですが、0.4MPa 以上では低圧に比べて小さくなる事が分かる。

図7に示した様に石炭は、炭種の差によってガス化反応性が大きく異なり、また炭種によっては、反応の末期に反応性の低下を示すものがある。

この様な炭種の違いによるガス化反応性の相違を説明しようとする試みが多く、研究者によってなされてきた。従来、石炭のガス化反応性に影響する因子として石炭化度あるいは炭素構造、細孔構造あるいは表面積、含有鉱物質あるいは含有金属等が検討されてきた。これら石炭のガス化反応

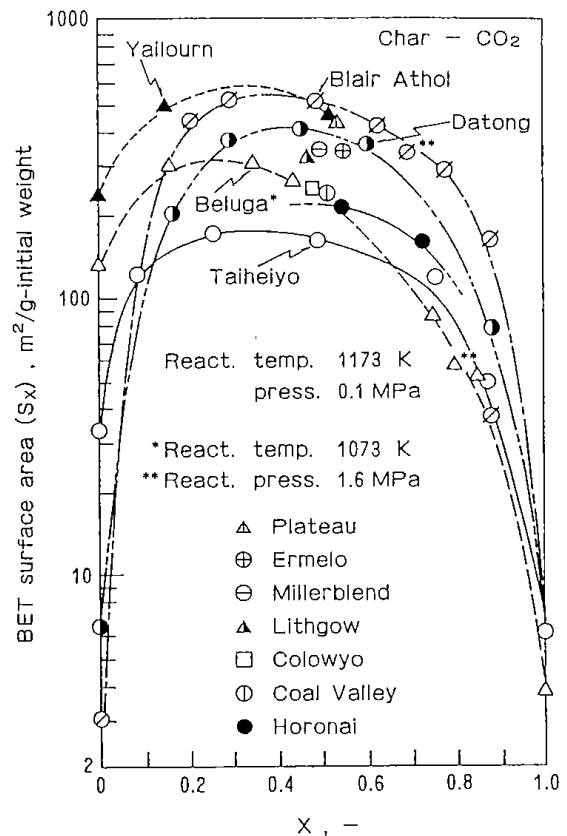


図9 反応過程における表面積の変化²⁾

性に及ぼす各因子については、橋本ら⁸⁾、笠岡⁹⁾の優れた総説があるので、ここではこれらの総説も参考にしながら、表面積の影響と先に述べた高反応率下での反応速度低下のメカニズムについて述べる。

石炭のガス化反応に対する表面積の重要性について多くの報告があるが、石炭のガス化反応性との相関に関しては、統一的理解が得られてはいないようである。石炭チャーの表面積測定には窒素、二酸化炭素等の吸着が用いられる。図9には各種石炭チャーの反応途中での表面積 S_x の変化をガス化反応率 X に対して示した。尚、表面積の測定は、触媒化学で一般的に用いられる BET 法(ここでは窒素吸着)を用いた。反応の進行に伴う S_x の変化はどの炭種でも類似している。即ち反応の進行に伴い表面積が増加し、最大値を取ったあと再び減少する。しかし表面積 S_x の最大値或は最大値を取り反応率は、石炭化度等との相関が認められない。

次に図7の二酸化炭素によるガス化の減量曲線から各反応率における見かせ反応速度 (dx/dt) を

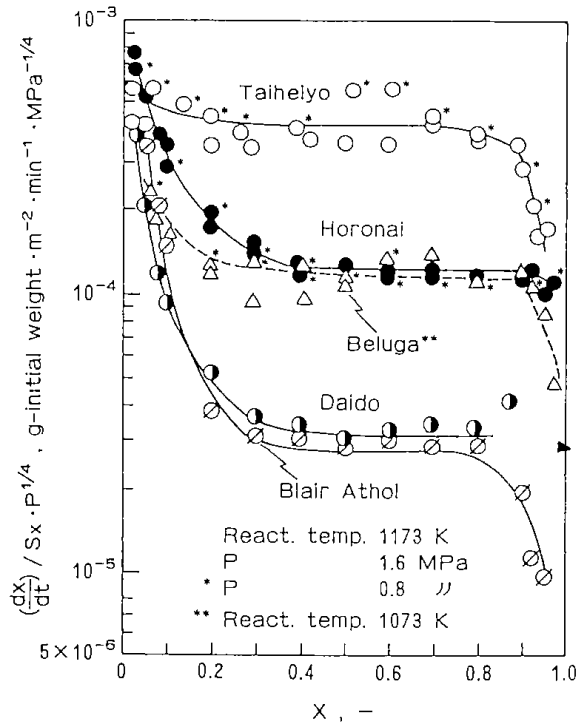


図10 表面積当りの瞬時ガス化反応速度²⁾

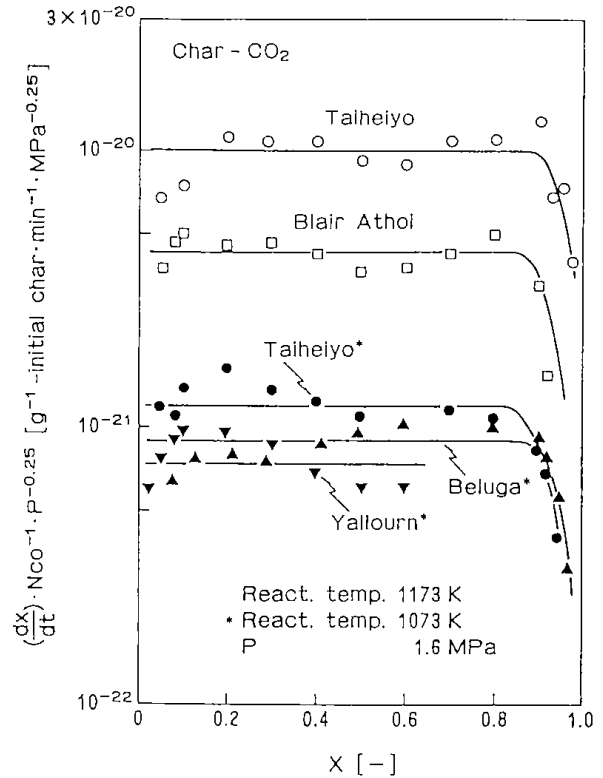


図11 活性点当りの瞬時ガス化反応速度⁴⁾

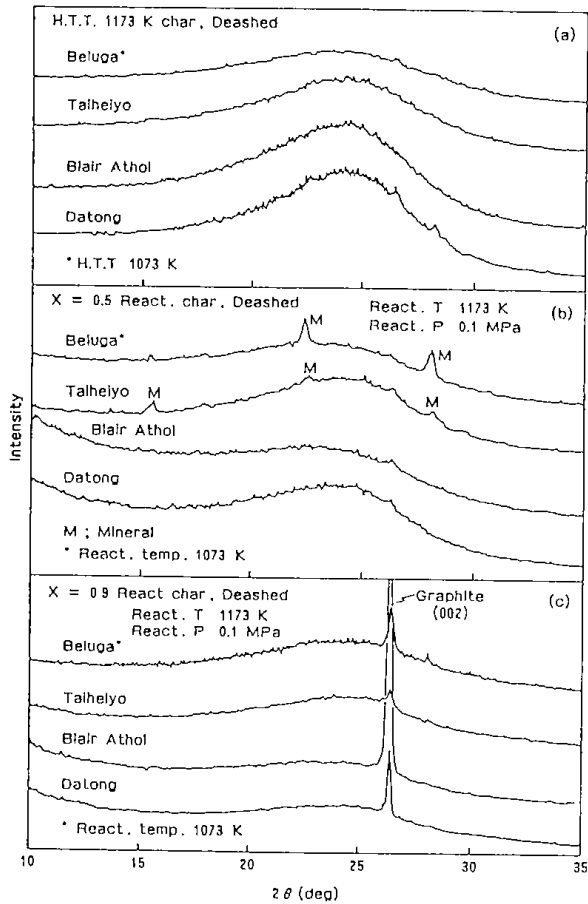


図12 反応進行に伴う炭素構造変化²⁾

求め、図8に示した圧力依存性を考慮して、チャー単位表面積当りの瞬時反応速度 $((dx/dt)/Sx \cdot P^{1/4})$ を求めた結果を図10に示した。図示のように反応は各炭種とも $x < 0.3$ の初期, $0.3 < x < 0.8$ の中期, $0.8 < x$ の末期の3段階に分かれている様な結果が得られ、反応速度の比較では、圧力効果、表面積を考慮しても反応速度のオーダーは炭種によって異なっている。

次に予備脱気した石炭チャーに二酸化炭素を吸着させ、その後加熱して脱着あるいは発生してくる二酸化炭素、一酸化炭素の量を測定したところ、発生してくる一酸化炭素の量が石炭の反応性の序列と関係があることが分かった。そこで、以下の式で石炭チャー単位質量当りの活性点数 N_{co} を定義し、見かけの瞬時反応速度をこの値で割って反応率の変化と共に図11に示した。

$$N_{co} = M_{co} A_v / W_t \quad (1)$$

(M_{co} は脱離 CO の総モル数, A_v はアボガドロ数, W_t は石炭チャーの質量)

図示のように各炭種とも反応初期と中期の区別がなくなり、反応速度の比較でも図10ではベルガ炭と太平洋炭の反応速度は2.5倍程度の差があるのにも関わらず、図11では炭種間の差がほとんど

無くなっている。従って吸着二酸化炭素の一酸化炭素としての脱着量を計る本方法が石炭チャーのガス化反応性の順位を測定する有効な手法になるものと考えられる。

しかし本法によっても反応の末期には、図10と同様の反応性の低下が見られ、これは石炭チャーの表面構造以外の質的变化と対応しているものと考えられる。そこでこの反応末期のガス化反応性の低下のメカニズムを解明するためにX線回折法を導入した。十分に脱灰処理した試料のX線回折結果を図12に示した。図中(a)は反応率X=0, (b)はX=0.5, (c)はX=0.9の石炭チャーを脱灰して得られたものである。(a)では 2θ が $20\sim 30^\circ$ の間にブロードな炭素(002)回折線が認められる。これは炭素の乱層構造に由来するもので、この強度が強くなるほど炭素構造が発達していることを意味する。ここで示した石炭チャーの比較ではガス化反応性の低いブレアゾール炭、大同炭に炭素構造の発達が見られる。X=0.9では回折結果に変化が現れる。即ちブロードな回折帯に乗って 26.5° に鋭いピークが見られるようになる。このピークは黒鉛構造に由来するものと考えられ、これまで述べてきた反応末期に於ける反応速度の減少は、石炭中の炭素質の一部の黒鉛化の進行によるものと推論できる。

一般に炭素の黒鉛化は比較的高い温度で進行するとされており、本実験のガス化温度程度では認められないのが普通である。しかし炭素に触媒を添加した場合、より低い温度で黒鉛化が進行するとの報告¹⁰⁾もある。また初めから脱灰したチャーでは反応末期においても黒鉛構造の発達が認められなかったことから、本実験例の様に1173Kという比較的低い温度での黒鉛構造の発達には、灰中に含まれている各種金属が関与しているものと推定される。灰中に含まれる金属あるいは、鉱物質はガス化反応そのものに対しても触媒効果を示すことがあるが、高い反応率を目標とする場合この炭素構造の変化にも配慮が必要である。即ちこの結果は、高い反応率を得ようとしてガス化炉内の高温に石炭粒子を長く保っても、炭種によっては逆に未反応チャーの一部の黒鉛化が進行して、所定の反応率を得ることができないことがあることを示している。

以上述べた様に当所における研究によって、各

種石炭間の反応性の相違、反応末期での反応速度の低下には、反応表面積、反応活性点、炭素構造の相違あるいは反応過程での変化が重要な役割を果たすことが明かになって来た。今後各種石炭の化学的、鉱物学的組成とこれらの特性との関連、ガス化反応に対する複合的効果についてのより詳細な検討が必要である。

4.3 石炭灰の高温物件

これまで述べてきた様にガス化反応は、黒鉛構造が反応を律する様な反応率以下ではガス化反応を促進する様にできるだけ高温で行った方が有利な場合が多い。しかし実際のガス化炉では、生成する灰の排出方法によってガス化炉の運転温度が決められることも少なくない。即ち熔融スラグ排出型の炉では生成灰の融点以上でしかも熔融スラグの十分な流動性が得られる高温が必要であり、灰を粉体粒子状で排出するガス化炉では融点以下での運転が必要である。従って石炭灰の融点や熔融スラグ粘性のデータやそれらの推定法は、ガス化炉の設計、運転指針として反応性についての知見と並んで重要である。

4.3.1 融点

鶴沼ら⁷⁾は国内外24炭種の石炭をJIS M8812に準じて灰化し、それを灰試料(以下 800°C 灰)としてJIS法による融点測定および示差熱分析を行った。

第13図は、従来から石炭灰の融点推定のインデ

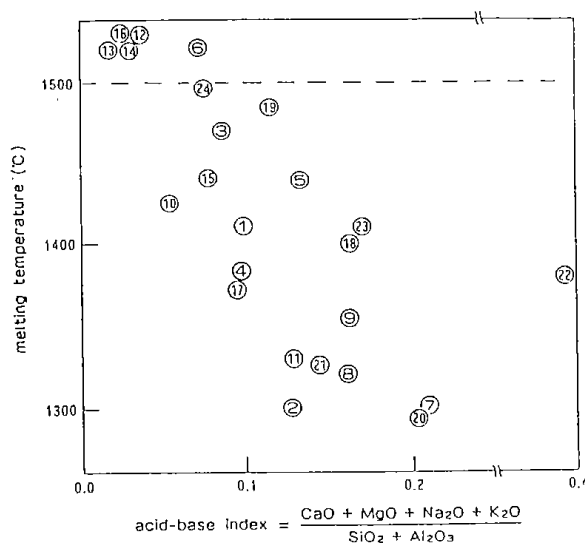


図13 酸塩基インデックスによる石炭灰の融点の整理⁵⁾

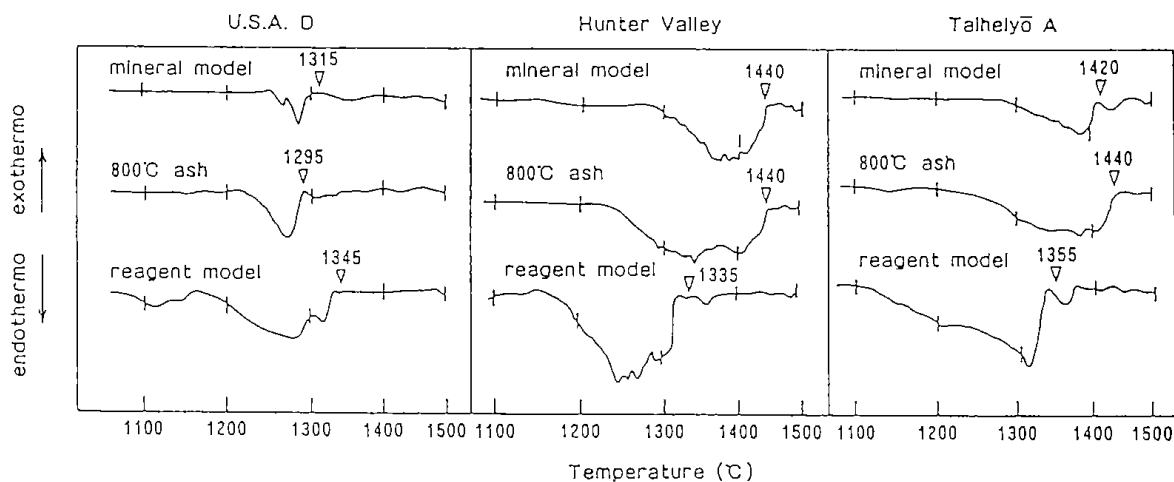


図14 融点と示差熱曲線⁵⁾

ックスとしてよく用いられてきた塩基度と融点との関係をプロットしたものである。図示のように右下がりの相関性が見られるものの、ばらつきが大きく(相関係数=-0.67), 良い精度で塩基度から融点の予測をすることはできない。

JIS法によって定義された融点は、試料の外観上の変化から決められるものであって、灰のどのような物理・化学的变化を反映したものであるかが明確では無い。そこで、24炭種の灰の中から融点の異なる6種を選び、以下の様な二通りのモデル試料を作成した。

1) X線回折による測定結果から灰中の Al_2O_3 分はすべてカオリン族粘土および長石類の形で存在することが分かっているので、6種の灰それぞれの化学組成と等しくなるように、 SiO_2 , Kaoline, Anorthite, MgO , Fe_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 を混合した試料(以下鉱物モデル)と

2) 比較のために用いた SiO_2 , Al_2O_3 , $CaCO_3$, MgO , Fe_2CO_3 の各試薬を混合した試料(以下試薬モデル)である。

図14に示差熱曲線とJIS法による融点を対応させて示した。同図には3例の鉱物モデル, 800°C灰, 試薬モデルの融点と示差熱曲線を示した。800°C灰の融点(▽)は、吸熱反応の後期に示差熱曲線がベースラインに復帰する前後によく対応している。融点測定後の灰をX線回折で調べてみると、溶けた灰はすべて完全なガラス, あるいはMulliteまたはQuartzの結晶をわずかにとりこんだガラスになっていた。以上の結果から、示差熱曲線に見られる吸熱反応は鉱物がガラス化する

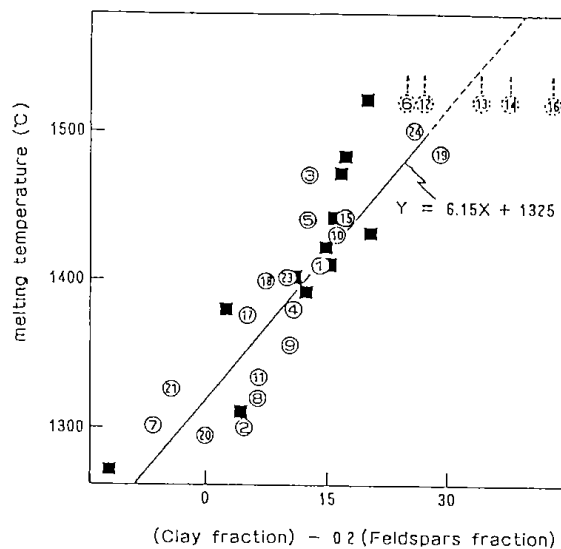


図15 鉱物インデックスによる石炭灰の融点の整理⁵⁾

反応であり、JIS法の融点は、ガラス化が完了する前後の温度に対応しているものと解釈できる。さらに同図から、試薬モデルよりも鉱物モデルの方がより良く実際の灰の熱挙動をシミュレートしていることが分かる。そこで SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO の化学分析結果から石炭灰中に珪石(SiO_2), 長石類($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5SiO_2$), 粘土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)の存在比を計算で求め、それらの鉱物組成に基づいて最小二乗法によって最も融点を有効に推定できるインデックスを探索した。その結果、図15に示すような相関が有効であることが分かった(相関係数=0.85)。

以上の様な手法で石炭灰の融点を推定あるいは測定し、ガス化炉の形式に合った操作温度を選定

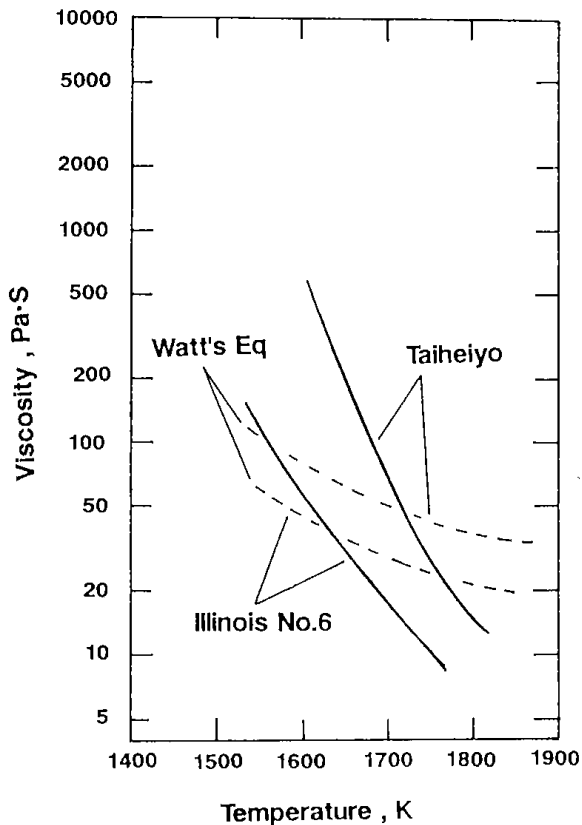


図16 石炭スラグ粘性の温度変化

しようとすることができる。しかしこの温度がガス化反応性に関する知見から得られた操作温度と一致しないこともあり、その場合の解決策の一つとして各種フラックスの添加による灰の融点制御の方法も検討されている。¹¹⁾

4.3.2 スラグ粘性

現在わが国で開発途上のガス化炉の多くは、生成した灰を溶融スラグとして炉外に排出する形式のものであり、各種石炭をガス化炉に適用する時その生成灰の融点と並んで溶融状態での粘性の温度依存性を知ることは、重要である。

図16には溶融スラグ粘度の温度変化の測定値を示した。スラグ粘度は高温化に伴って低下しており、スラグタップの構造によるスラグの安定流下の最低温度が決定される。

石炭灰の溶融スラグの粘性の推算式の代表例としてイギリスの石炭を対象とした Watt の式¹²⁾がある。

$$\begin{aligned} \ln(\text{Viscosity}) &= 10^7 m / (t - 150)^2 + C \quad (2) \\ m &= 0.00835 \text{SiO}_2 + 0.00601 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.109 \\ C &= 0.0415 \text{SiO}_2 + 0.0192 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0276 \end{aligned}$$

$$\text{Eq} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.0163 \text{CaO} - 3.92$$

なお本実験式の適用範囲は原典によれば

Silica Ratio	40 to 80%
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.4 to 2.4
Fe_2O_3	3 to 30%
CaO	2 to 30%
MgO	1 to 10%

である。図16中に本推算式による計算例を示したが、測定値の相関は良好とは言えず、新たな推算式の確立が必要である。

5. 結 言

石炭ガス化プロセスの開発では、数百トン/日以上の大容量のガス化炉、あるいはガス精製等のシステム開発が主体となり、そこでは主に工学的研究や、運転研究が行われている。一方大学等では数百グラムの試料を使った、石炭の物性や反応メカニズムの研究も精力的に進められている。石炭のガス化技術の開発の観点からはこの双方の調和の取れた発展が必要である、当所における研究がこれら開発研究と基礎研究の連携の一助となることを願っている。

参 考 文 献

- 1) 武田, 河端, 弓山, 田崎, 本間, 森 燃協誌 59, 64 (1980)
- 2) 武田, 北野, 窪田, 河端, 佐藤, 石, 千葉 燃協誌 64, 409 (1985)
- 3) 北野, 河端, 武田, 田崎, 本間, 千葉, 山口, 河合, 佐川, 佐藤 燃協誌 65, 117 (1986)
- 4) Takeda, S., K. Kitano, J. Kawabata, J.W. Shih, T. Chiba and N. Takezawa Proc. World Congress III of Chemi. Eng. (1986)
- 5) Unuma, H., S. Takeda, T. Tsurue, S. Ito and S. Sayama Fuel 65, 1505 (1986)
- 6) 武田, 本間, 田崎, 弓山, 北野, 河端, 千葉, 竹沢 燃協誌 67, 764 (1988)
- 7) 武田, 本間, 田崎, 弓山, 千葉, 竹沢 化学工学協会岐阜大会要旨集 D202 (1988)
- 8) 橋本, 三浦 燃協誌 65, 798 (1986)
- 9) 笠岡 ケミカル・エンジニアリング (1) 33 (1989)
- 10) 笠岡, 阪田, 山下, 西野 燃協誌 58, 373 (1979)

- 11) 平戸, 二宮 燃協誌 68, 393 (1989)
- 12) Watt, J. and F. Fereday J. Inst. Fuel, 42, 99 (1969)

THE DEVELOPMENT OF COAL GASIFICATION TECHNOLOGY AND
RESEARCH ACTIVITIES OF GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO (GIDLH)

Kunihiro KITANO

The object of development of coal gasification technology is to provide the alternative energy resources and industrial materials. In Japan, pilot scale gasifiers, such as IGC and HYCOL, are under construction. One of the key subjects of these developments is to establish the system to process various coals. Consequently, it is important to study the properties of various coals.

In this review, knowledges which have been obtained at GIDLH in regard to coal pyrolysis, char reactivity and ash fusion characteristic are described.

NITRIC OXIDE EMISSION FROM FLUIDIZED BED AND CIRCULATING FLUIDIZED BED COAL COMBUSTORS*

Toshimasa HIRAMA and Tadatoshi CHIBA**

ABSTRACT

Systematic measurements were made on the nitric oxide (NO_x) emission levels from different types of experimental fluidized bed coal combustors; three bubbling bed combustors (FBC) and a circulating bed combustor (CFBC). Among the FBC types, the lowest emission level was observed in the case of a dual-bed mode with staging air supply. The emission level from the CFBC combustion was as low as that from the dual-bed combustion when silica sand particles were used as a circulating solid. However, a remarkably higher emission level was observed when fresh limestone particles were employed. This difference in the emission levels dependent on the circulating solid could qualitatively be explained by the reaction model previously proposed by the authors.

INTRODUCTION

Current bubbling fluidized bed coal combustion technology has exhibited a high capability for NO_x emission control, and the mechanism of NO_x emission has extensively been investigated from various aspects [1]. As a bubbling fluidized bed combustion (FBC) system, there have been two different types of combustors, one being a single-bed type and another a dual-bed type. The latter type, the Function-Allotted Dual FBC, was proposed by the authors and has been proven to have an excellent function for achieving combustion with high efficiency and less emission of pollutants [2,3].

On the other hand, the circulating fluidized bed combustion (CFBC) has become popular in many countries due to its relevance for high flexibility to fuel, high combustion efficiency, and high limestone utilization compared to FBC [4,5]. Nonetheless, compared with the bubbling fluidized bed combustion, little information has been reported so far concerning NO_x emission and its mechanism.

In the present paper, a result of comparison is described among NO_x emission levels from three different types of FBCs and a CFBC. Furthermore, differences in the mechanisms of NO_x formation and reduction in the CFBC is discussed on the basis of our previous studies on the bubbling fluidized bed combustion, and a simple explanation is provided for NO_x emission from the latter.

* This paper was presented at the Korea-Japan Symposium on Fluidization, on 6th August, 1987, and printed in "Fluidization '87, -Korea and Japan-", ed. by W.H. Park and S.D. Kim, Pang Han Publishing Company, p. 270 (1987)

**Coal Research Institute, Hokkaido University
Kita-ku, Sapporo 060, Japan

EXPERIMENTAL

Schematic diagrams of presently employed experimental combustors are shown in Figs. 1 and 2. The bubbling fluidized bed combustor (Fig. 1) has a 0.25m square cross-section and is sectioned into a lower and an upper bed by a stainless steel plate with 25 caps, which both gas and particles are allowed to pass. The air distributor for the lower bed is a conical perforated plate. Coal was pneumatically fed into the lower bed through a screw feeder. The secondary air, when used, was injected into the freeboard of the lower bed at a height 2.0m above the perforated plate distributor. Some experiments were carried out without the upper cap-type

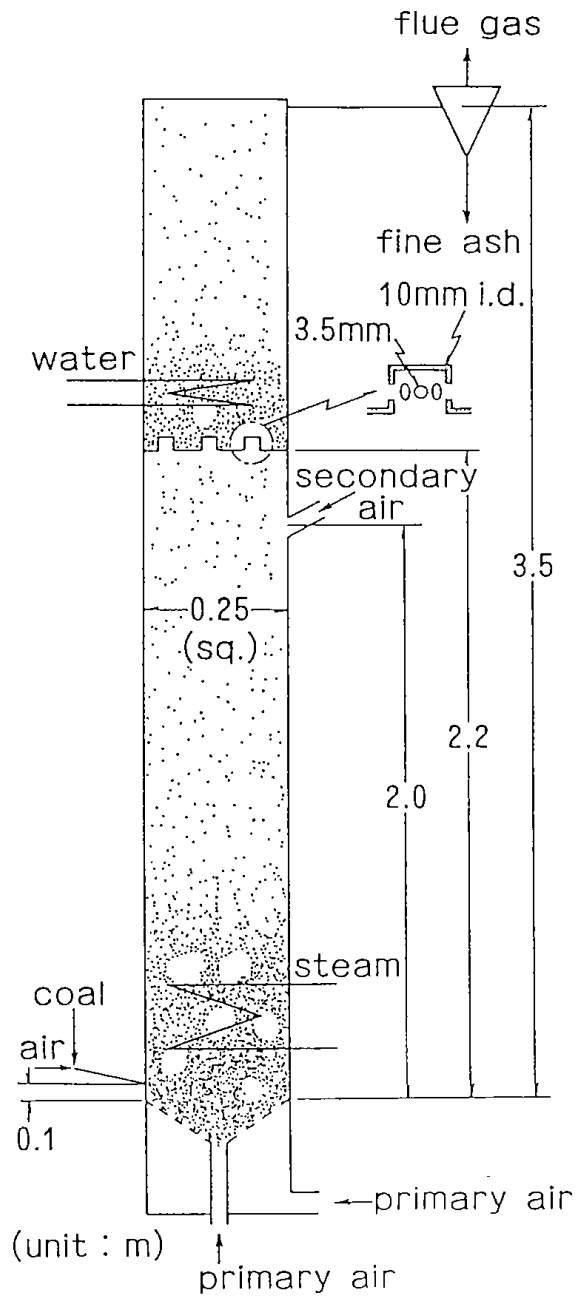


Fig. 1 Diagrammatic scheme of bubbling fluidized bed combustor (FBC)

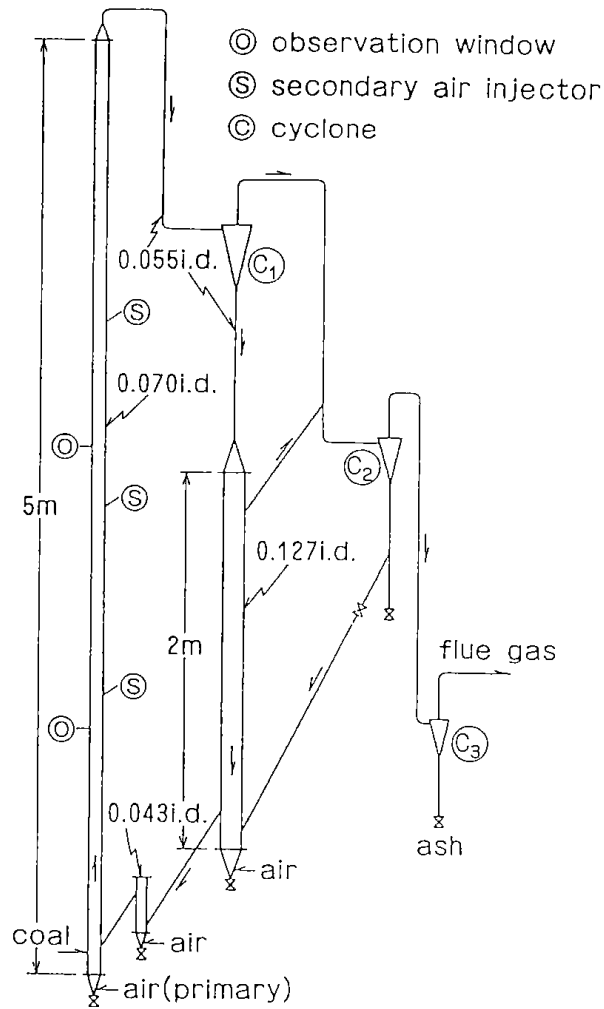


Fig. 2 Schematic diagram of circulating fluidized bed combustor (CFBC)

TABLE 1. Results of analyses of Coals Used

	Taiheiyo	m-Taiheiyo	Datong
Proximate (wt%)			
Moisture	5.3	5.3	5.6
Ash	14.6	32.9	7.1
Volatile	43.7	39.0	31.0
Fixed Carbon	36.4	22.8	56.3
Ultimate (wt%)			
C	62.3	46.7	71.1
H	4.9	3.9	3.9
O	11.7	10.4	10.7
N	0.7	0.7	0.9
S	0.3	0.1	0.7
High Heating Value ($\times 10^4$ kJ/kg-coal)	2.63	2.05	2.86

distributor, i.e. in a single-bed mode. Therefore, with the apparatus, three different modes of combustion could be tested; 1) a single bed without the secondary air injection (single-bed single-stage combustion), 2) a single bed with the secondary air injection (single-bed two-stage combustion), and 3) two beds in series with the secondary air injection (dual-bed two-stage combustion).

The experimental circulating fluidized bed combustor (Fig. 2) consists of a riser, a downcomer, a N-shaped pneumatic valve and three cyclones. The inner diameter and the height of the riser are 0.07 and 5.0m, respectively. The downcomer has an inner diameter of 0.127m and a height of 2.0m. The solid particles separated in the primary and secondary cyclones were recycled to the downcomer, and were fluidized at a velocity slightly higher than the incipient fluidization velocity to feed the circulating solid particles smoothly into the riser without agglomeration.

Three kinds of coals were employed in the present experiment. They were middling Taiheiyu coal (m-Taiheiyu), Taiheiyu coal and Datong coal. The results of proximate and ultimate analyses of them are listed in Table 1. As coal samples in the FBC experiments, under 5mm m-Taiheiyu and Datong coals were used, while, in the CFBC experiments, Taiheiyu coal and Datong coals were used after sizing under 2mm. Silica sand particles with the mean size of 0.7mm and the incipient gas fluidization velocity of 0.45m/s were used as a bed material (BM) of the FBC. In addition, as a circulating solid (CS) in the CFBC, silica sand particles of 0.19mm in diameter and limestone particles of 0.4mm were used to examine their catalytic effects on NO_x emission. The content of calcium oxide in the limestone was about 54%.

The ranges of operating variables in the present experiments are summarized in Table 2. Since the solid circulation rate could not be measured directly during the CFBC experiments, its range in the table was estimated from a separate experiment using a transparent cold model equipment. The air feed rate to the downcomer ranged from 5 to 10% of the total air feed rate. The total pressure drop through the riser, ΔP_t , was 100 to 500mm Aq. The analysis of NO_x concentration was continuously conducted using a non-diffusion type infrared analyzer. Gas chromatography was employed for intermittent analysis of CO, CO₂, CH₄, O₂, H₂, and N₂, and a detecting tube method was adopted for NH₃ analysis.

TABLE 2. Range of Experimental Variables

	Bubbling FBC	Circulating FBC
Bed Temperature, °C	850	800, 850
Superficial Gas Velocity, m/s	0.9 to 2.1	6 to 10
Bed Height, m	lower: 0.5 upper: 0.3	-
Coal Feed Rate, kg/h	11 to 14	3 to 5
Estimated Solid Circulation Rate, kg m ⁻² s ⁻¹	-	50 to 120

RESULTS AND DISCUSSION

NO_x Emission from Bubbling FBC

Fig. 3 shows NO_x emission levels in the single-bed combustion of m-Taiheiyo and Datong coals. The emission level for Datong coal was much lower than that for Taiheiyo coal. This difference in the emission levels can be attributed to the difference in the concentrations of NO_x reducing agents, such as the unburnt char particles and carbon monoxide within the combustor. In practice, the combustion efficiency for Datong coal was 80 to 85%, which was much lower than the value of 99% for Taiheiyo coal.

The results for the two-stage combustion in the single-bed and dual-bed are shown in Fig. 4. In all cases, NO_x emission levels are effectively suppressed by the air staging. It is also clear from the figure that the dual-bed combustion shows capability of NO_x reduction to an extent greater than the single-bed combustion. This is due to NO_x reduction by fine char particles captured in the upper-bed materials, as has been reported by the authors [6] [

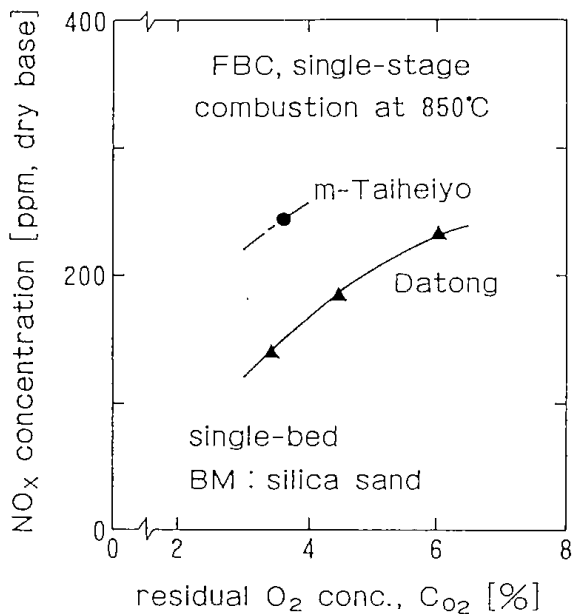


Fig. 3 Nitric oxide (NO_x) emission from single-bed single-stage FBC

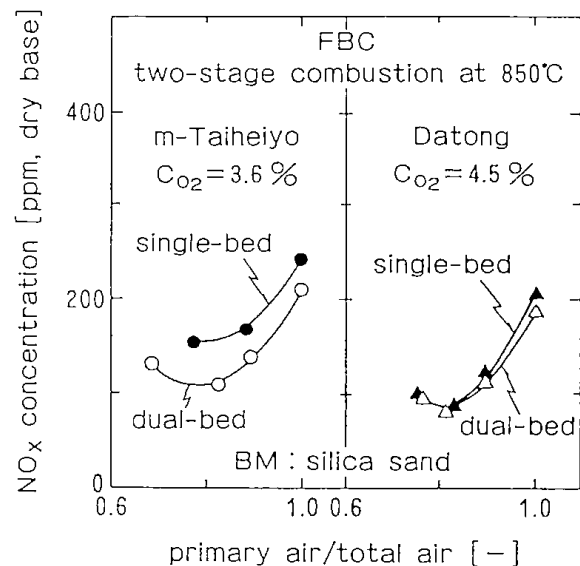


Fig. 4 NO_x emission from two-stage FBC

NO_x Emission from CFBC

The relationship between the NO_x concentration in the flue gas and the total air ratio, λ , is shown in Fig. 5 for the single-stage combustion using the silica sand particles as the circulating solid. Though not shown in the figure, the combustion efficiencies for Taiheiyo coal (T-800 and T-850) were comparable to those in the bubbling FBCs, i.e. more than 98%, and those for Datong coal (D-800 and D-850) were 95 to 99%, which is much higher than in the case of the bubbling FBC combustion. Also, in this case, the fractions of unburnt coal particles recirculated were 0.8 and 1.2 wt% for T-800 and D-800 combustions, respectively. From the figure, the NO_x emission levels are shown to be much lower than those from the single-stage FBC (Fig. 3), and to be almost the same as those observed in the two-stage combustion (Fig. 4).

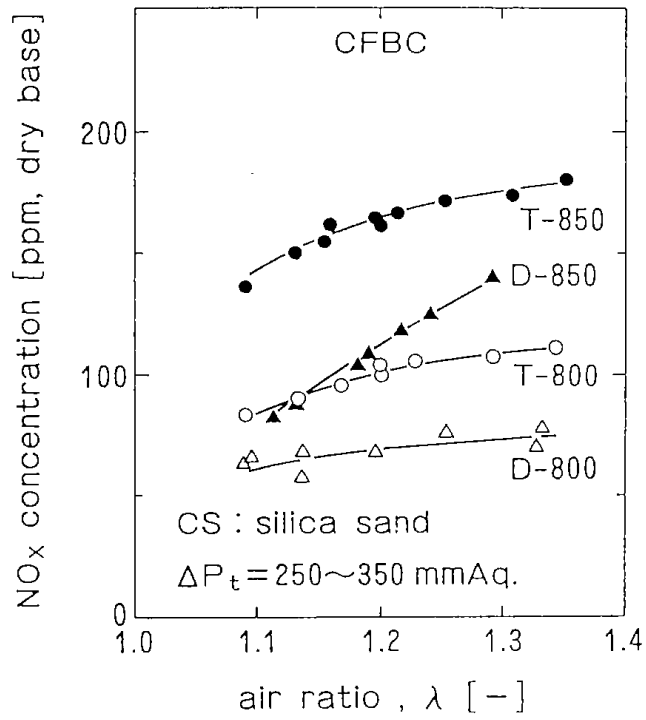


Fig. 5 NO_x emission from CFBC

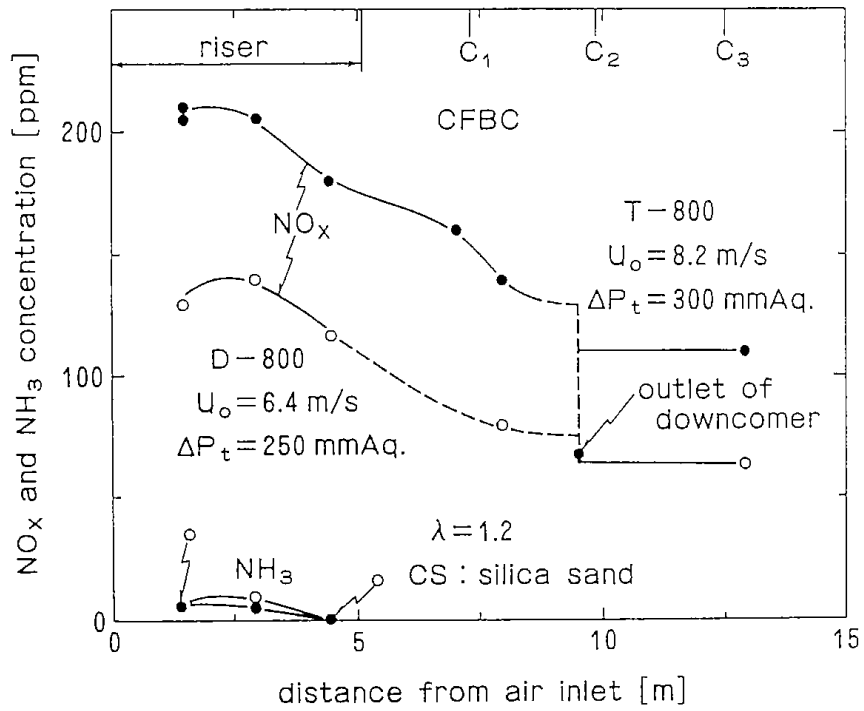


Fig. 6 NO_x and NH₃ concentration profiles in CFBC

To explain these lower NO_x emission levels in the CFBC combustion, the concentration profiles of NO_x and NH_3 in the combustor were measured. The results are shown in Fig. 6. It is obvious from the figure that the NO_x reduction proceeds in the riser and the primary cyclone whereas only a little formation of NH_3 , which might reduce NO_x , is detected in the riser. This suggests that NO_x in the combustor is mainly reduced by the unburnt char particles, the holdup of which in the CFBC is apparently greater by recirculation than in the FBC.

Thus, from expectation that the char holdup simply increases with the total solid holdup, the effect of the unburnt char holdup in the riser on NO_x reduction was examined in terms of the total pressure drop through the riser. Fig. 7 describes the results for cases where the silica sand and limestone particles were used as the circulating solid. As expected, the NO_x emission level decreases slightly with the pressure drop when the silica sand particles are the CS (black circles). However, when the limestone with a mean fractional sulfation, α_{CaSO_4} , of about 15% is used (open triangles), the NO_x emission level is almost invariable with the total pressure drop. Furthermore, an unexpectedly high emission level is seen for the limestone particles with α_{CaSO_4} less than 5%, and the emission level in this case increases fairly rapidly with the total pressure drop and levels out at ca. 280ppm. These results imply that the catalytic effects differ between the circulating solids.

According to our previous studies on NO_x emission from FBCs [3,6,7], calcium oxide has

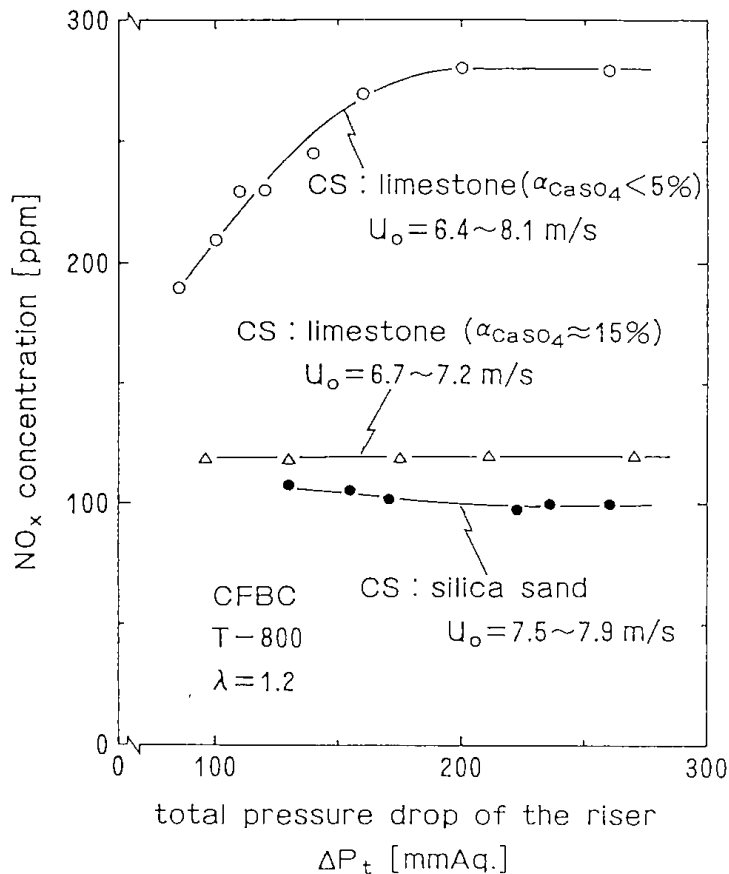


Fig. 7 Effects on NO_x emission of the types of circulating solids and solid hold up in the riser

a high catalytic activity for NO_x formation from NH_3 delivered from coal volatiles. The reaction mechanisms are briefly summarized in Table 3. Under O_2 atmosphere and without any solid particles (in homogeneous reaction systems), NH_3 decomposition proceeds very slowly. When solid particles are added, both the NH_3 decomposition and NO formation from NH_3 are accelerated by catalytic effects of the solid. With addition of silica sand particles to a $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2$ system, the NH_3 decomposition is more accelerated than the NO formation from NH_3 and consequently, NO emission is suppressed. On the other hand, when calcium oxide particles are added, both reactions are further accelerated and NO emission is increased as a result of a preferential acceleration of the NO formation by the particles. This catalytic effect of the latter particles has recently been shown to disappear when the mean fractional sulfation exceeds about 10% [8].

On the basis of the above experimental findings, the mechanisms of NO_x formation and reduction are diagrammatically illustrated in Fig. 8. When fresh calcium oxide particles are the circulating, the oxidation of coal derived NH_3 to NO_x proceeds preferentially by the catalytic

TABLE 3. Summary of Catalytic Effect of Solid Particles on Ammonia Decomposition and Oxidation [7]

$\text{NH}_3 + \text{O}_2$	empty (homogeneous)	NH_3 decomposition (slow)
$\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$	with silica sand or empty	NO decrease
$\text{NH}_3 + \text{O}_2$	with CaO (heterogeneous)	NO formation (fast)
$\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$	with CaO	NO increase

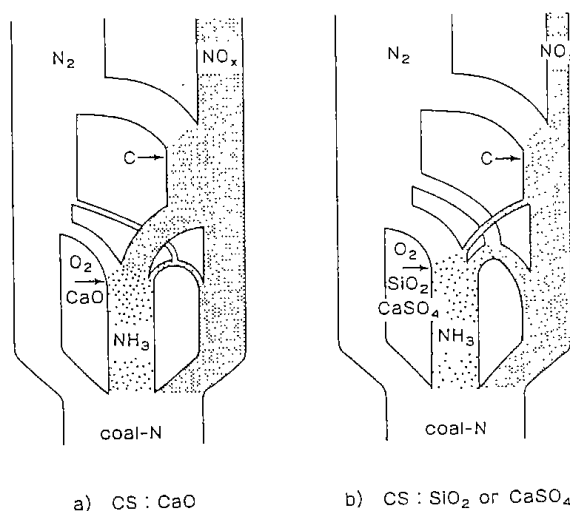


Fig. 8 A model for NH_3 decomposition and NO_x formation

effect of the particles. On the other hand, when silica sand and/or partially sulfated calcium oxide particles are the circulating solid, the rate of the catalytic oxidation is much slower than that with fresh calcium oxide. This gives rise to the difference in NO_x emission levels between the cases of silica sand and limestone as the circulating solid; the lower the Ca/S mole ratio is, the lower the NO_x emission. The data recently reported by Leckner and Amand [9], which shows the lower emission levels from their CFBC, can also be explained by the differences in the catalytic effect depending on the calcium oxide concentration in the circulating solid.

On the contrary, the catalytic effect of limestone particles as noted above has not been reported in cases of bubbling-fluidized single-bed combustion. This might be because most of NH_3 from coal volatiles would generate in the dense bed region where the atmosphere is oxygen-deficient.

CONCLUSIONS

NO_x emission levels from three different types of bubbling fluidized beds and from a circulating fluidized bed were measured using experimental combustors and the catalytic effects of circulating solids in CFBC on NO_x formation and reduction were examined on the basis of our experimental findings.

- (1) In the bubbling fluidized bed combustion, the highest capability for the abatement of NO_x emission was obtained in the case of the dual-bed two-stage combustion. This is due in part to NH_3 decomposition and to reduction of NO_x by fine char particles captured in the upper bed.
- (2) In the circulating fluidized bed combustion, NO_x emission level depended on the properties of the circulating solid. When silica sand and/or limestone particles with a fractional sulfation of about 15% were used, the emission level was much lower than that from the bubbling fluidized bed combustion without air staging, and was almost the same as that from the dual-bed two-stage combustion. However, a higher emission level was observed with fresh limestone particles having average fractional sulfation less than 5%.
- (3) This difference in the emission levels depending on the circulating solid could qualitatively be explained by catalytic effects of calcium oxide particles on oxidation of NH_3 to NO , and it was shown to be essential for lower NO_x emission in a circulating fluidized bed combustion to circulate solids with lower Ca/S mole ratio.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Mr. H. Hosoda and Dr. H. Takeuchi for their help with the experimental work.

REFERENCES

1. F. Bergsma; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **24**, 1 (1985).
2. T. Hirama, M. Tomita, T. Adachi and M. Horio; *Environmental Sci. & Tech.*, **14**, 960 (1980).
3. T. Hirama, M. Tomita, M. Horio, T. Chiba and H. Kobayashi; *Proc. of the 4th Intn. Conf. on Fluidization*, Ed. by D. Kunii and R. Toei (United Eng. Trustees, Inc.), p. 467, 1983.
4. A. Kullendorff and S. Anderson; "Circulating Fluidized Bed Technology" (*Proc. of the 1st Intn. Conf. on CFBs*), Ed. by P. Basu (Pergamon Press), p. 83, 1986.

5. J. Yerushalmi ; *ibid*, p. 97, 1986.
6. T. Hirama, M. Tomita, T. Adachi, K. Takamatsz, T. Chiba and H. Kobayashi ; *Nenryo Kyokaishi (J. Fuel Soc., Japan)*, **59**, 833 (1980).
7. T. Himama, Y. Kochiyama, T. Chiba and H. Kobayashi ; *ibid*, **61**, 268 (1982).
8. K. Yasunaga and T. Furusawa ; Proc. of the 51st Annual Meeting of the Chem. Engrs. Soc., Japan, p. 417, 1986.
9. B. Leckner and L.E. Amand ; Proc. of ohe 9th Intn. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Ed. by J.P. Mustonen (The American Soc. of Mechanical Engrs.), p. 891, 1987.

石炭液化生成水の特性とその処理

石崎 紘三, 松山 英俊*, 吉田 忠, 前河 涌典

1. 緒 言

石炭液化およびガス化プロセスからは多量の排水や排ガスが生ずるため、将来の大規模プラントの建設に備えてそれらの量や性状を予測するとともに十分な処理対策を講じておく必要がある¹⁻³⁾。液化プロセスからの排水についてみると、排水総量は原料炭1t当り0.5~1m³と見積られており⁴⁻⁷⁾、その中にはフェノール、アンモニアをはじめとする各種の水質汚濁物質が多量に含まれている。そのため石炭処理量2~3万t/dと予想される実用プラントからの排水の量および汚濁負荷量は膨大なものになる。またプロセスが複雑であるため排水源も多岐にわたっている。ある調査では典型的な液化プロセスには70余の排水源があると報告している⁸⁾。

各種の排水のなかで最も高濃度の排水とみなされるのは生成水である。生成水は水素添加反応によって石炭構造中の酸素から生ずる水と、原料炭に含有されていて反応系に取り込まれた水から成っており、液化油からは蒸留などによって分離される。生成水の量は原料炭の種類や反応条件によって大幅に異なり、高石炭化度炭では原料炭乾燥重量の数%であるが、褐炭では20%近くにもなる⁹⁻¹¹⁾。生成水は液化プロセスから必然的に生じ

てくる排水であり、その量も多く、また多種類の化合物が高濃度で含まれている。そのため他の排水とは別途に処理したり、あるいはそこからフェノールなどの有用成分の回収を図った方が有利な場合が多いと考えられる。

これまで液化プロセスからの排水の分析や処理に関するいくつかの報告^{4,5,11-13)}があるが、対象としている排水が各種排水の混合水であったり、その起源や原料炭の種類が明確でないことが多い。また、生成水を単独に扱った研究はない。本研究では直接液化法によって得られた炭種や反応条件などの異なる多数の生成水の含有成分の分析を行い、その特性を把握するとともに炭種と含有有機成分組成との間にある程度の相関性があることを明らかにした。また生成水の微生物処理試験を行い基礎的な知見を得た。

2. 実 験

2.1 生成水

試料として用いた生成水は当所に設置されている直接液化連続試験装置(石炭処理量0.1t/d)によって得られた液化原油を常圧蒸留し、その含水成分から分離したものである⁹⁾。原料炭や反応条件の異なる19種類の生成水を分析の対象としたが、

Table 1 Water samples from the liquefaction of different coals and analysis of coals

Sample No.	Coal	Ultimate analysis (wt%, d.m.f. coal basis)				
		C	H	O	N	S
R701~R703	Yallourn	66.2	3.9	29.4	0.5	—
R801~R803	Soya-Koishi	72.0	5.5	21.1	1.3	0.1
R605, R901~R909, R911	Taiheiyō	76.6	6.2	15.9	1.2	0.1
R1303	Horonai	81.1	6.5	10.9	1.3	0.2
R805	Shin-Yubari	87.4	6.2	4.6	1.8	0.04

*現在 北海道東海大学

Table 2 Reaction conditions of the coal liquefaction

Sample No.	Temperature (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Mean residence time* (min)
R605	450	300	36.4
R701	401	300	37.7
R702	450	300	37.3
R703	450	300	21.8
R801	401	300	35.0
R802	438	300	34.4
R803	435	297	35.2
R805	450	297	37.2
R901	400	300	37.1
R902	400	295	39.3
R903	401	300	29.2
R904	403	300	22.8
R905	402	300	52.2
R906	451	299	37.7
R907	450	300	30.1
R908	453	295	23.8
R909	451	300	38.3
R911	449	300	39.6
R1303	450	304	53.5

Calculated from the values of feed rate of coal paste, specific gravity of the paste(1.0), gas hold-up(0.1) and reactor volume(4.9l).

操業番号に従って試料番号を付けた。Table 1に試料番号とその原料炭、および原料炭の元素分析値を示す。操業番号毎の反応条件の詳細は既報^{9,14,15)}に記載しているのので、本報では主要な反応条件のみを Table 2に示す。なお液化反応時には触媒としては赤泥(石炭重量比5wt %), 助触媒として硫黄(石炭重量比0.5wt %)を使用している。生成水は採取後5°Cで保存し、3ヵ月以内に分析した。ただし R605は分析方法の検討のため分析終了までには採取後約1年を要したが、この期間における全有機体炭素(TOC), 化学的酸素消費量(COD_{Cr})およびフェノール類濃度の変化は初期値の5%以下であった。

2・2 分析方法

TOC, CODおよび無機成分の分析は工場排水試験法(JIS K 102-1971)に準拠した。チオシア

ン酸イオンは硝酸第一鉄を用いる比色法¹⁶⁾によって定量した。

有機成分の同定および定量はガスクロマトグラフィー(GC)とガスクロマトグラフィー-質量分析法(GC-MS)によって行った。GC-MS分析のためには生成水をエーテル抽出によって酸性、中性、塩基性成分に分画し、各成分のエーテル相を分析試料とした¹⁷⁾。GC法では生成水の希釈溶液を直接注入して分析した。多種類の化合物を分析するため数種類のGC分析条件を用いたのでGC-MS条件も含めて以下に列記する。

A : カラム, Thermon 1000 (5%) on Chromosorb W (AW-DMCS), 80/100mesh, 3mmφ×2m ガラス; キャリアーガス, N₂, 50ml/min; 昇温, 60°C (4min)→200°C, 7.5°C/min; 検出器, FID; 装置, 島津 GC-7A

B : カラム, Chromosorb 101, 80/100mesh,

3mmφ×2m ガラス；昇温，150°C→200°C，8°C/min；他は A と同じ

C：カラム，PEG 1000 (15%) on Uniport B，60/80mesh，3mmφ×2m ガラス；昇温，60°C (2min)→120°C，5°C/min；他は A と同じ

D：カラム，Porapak QS，50/80mesh，3mmφ×2m ガラス，昇温，180°C→220°C，8°C/min；他は A と同じ

E：キャリアーガス，He，50ml/min；検出器，FTD；他は B と同じ

F：カラム，Thermon 1000 (5%)+H₃PO₄ (0.5%) on Chromosorb W (AW-DMCS)，80/100mesh，3mmφ×2m ガラス；昇温，100°C→200°C，8°C/min；他は A と同じ

G：カラム，FAP-S on Chromosorb W (AW)，60/80mesh，3mmφ×2m ガラス；他は A と同じ

H：(GC-MS)；GC カラム，Thermon 1000 (5%) on Chromosorb W (AW-DMCS)，80/100mesh，2mmφ×2m ガラス；キャリアーガス，He；昇温，60°C→180°C，6°C/min；検出器，全イオンモニター (TIM)；装置，日本電子 JMS-D300

2・3 微生物処理試験

タール工場跡地の土壌浸出液をもとにして合成排水によって増殖および馴化させた活性汚泥を用いて生成水の微生物処理試験を行った。合成排水は生成水中に検出された主要な有機化合物と無機栄養塩を混合して作った。

3. 結果と考察

3・1 生成水の水質

生成水は採取直後はほとんど透明あるいは淡褐色を呈していたが，生成水の種類によっては室温

で光にさらしておくと短期間のうちに暗褐色に変化した。しかし，5°C 暗所保存しておくと3ヵ月以内ではほとんど変化しなかった。生成水中には懸濁物質は少なく，0.45μm メンブランフィルターでろ過しても TOC の減少は原液値の1%以下であった。Table 3 に19試料の水質分析結果を示す。すべての生成水が多量の無機および有機物質を含んでおり，TOC や COD はきわめて高い値を示している。

無機物質ではコークス炉排水などと同様にアンモニアと炭酸が多く，このため pH がかなり高い。一方，硫化物は痕跡程度しか検出されなかった。硫化物はコークス炉排水はもとより液化排水⁵⁾にも多量に含まれていることが報告されているので他の排水源も調べてみたところ，排ガス洗浄液中に硫化物が多量に検出された。したがって硫化物はおもに排ガス中に放出されているものと考えられる。また，Table 3 には載せていないが，鉄，銅，鉛，亜鉛，カドミウムなどの重金属も原子吸光法により半定量的ではあるが分析した。どの試料においても鉄が0.1~0.3mg/l であり，他の重金属は0.1mg/l 以下の濃度であった。無機成分のなかには触媒由来の成分が加わっている可能性があるが，硫化物や重金属濃度が小さかったため，これについてはとくに検討しなかった。

3・2 含有有機化合物

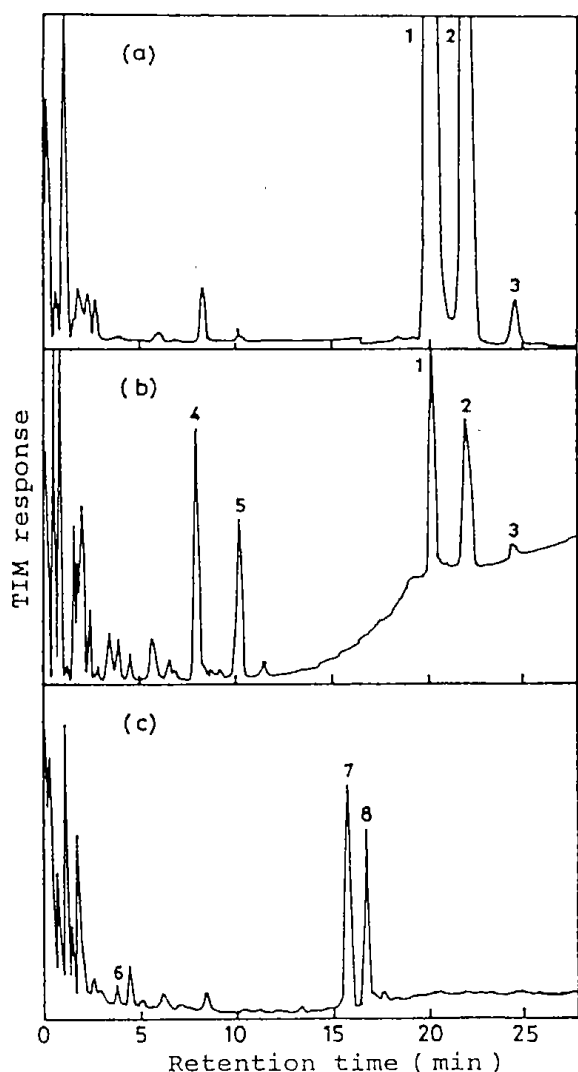
Fig. 1 に1例として R906 をエーテル抽出法によって分画した3つの画分について求めたガスクロマトグラムを示す。また，各ピークの質量スペクトルと同定された化合物名を Table 4 に示す。質量スペクトルによる同定は文献値¹⁸⁾との比較により行ったが，ピーク4のシクロヘキサノール以

Table 3 Quality of product waters

(mg/l except pH)

Parameter	Sample No																		
	R605	R701	R702	R703	R801	R802	R803	R805	R801	R902	R903	R904	R905	R906	R907	R908	R909	R911	R1303
pH	10.0	5.5	9.9	9.3	10.0	10.1	10.1	10.2	10.3	9.9	9.8	9.6	10.1	10.3	10.3	10.1	10.2	10.3	9.9
IC*	5,200	100	4,200	1,800	4,300	7,200	6,200	7,300	6,000	4,400	3,800	1,500	3,600	5,100	4,600	9,300	5,200	5,500	1,400
TOC	26,300	37,500	33,300	37,800	25,700	25,300	26,400	37,800	25,500	24,400	24,200	29,700	22,000	26,700	25,400	21,500	24,600	25,500	22,000
COD _{Cr}	77,400	120,000	120,000	132,000	84,100	81,800	84,400	112,000	54,100	61,700	63,900	79,600	53,200	69,300	64,800	56,600	64,800	86,000	56,400
COD _{Mn}	40,500	26,300	25,300	22,400	37,600	37,300	37,000	55,800	9,500	20,400	25,800	31,500	21,800	20,700	16,300	20,500	19,300	18,000	38,300
NH ₃ -N	13,700	4,500	10,500	8,000	13,200	20,700	20,400	13,100	16,000	11,100	10,600	9,700	9,000	12,000	10,800	22,400	15,400	16,100	3,400
CN ⁻	2	3	3	3	2	7	7	9	3	6	2	Trace	3	5	2	4	3	2	Trace
SCN ⁻	46	Trace	20	11	51	31	32	150	100	85	78	59	82	56	79	43	58	58	82
S ²⁻	Trace	Trace	Trace	Trace	10	7	10	Trace	Trace	Trace	4	Trace	5	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace

* Inorganic carbon



(a) : Acidic fraction,
 (b) : Neutral fraction,
 (c) : Basic fraction, GC conditions: H

Fig. 1 Gas chromatograms of the three fractions of R906

外は分子イオンピークが明瞭であり、同定は容易であった。シクロヘキサノールでは H_2O の脱離によって $C_6H_{10}^+$ (m/e82) が、また環の複雑な開裂で C_3H_5O (m/e57) が生ずるとされており¹⁹⁾、ピーク 4 のスペクトルは文献値と一致する。ピーク 1 はフェノールのピークと *o*-クレゾールのピークが重なったものであるが、フェノール濃度が圧倒的に大きいので *o*-クレゾールのスペクトルの相対強度は小さい。またピーク 2 は *m*-クレゾールと *p*-クレゾールのピークが重なったものである。これらフェノールおよびクレゾール異性体のピークは GC 条件 G では完全に分離して分析す

ることができた。ピーク 3 はキシレノール異性体の一つであるが、GC 条件 A および G での保持時間の比較から 3,5-キシレノールと同定された。

Fig. 1 のクロマトグラムの低沸点領域には多数のピークがある。これらはほとんどアルコール、ケトンおよびニトリルである。これらの化合物の分析は GC 条件 B, C, D により分析した。同定は標品との保持時間の比較により行ったが、多数のピークが近接しているため一つの GC 条件での比較だけでは不確実なので、B, C, D 3 つの条件すべてにおいて標品との保持時間の一致を確かめて同定した。また定量は対象とする化合物のピークが他から充分に分離する GC 条件で行った。アセトニトリルとプロピオニトリルは含窒素化合物を選択的に検出する FTD 検出器を用いて (GC 条件 E) 分析した。また生成水中には酢酸など低級脂肪酸が検出された。これらは水蒸気蒸留によって生成水から分離²⁰⁾した後、GC 条件 F で分析した。

以上のような分析方法によって生成水中に検出された有機化合物名とその濃度を Table 5 に示す。なお、ここに示した化合物以外にも *n*-ブタノール、 α -ピコリン、*m*-および *p*-トルイジン、3,5-キシレノール以外のキシレノール異性体、インドールなどが検出されたが、いずれも低濃度 (10mg/l 以下) であった。

石炭変換プロセス排水の詳細な有機化合物分析が液化^{12,21)}、ガス化^{12,17,21,22)}、地下ガス化^{23,24)}、オイルシェール²⁵⁾などについて行われている。どの排水においても共通して検出されている化合物はフェノール類、低級脂肪酸、アルコール類、ケトン類、ニトリル類、芳香族アミン類、ピリジンなどであるが、本研究での分析結果はこれらの化合物が直接液化法による生成水においても主要な成分であることを示した。しかし、今回分析したすべての試料でかなり高濃度で検出されたシクロヘキサノールおよびピロールはこれまでほとんど報告のなかった化合物であり、わずかにピロールが地下ガス化排水中に微量検出されているだけである。

次に生成水中の有機化合物組成と原料炭の種類および反応条件との関連を調べるため Fig. 2 に示すようなグラフに整理した。ここでは Table 5 の化合物を 4 つのクラスに分け、それぞれのクラスの化合物に基づく TOC が生成水の TOC に占め

Table 4 GC-MS identification of organic compounds present in product water R906

GC Peak*	Compound	EI mass spectra, m/e (relative abundance %)
1	Phenol (+ <i>o</i> -Cresol)	M ⁺ : 94(100) 66(13), 65(4), 108(2), 107(1)
2	<i>m</i> & <i>p</i> -Cresol	M ⁺ : 108(100) 107(94), 79(9), 77(9), 109(2)
3	3,5-Xylenol	M ⁺ : 122(48) 107(100), 77(5), 79(2), 78(1)
4	Cyclohexanol	M ⁺ : 100(1) 57(100), 82(56), 44(13), 72(9), 56(7), 41(3)
5	Pyrrole	M ⁺ : 67(100) 41(23), 40(15), 39(14)
6	Pyridine	M ⁺ : 79(100) 52(33), 51(9), 78(5), 53(4)
7	Aniline	M ⁺ : 93(100) 66(25), 65(4), 92(2)
8	<i>o</i> -Toluidine	M ⁺ : 107(100) 106(94), 79(4), 77(3)

* Refers to numbered GC peaks in Fig. 1.

Table 5 Organic compounds present in product waters

($\mu\text{g/l}$)

Compounds	Sample No.																		
	R605	R701	R702	R703	R801	R802	R803	R805	R901	R902	R905	R904	R905	R906	R907	R908	R909	R911	R1303
Phenol	14,500	7,400	7,300	5,800	13,900	14,100	14,400	23,900	2,400	7,100	6,400	12,500	8,000	7,800	7,000	5,700	7,100	6,100	14,000
<i>o</i> -Cresol	920	430	430	420	590	620	690	1,300	150	560	890	1,300	720	650	550	500	530	500	960
<i>m</i> -Cresol	1,600	720	890	600	1,600	1,200	1,500	1,300	150	510	940	1,200	650	750	610	570	600	570	2,000
<i>p</i> -Cresol	1,100	890	720	580	1,500	1,000	1,200	820	130	430	770	1,000	520	540	420	430	420	420	1,050
3,5-Xylenol	100	70	20	35	220	85	100	10	<10	40	65	45	65	80	60	60	60	60	180
Cyclohexanol	130	250	850	390	65	20	100	210	320	280	160	330	270	220	200	200	200	160	55
Pyridine	20	350	270	330	35	50	45	10	40	160	85	50	110	120	170	140	130	150	<10
Pyrrole	140	20	70	50	100	160	130	90	110	200	130	100	180	300	300	310	230	300	85
Aniline	170	45	50	40	180	280	250	290	430	130	110	70	170	160	140	150	150	150	45
<i>o</i> -Toluidine	60	15	20	15	65	60	70	80	40	50	55	40	70	70	65	60	70	60	15
Acetonitrile	1,400	760	1,700	1,700	800	2,400	2,200	1,600	1,300	1,400	820	880	1,000	1,700	1,400	1,800	2,300	2,400	190
Propionitrile	280	150	300	280	180	570	370	200	400	360	240	150	420	650	210	710	820	1,000	30
Methanol	160	8,100	5,100	6,600	1,600	1,100	1,200	120	60	140	60	150	120	120	100	100	100	100	15
Ethanol	1,100	220	1,400	500	290	300	290	1,100	310	640	520	310	520	1,300	1,000	670	760	760	460
<i>n</i> -Propanol	480	600	570	2,100	80	120	100	480	140	280	150	600	300	990	580	350	430	440	280
<i>iso</i> -Propanol	2,100	1,400	2,300	2,400	510	140	160	1,500	1,600	1,900	1,050	950	1,400	2,300	1,700	1,800	2,200	2,000	980
Acetone	2,700	13,400	13,400	18,000	2,700	3,200	3,100	940	3,900	4,200	3,900	2,900	2,600	3,800	5,000	5,300	5,300	5,800	370
Methyl ethyl ketone	760	3,100	4,400	4,000	750	860	790	240	1,600	2,300	1,700	1,000	1,800	2,100	2,800	2,500	2,900	3,100	130
Diethyl ketone	210	340	750	840	280	160	190	130	310	410	280	170	400	600	600	450	740	750	90
Acetic acid	540	17,100	5,600	16,000	5,600	5,100	6,200	730	4,200	3,900	5,800	10,700	1,300	180	720	1,300	630	1,100	50
Propionic acid	640	5,300	2,600	5,900	3,200	2,400	2,800	150	2,000	1,900	2,300	4,500	650	120	630	960	440	910	50
<i>n</i> -Butyric acid	320	1,400	830	2,000	1,200	720	980	80	440	410	560	1,500	85	20	100	220	70	70	20
<i>iso</i> -Butyric acid	260	370	400	650	290	220	300	90	300	390	400	890	150	25	160	260	90	90	25
Valeric acid	210	430	180	850	760	320	490	<10	120	120	260	860	10	10	10	10	10	15	20
<i>iso</i> -Valeric acid	230	210	240	510	320	200	290	70	140	140	230	700	20	10	30	60	25	25	20

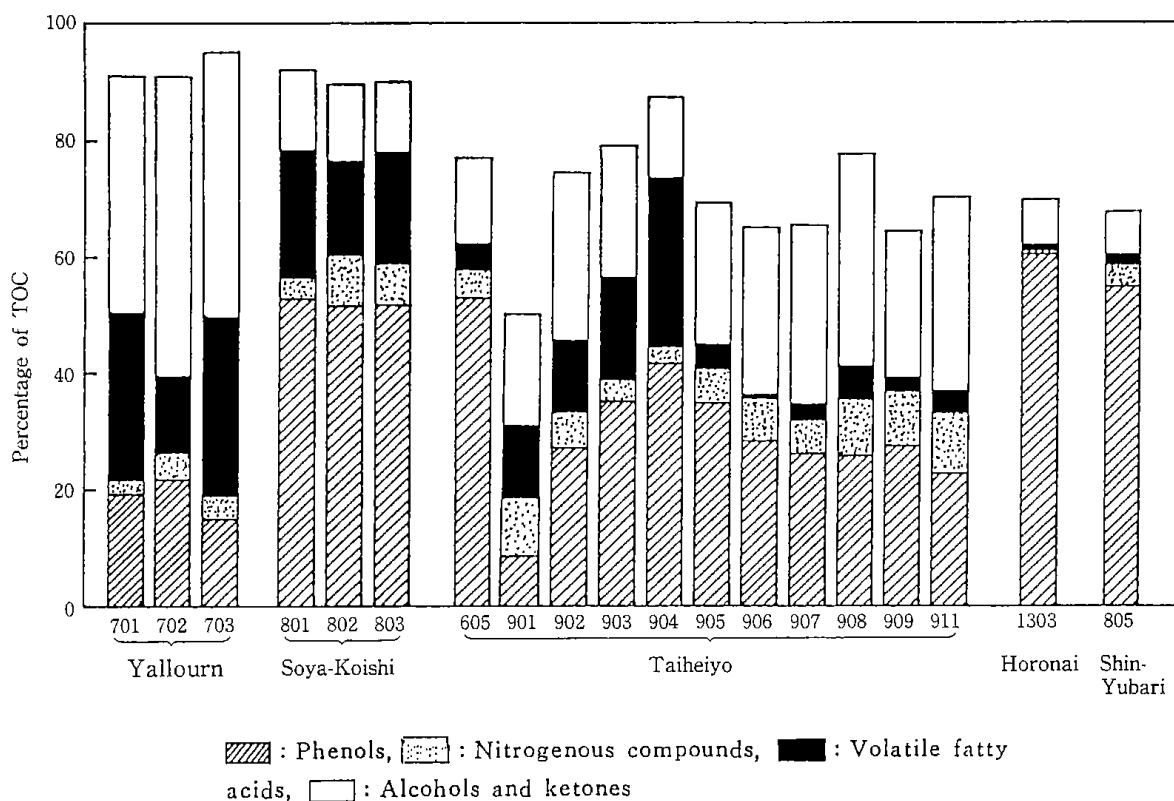


Fig. 2 Percentage contribution of organic constituents to TOC

る割合を各生成水について表してある。緒言で述べたように炭種、反応条件によって生成水の量が異なるので、この図から各クラスの化合物の絶対量は比較できないが、各生成水の特性は把握できると思われる。

Fig. 2および Table 2から、まずヤルーン炭と宗谷小石炭では反応条件の異なるそれぞれ3つの生成水の有機化合物組成が類似していることがわかる。例えば R801~R803では反応時間に相当する平均滞留時間はほとんど等しいが、反応温度はかなり異なっている。しかし、組成に大きな差異はみられない。R701~R703では平均滞留時間、反応温度ともに変化しているが組成に際だった差異はない。また太平洋炭では試料毎のばらつきは大きい組成に大まかな類似性があるとみなされる。反応条件との関連をみると反応温度が400~405°Cと低い R901~R905では、低級脂肪酸の割合が R906~R911 (反応温度: 449~453°C) に比べてやや高い傾向がみられた。しかし、反応条件のほとんどが同じ R605, R906, R911でも組成にはかなりのばらつきがみられ、反応条件と組成を明確に関連づけることは難しかった。幌内炭と新夕張炭

ではそれぞれ1試料ずつなので反応条件との関連は考察できないが、これら2種類の高石炭化度炭を原料とした生成水の有機化合物組成が非常に類似しているのが特徴的である。

次に炭種による有機化合物組成の差異をみると、まず、低級脂肪酸の割合が低石炭化度炭では高く、高石炭化度炭になるに従い低くなる傾向がある。アルコール類、ケトン類の割合と石炭化度との関連は低級脂肪酸のそれほどはっきりはしないが、幌内炭および新夕張炭とそれ以外の炭種では明かな差異がある。フェノール類の割合は幌内炭と新夕張炭では高くヤルーン炭では低いが、宗谷小石炭と太平洋炭では石炭化度との関連づけはできない。また含窒素化合物については割合が小さいこともあり、相関性は明かではない。低石炭化度炭において有機酸やアルコール、ケトンが多いのは原料炭中の酸素含量が多いためと考えられる。

このように生成水の有機化合物組成には部分的にはあるが、原料炭の石炭化度の違いに基づくと思われる特徴がみられた。しかし、液化反応条件との関連は明らかではなかった。炭種と排水性

状との関連について系統的に取り扱った研究はこれまで皆無といってよい。本報の結果もまだ十分なデータとはいえないが、およその傾向は把握できた。なお、Fig. 2でわかるようにヤルーン炭と宗谷小石炭では TOC 換算で90%以上の有機化合物を同定できたが、他の3つの石炭では65~80%しか同定できていない。未同定の20~35%についても今後検討していく必要がある。

3.3 微生物処理試験

石炭変換プロセス排水の処理法としてアンモニアおよび硫化水素のストリッピング⁵⁾、溶媒抽出によるフェノールの回収^{6,22)}、膜分離²⁶⁾、微生物処理^{11,27)}、活性炭処理²⁸⁾、オゾン処理²⁹⁾などが検討されている。この中で前の3つは前処理法として、また後の2つは後処理あるいは高度処理法として用いられるのがより効果的と考えられる。したがって他の多くの有機性排水と同様に処理の中心をなすものは微生物処理と考えられる。このため本研究では生成水の微生物処理について基礎的な検討を行った。

Fig. 3に結果の1例を示した。円筒型ばっ気槽(4.7cmφ×24cm)を用い、R801, R802およびR803の等量混合液を水で40倍に希釈した排水に2.3で述べた活性汚泥を加えて回分式で処理を行った。処理前の水質はpH: 7.0(NaOH溶液で調整)、D-TOC: 650mg/l、D-COD_{Cr}: 1.970mg/l、NH₃-N: 445mg/l、フェノール類: 383mg/lで

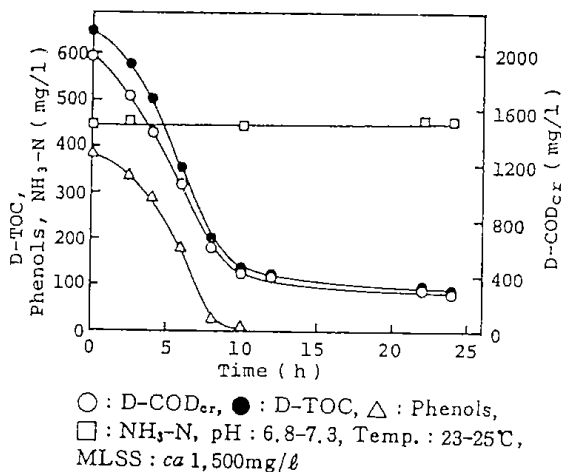


Fig. 3 Activated sludge treatment of the diluted (40:1) solution of the mixture of R801, R802 and R803 (1:1:1)

あった。ここでD-TOC, D-COD_{Cr}はそれぞれ溶解性 TOC, 溶解性 COD_{Cr}を表し、0.45μm メンブランフィルターでろ過した溶液を分析した値である。図からわかるように有機性物質は速やかに分解され、24時間以内の D-TOC および D-COD_{Cr}の除去率がともに86%であった。またフェノール類はほぼ100%分解された。しかしアンモニア濃度には変化がなかった。アンモニア除去のためには活性汚泥中に消化菌を蓄積させる必要があるが、今回はそのための条件は検討しなかった。処理前後の水を GC 分析したところ、処理後には主要なピークはほぼ完全に消失していた。他のいくつかの生成水についても同様の試験を行ったが、類似の結果が得られた。

生成水中にはフェノール類や芳香族アミン類など微生物の増殖阻害物質が高濃度で含まれているため、原液のままでは処理ができない。このため回分法の活性汚泥法で処理する際に必要な希釈倍率を調べてみた。この実験は微生物呼吸計(大倉電気製 北開試式クーロメーター)を用いて行った。すなわち生成水の希釈水溶液に少量の活性汚泥を種汚泥として加え、微生物反応および呼吸に基づく酸素取り込み量を測定して微生物分解性を判定した。Fig. 4に1例として R1303の結果を示す。希釈倍率が25倍、20倍と低くなり、溶液濃度が高くなるに従い初期の誘導期間は長くなるが、誘導期間の後には微生物の速やかな増殖が起り、処理が可能であることを示している。しかし

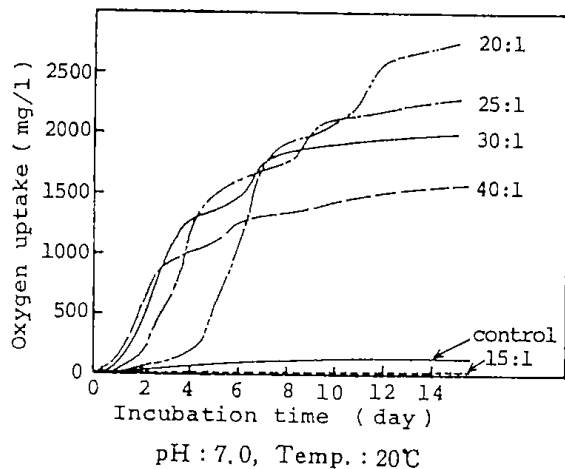


Fig. 4 Effect of dilution ratio on the biodegradation of R1303

15倍希釈では微生物作用が完全に阻害された。同様の実験を R703, R803, R903, R911についても行ったが、希釈倍率がそれぞれ7.5倍, 15倍, 10倍, 10倍では完全に阻害され, それぞれ10倍, 17.5倍, 12倍, 12倍では微生物処理が可能であった。

微生物増殖の主要な阻害因子としてまず考えられるのが生成水中に多量に存在するフェノールである。有機物質としてフェノールのみを含む溶液について Fig. 4と同様な実験を行ったところ分解可能な限界フェノール濃度は約900mg/lであり, 1,000mg/l以上では完全に阻害された。R1303で分解が阻害された15倍希釈時のフェノール濃度は約930mg/lであり, フェノール単独の場合の阻害濃度に近い値である。しかし, R911では10倍希釈時のフェノール濃度は約600mg/lと低いにもかかわらず分解は阻害された。R703, R803, R903においても前記の阻害された希釈倍率でのフェノール濃度はそれぞれ770, 960, 840mg/lである。これらの結果からフェノールが主要な阻害成分ではあるが, 他の成分の阻害作用も加算あるいは相乗していると考えられ, フェノール濃度のみから処理可能な最小希釈倍率を決定できないことがわかる。実際にはそれぞれの生成水について予備試験が必要であるが, 本報の結果から10~20倍の希釈でほとんどの生成水の微生物処理が可能であることがわかった。

4. 結 論

炭種や反応条件の異なった多数の石炭液化生成水の分析を行い, その特性を明らかにした。含有有機成分の組成にはおもに原料炭の石炭化度の差に基づくとみられる特徴があった。また生成水は10~20倍希釈することにより微生物処理が可能であった。これらの結果は生成水の処理および有機成分回収のプロセスを設計するための基礎データになると考えられる。また直接液化法とは異なる他の液化法による生成水についても, 液化反応が基本的には水素化反応であることを考えるとその特性は本報の場合と類似していることが予想される。

本研究のなかで, GC-MS測定は北海道大学農学部西村弘行博士(現在 北海道東海大学教授)と熱田善子氏の協力を得て行った。ここに両氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Rubin, E.S. and McMichael, F.C., Environ. Sci. Technol., 9, (2), 112 (1975)
- 2) Loran, B.I. and O'Hara, J.B., Environ. Sci. Technol., 12, (12), 1258 (1978)
- 3) 山本順寛, 神谷佳男, 燃協誌, 58, (621), 43 (1979)
- 4) Akhtar, S., Mazzocco, N.J. and Yavorsky, P.M., Prep. Paper Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 23, (2), 156 (1978)
- 5) Reap, E.J., Davis, G.M., Koon, J.H. and Duffy, M.J., Proc. Ind. Waste Conf., 32nd, 929 (1978)
- 6) Baltisberger, R.J. and Bartak, D.E., PB Rep., PB81-189813 (1979)
- 7) Boyer, G.T., DeGeorge, C.W. and Wasserstrom, D.H., Coal Process. Technol., 6, 1 (1980)
- 8) Talty, J.T., Environ. Sci. Technol., 12, (8), 890 (1978)
- 9) 吉田 忠, 中田善徳, 横山慎一, 吉田諒一, 奥谷 猛, 長谷川義久, 上田 成, 前河涌典, 神谷 博, 岡 直樹, 高橋道夫, 神田伸靖, 三枝 等, 酒井直秀, 燃協誌, 60, (653), 762 (1981)
- 10) 神谷佳男, 燃協誌, 59, (636), 229 (1980)
- 11) Hung, Y-T., Waste Treat. Util., p.193 (1982)
- 12) White, C.M. and Schmidt, C.E., Prep. Paper Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 23, (2), 134 (1978)
- 13) Brown, C.H., Harris, M.T. and Roop, R.D., Environ. Prog., 3, (4), 228 (1984)
- 14) 前河涌典, 上田 成, 長谷川義久, 吉田諒一, 横山慎一, 中田善徳, 吉田 忠, 成田英夫, 三枝 等, 原 祥夫, 酒井直秀, 小野重好, 第18回石炭科学会議論文集, p.187 (1981)
- 15) 前河涌典, 上田 成, 長谷川義久, 吉田諒一, 横山慎一, 奥谷 猛, 中田善徳, 吉田 忠, 成田英夫, 福田隆至, 徳橋和明, 酒井直秀, 茨木彰一, 村山孝司, 工藤義弘, 第19回石炭科学会議論文集, p.272 (1982)
- 16) APHA - AWWA - WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and

- Wastewater, 14th ed., (Am. Public Health Assoc.) p. 383 (1975)
- 17) Stamoudis, V.C. and Luthy, R.G., *Water Res.*, **14**, (8), 1143 (1980)
 - 18) Heller, S.R. and Milne, G.W.A. (ed.), *EPA/NIH Mass Spectral Data Base*, (U.S. Government Printing Office) Vol. 1 (1978)
 - 19) Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C. (荒木 峻, 益子洋一郎訳), *有機化合物のスペクトルによる同定法*, 第3版 (東京化学同人) p. 21 (1976)
 - 20) 文献 (16) p. 529
 - 21) Ho, C.H., Clark, B.R. and Guerin, M.R., *J. Environ. Sci. Health*, **A11**, (7), 481 (1976)
 - 22) Luthy, R.G., Stamoudis, V.C., Campbell, J. R. and Harrison, W., *J. Water Pollut. Control Fed.*, **55**, (2), 196 (1983)
 - 23) Pellizzari, E.D., Castillo, N.P., Willis, S., Smith, D. and Bursey, J.T., *ASTM Spec. Tech. Publ.*, (686), 256 (1979)
 - 24) Stuermer, D.H., Ng, D.J. and Morris, C.J., *Environ. Sci. Technol.*, **16**, (9), 582 (1982)
 - 25) Leenheer, J.A., Noyes, T.I. and Stuber, H. A., *Environ. Sci. Technol.*, **16**, (10), 714 (1982)
 - 26) Klemetson, S.L. and Scharbow, M.D., *Prog. Water Technol.*, **10**, (1/2), 479 (1978)
 - 27) Luthy, R.G. and Tallon, J.T., *Water Res.*, **14**, (9), 1269 (1980)
 - 28) Jüntgen, H. and Klein, J., *Energy Sources*, **2**, (4), 311 (1976)
 - 29) Neufeld, R.D. and Spinola, A.A., *Environ. Sci. Technol.*, **12**, (4), 470 (1978)

付記

本報告は、燃料協会誌, 65, 44 (1986) に発表した内容の一部加筆したものである。

Characterization and Treatment of Product Waters from Coal Liquefaction

Kozo ISHIZAKI, Hidetoshi MATSUYAMA, Tadashi YOSHIDA
and Yosuke MAEKAWA

SYNOPSIS

Product waters from the direct liquefaction of five coals of different ranks were analyzed and 65 to 95% of organic compounds based on total organic carbon (TOC) were identified. The product waters had high values of chemical oxygen demand (COD_{Cr}: 53,000-132,000mg/l). They contained high concentrations of ammonia (NH₃-N: 3,400-22,500mg/l) and phenol (2,400-23,900mg/l), and also contained a wide variety of organic compounds such as cresols, xylenols, pyridine, pyrrole, aniline, toluidines, acetonitrile, cyclohexanol, volatile fatty acids, alcohols and ketones. The composition of organic constituents correlated at least partly with the ranks of coals. In addition to the analysis, a laboratory study was performed to determine biological treatability of the product waters. The study showed that a dilution of at least 10 to 20 times was necessary, depending on the waters, to attain the efficient removals of COD_{Cr} and the organic constituents with batch treatment.

石炭変換排水中に含まれる有機化合物の微生物分解性

Biodegradability of organic compounds in coal conversion wastewater

横田 祐司 石崎 紘三
Yuji YOKOTA Kozoh ISHIZAKI
田中 重信 松山 英俊*
Shigenobu TANAKA Hidetoshi MATSUYAMA

Abstract

Biodegradability of twelve organic compounds found in coal liquefaction wastewater was examined by using acclimated activated sludge. The compounds tested were phenol, three isomers of cresol, cyclohexanol, 3,5-xyleneol, aniline, *o*-toluidine, pyridine, α -picoline, quinoline and pyrrole.

The results are as follows:

- 1) The limit concentration of each compounds for biodegradation were determined. The limit concentrations ranged from $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (*o*-toluidine and 3,5-xyleneol) to $4000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (pyridine).
- 2) The limit concentration of a compound in the presense of other one became lower than that of the compound alone. Namely, the additive effects of inhibition were seemed to exist.
- 3) The activated sludge acclimated to a high concentration of a compound obtained higher resistivity to a certain degree.

Key words: biodegradation, coal liquefaction wastewater, refractory compound, biochemical oxygen demand.

1. はじめに

石炭液化の開発研究は現在盛んに行われており、国内における実験プラントも石炭処理量 $2.4\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$ までスケールアップされてきている¹⁾。また、実証プラントでは $250\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$ が計画されており、さらに将来大規模な実用プラントが稼動するようになれば、それらのプロセスから大量に生ずる排水への対策が重要な問題になると考えられる。石炭液化は複雑なプロセスを含んでいるために排水の発生源も多岐にわたっており、それらの組成はそれぞれによって異っている。

現在、これらの排水に対する処理法としては、フェノールなどの濃縮回収^{2),3)}、活性炭処理⁴⁾、オゾン処理⁵⁾、などの物理化学的処理と微生物を利用する生物化学的処理^{6),7)}が検討されている。この中でも最も多く検討されているのが微生物処理であり、それは経済的な観点からも有利であると考えられるからである。しかし、石炭液化排水中にはフェノール類や芳香族アミンなど

の増殖阻害物質や難分解性物質が数多く、また高濃度で含まれている⁸⁾。そのため、これらの排水を円滑に微生物処理するためには、まず微生物がどの程度までこれらの化合物に対して活性を抑制されずに分解できるかを知ることが必要である。

微生物分解性を測定する方法の一つとして、BOD一時間曲線から分解性を求めた研究が行われている^{9),10),11)}。左合ら⁹⁾はBOD一時間曲線から各種有機物を分解性の度合いから4種の型に分類している。また井上¹⁰⁾は、各種有機物のBOD値から、それらの化合物の分解度を対理論値の酸化率で示し、高率分解グループ、中間グループおよび低率分解グループの3群に大別している。Pitter¹²⁾およびTabakら¹³⁾は非常に多種類の有機化合物の微生物分解性を報告し、また、米沢ら¹⁴⁾と漆川ら¹⁵⁾は多数のフェノール類化合物の微生物分解性を検討している。このように多くのデータが蓄積されつつあるが、石炭液化排水に含まれている一連

* 北海道東海大学

の化合物に対する微生物分解性のデータはフェノール類を除いては少なく、特に液化排水中の濃度のような高濃度での分解性を扱った研究はあまり見受けられない。

本報では、石炭液化排水中に含まれている有機化合物の中の主なもの12種類に対して微生物呼吸計を用い、各化合物単独の微生物分解限界濃度を求めた。また、植種濃度を変えた場合、2種類の化合物を混合させた場合および馴養を重ねた種汚泥を用いた場合における分解性について検討した。

2. 実験方法

2.1 活性汚泥の馴養

タール工場跡地の土壌浸出液をもとにして、Table 1に示した合成排水を用い、曝気槽部が2.9l、沈降槽部が0.5lから成る装置を使って3年以上連続培養を行った。

培養条件としては、水理学的平均滞留時間(HRT)は1日、汚泥平均滞留時間(SRT)は25日、MLSSは約2.3~2.7kg MLSS \cdot m⁻³であった。温度は23~25°Cに維持し、pHは自動コントローラーで7.0に調節した。馴養開始約1年後にはこの活性汚泥によって合成排水中に含まれる有機化合物のほとんどが分解されるようになった。本実験に供した段階では、負荷量1.45 kg COD_{Cr} \cdot m⁻³ \cdot d⁻¹において、COD_{Cr}の除去率は常に92~96%を維持しており、ガスクロマトグラフ(GC)法による処理水の分析では原水中の各成分は痕跡程度しか検出されなかった。

Table 1 Composition of synthetic wastewater

Phenol	180mg	<i>o</i> -Toluidine	20mg
<i>o</i> -Cresol	40mg	<i>m</i> -Toluidine	10mg
<i>m</i> -Cresol	30mg	<i>p</i> -Toluidine	10mg
<i>p</i> -Cresol	40mg	Acetic acid	60mg
3,5-Xylenol	10mg	Propionic acid	30mg
2,3-Xylenol	10mg	Ethanol	24mg
Acetonitrile	50mg	<i>n</i> -Propanol	10mg
Propionitrile	30mg	iso-Propanol	10mg
Cyclohexanol	40mg	Acetone	23mg
Cyclohexanone	20mg	NH ₄ Cl	190mg
Methylcyclohexanol	20mg	KH ₂ PO ₄	136mg
Pyridine	20mg	Na ₂ HPO ₄	142mg
α -Picoline	10mg	FeCl ₃	0.87mg
β -Picoline	10mg	Tap water	1 liter
γ -Picoline	10mg	pH	7.0
Quinoline	20mg	COD _{Cr} (theoretical)=1800mg \cdot l ⁻¹	
Aniline	40mg	COD _{Cr} (observed)=1450mg \cdot l ⁻¹	
Pyrrole	40mg		

2.2 微生物分解性の測定

各化合物の微生物分解性を測定する方法としては、微生物反応に基づく酸素消費量の面から検討を行った。酸素消費量の測定には微生物呼吸計(北開試式クーロメータ、大倉電気(株)製)を用いた。

測定対象とする各検体は次のように調整した。すなわち、容量200mlの培養びんに各設定濃度の供試化合物、無機栄養塩、種汚泥および水道水を加えて全量を100mlとした。無機栄養塩の組成と濃度はTable 2に示す。

次に種汚泥中の溶存物質の除去は以下のように行った。すなわち、活性汚泥曝気槽から適量の汚泥を採取し、速やかに遠心分離(8,000rpm, 20°C)した後、上澄液を捨て生理食塩水でよく洗浄した汚泥を乾燥重量で10mgおよび100mgになるように採取し、種汚泥として培養びんに加えた。

植種濃度を変化させた場合の実験では植種濃度を100mg \cdot l⁻¹と1,000mg \cdot l⁻¹で行い、それ以外のすべての実験は植種濃度を100mg \cdot l⁻¹で行った。Fig. 1に植種濃度が100mg \cdot l⁻¹と1,000mg \cdot l⁻¹の場合の内生呼吸量を示す。後述する実験結果に示した酸素消費量はすべて内生呼吸量を含んだ値である。その理由としては、種汚泥中には種々の微生物が混在しているが、供試化合物を分解できる微生物はその中の一部分であって他の微生物は活性を阻害されたり、あるいは活性が失わ

Table 2 Composition of inorganic nutritive salts

KH ₂ PO ₄	1900mg \cdot l ⁻¹
Na ₂ HPO ₄	2600mg \cdot l ⁻¹
NH ₄ Cl	190mg \cdot l ⁻¹
CaCl ₂ \cdot 2H ₂ O	37mg \cdot l ⁻¹
MgSO ₄ \cdot 7H ₂ O	100mg \cdot l ⁻¹
FeCl ₃	1.5mg \cdot l ⁻¹

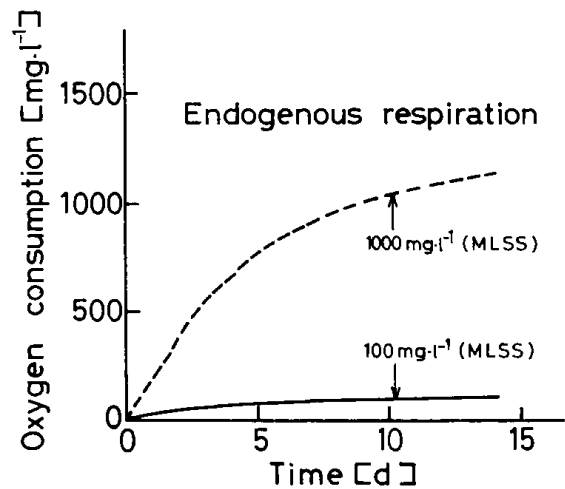


Fig. 1 Endogenous respiration of inoculum.

れると考えられるので、通常の状態における内生呼吸量を差し引いた値はあまり意味を持たないと考えたからである。

2.3 分析方法

各化合物の濃度測定は Thermon 1000 カラム（島津，3 mm×2 m ガラス）を用いる GC 法によって行った。

3. 結果と考察

3.1 フェノール類およびシクロヘキサノールの微生物分解性

Fig. 2 はフェノール類およびシクロヘキサノールの結果を示す。フェノールの場合，500mg・l⁻¹は約1日の遅滞期間後，酸素消費量の急激な立ち上がりを示したが，800および900mg・l⁻¹の場合はそれぞれ約1および約2週間の遅滞期間があった。1,000mg・l⁻¹以上の濃度では酸素消費はまったく見られず，阻害作用を受けたことがわかる。o-クレゾールの場合，900mg・l⁻¹までは遅滞期間が約1～3日の間に収まっており，その後，速やかな酸素消費を示したが，1,000mg・l⁻¹ではまったく酸素消費が起こらなかった。p-クレゾールは，分解限界濃度が1,000mg・l⁻¹であり，o-クレゾールよりもわずかに高い値となった。m-クレゾールは，1,000mg・l⁻¹までは微生物分解が可能であったが，図からも明らかな様に800～1,000mg・l⁻¹までの酸素消費パターンは他のクレゾールとは異なっていた。フェノールとクレゾールの抗菌作用の強さの順序は一般に m-クレゾール>o-クレゾール≈p-クレゾール>フェノールとされている¹⁶⁾。本実験においては，4つの化合物について遅滞期間はそれぞれ異なっているものの，分解限界濃度は同程度であった。これは，分解性の検討を目的とする本実験では，細菌濃度や馴養条件が一般の抗菌性試験の場合と異なっているためと考えられる。一方，同じフェノール類でも3,5-キシレノールは微生物に対する阻害性が強く100mg・l⁻¹でも約8日間の遅滞期間があり，150mg・l⁻¹以上の濃度では酸素消費がほとんど起こらなかった。シクロヘキサノールの場合には，500mg・l⁻¹では約2日間の遅滞期間後，比較的速い酸素消費が起こったが，1,000mg・l⁻¹以上ではその濃度が高くなるに従い遅滞期間が長くなった。

3.2 有機窒素化合物の微生物分解性

Fig. 3 は有機窒素化合物についての結果を示す。アニリンの場合，1,200mg・l⁻¹までは測定開始直後から酸素消費が始まったが，1,500mg・l⁻¹以上では測定開始後2～3日間はわずかながら酸素消費を示したが，その後はほとんど停止した。o-トルイジンは，100

mg・l⁻¹については約1週間の遅滞期間後酸素消費を示したが，300mg・l⁻¹以上の濃度では顕著な酸素消費が起こらなかった。ピリジンでは1,000～4,000mg・l⁻¹のサンプルは約2日目頃から酸素消費を示し始めるが，その濃度が高くなるに従って速度は遅くなる傾向にあった。α-ピコリンの場合，50～250mg・l⁻¹のサンプルはすべて測定開始直後から酸素消費が始まったが，150mg・l⁻¹以上の濃度ではその速度は非常に遅かった。キノリンの場合，400mg・l⁻¹までは比較的速やかな酸素消費を示したが，600mg・l⁻¹以上の濃度ではまったく酸素消費が起こらなかった。ピロールの場合，濃度が高くなるに従い酸素消費速度は遅くなり，3,000mg・l⁻¹以上では酸素消費がほとんど起こらなかった。

このようにアニリン，ピリジンおよびピロールではかなり高濃度まで分解が可能であった。しかし，アニリンとピリジンのモノメチル置換体であるo-トルイジンとα-ピコリンでは低濃度でも阻害された。またピリジンとピロールは分解限界濃度は高いが，対数増殖期の酸素消費速度はフェノール，クレゾールおよびアニリンなどに比べて遅かった。なお有機窒素化合物では，酸素消費が顕著だった測定溶液はいずれもpHが上昇しており(pH7.0～8.5)，またアンモニア濃度が増加していた。しかし，硝酸イオンは痕跡しか検出されず，硝化反応は起こってないことがわかった。

3.3 植種濃度を変化させた場合の微生物分解性

Fig. 4 にはp-クレゾールを例にとり，植種濃度を変化させた場合の微生物分解性を示した。植種濃度100mg・l⁻¹の場合では前述の結果と同様に1,000mg・l⁻¹が微生物分解の限界濃度であるが，植種濃度が1,000mg・l⁻¹になると，その分解限界濃度は1,200mg・l⁻¹になり少し高い値となった。また，p-クレゾール濃度が同じ1,000mg・l⁻¹でも植種濃度が高くなることにより遅滞期間が著しく短縮された。分解限界濃度の上昇および遅滞期間の短縮はともに，高濃度p-クレゾールに耐性のある微生物数が植種量とともに増加することが一因と考えられるが，結論に至るためには他の角度からの検討が必要である。

3.4 2種類の化合物を混合させた場合の微生物分解性

o-とp-クレゾールを混合させた場合の実験結果をFig. 5に示す。前述の通り，o-およびp-クレゾールの単独化合物における分解可能な濃度はそれぞれ900および1,000mg・l⁻¹である。しかし，両化合物を混合させた場合には400+400mg・l⁻¹までは速やかな酸素消費を示したが，600+600mg・l⁻¹では遅滞期間が10日間もあり，その上，消費した酸素量はいずれかの単

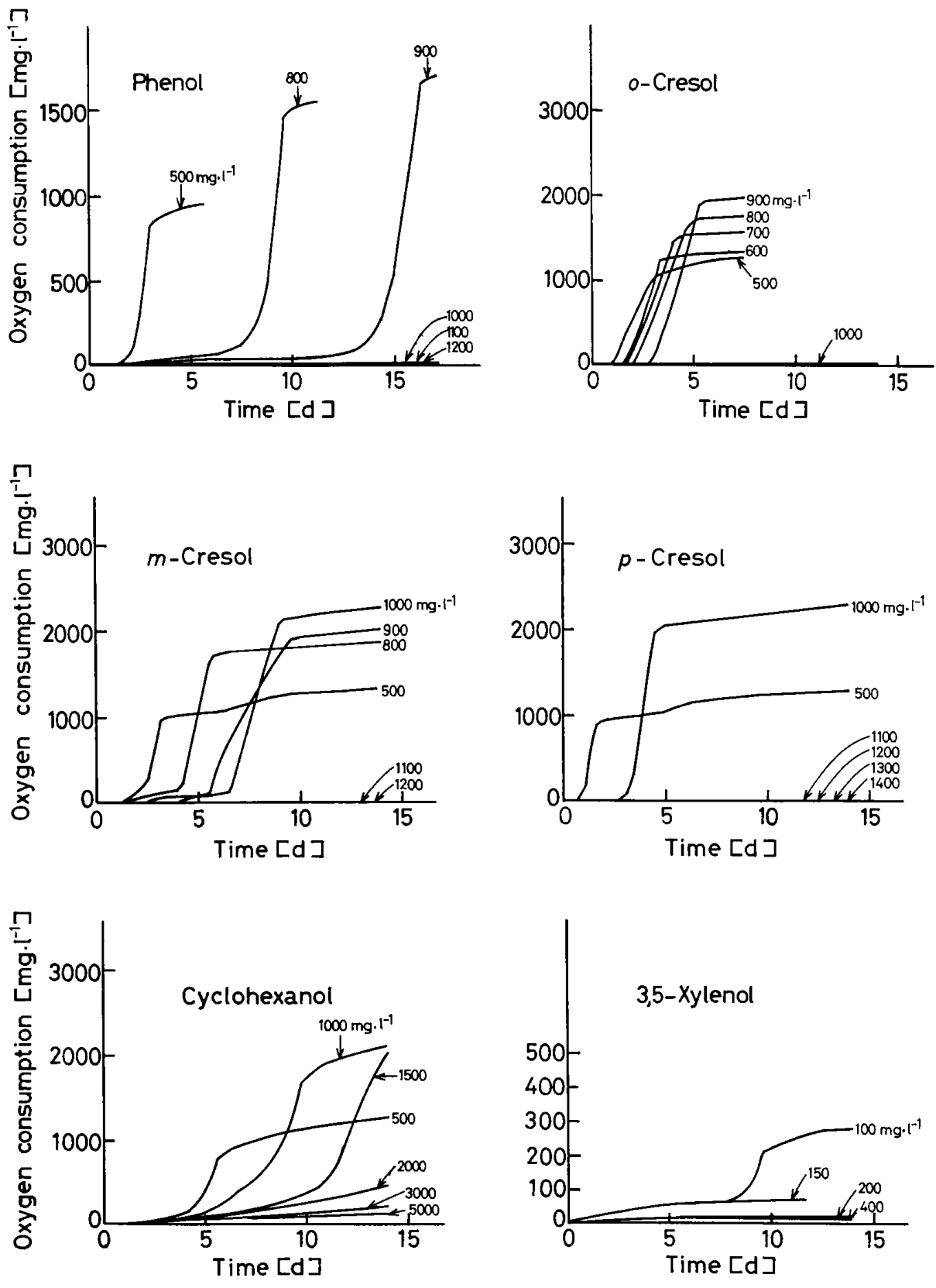


Fig. 2 Biodegradability of phenols.

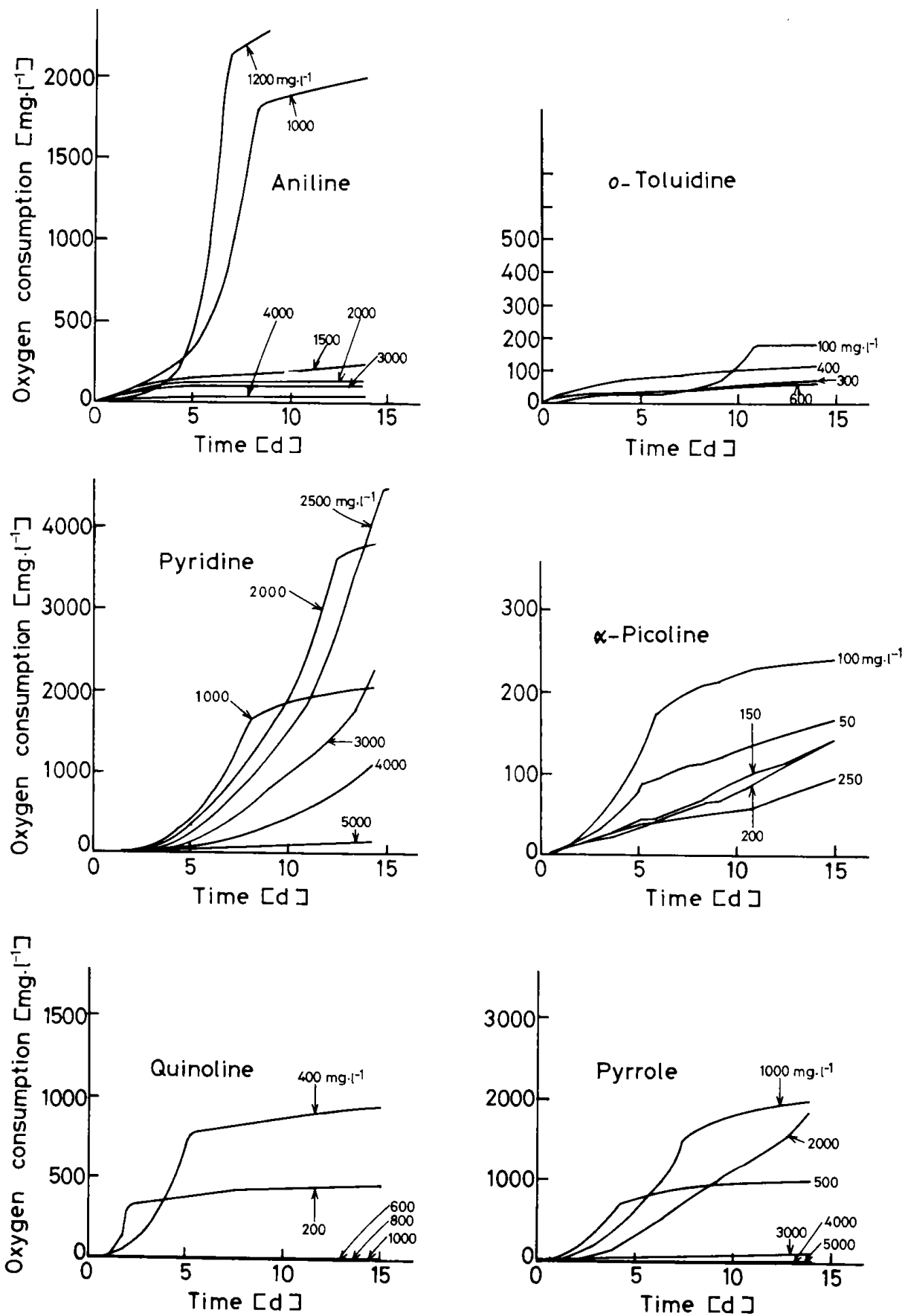


Fig. 3 Biodegradability of organonitrogen compounds.

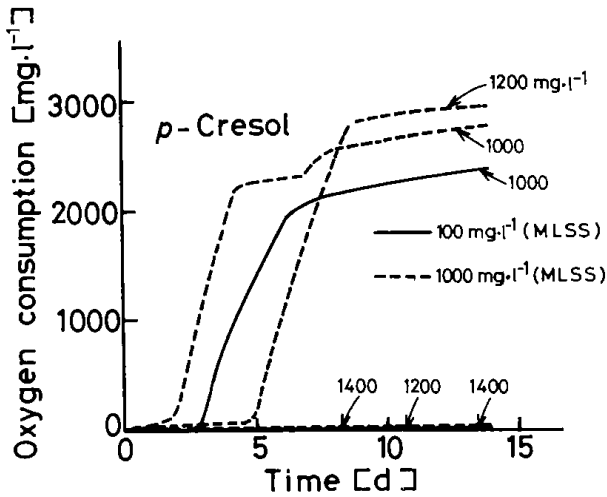


Fig. 4 Effect of inoculum concentration.

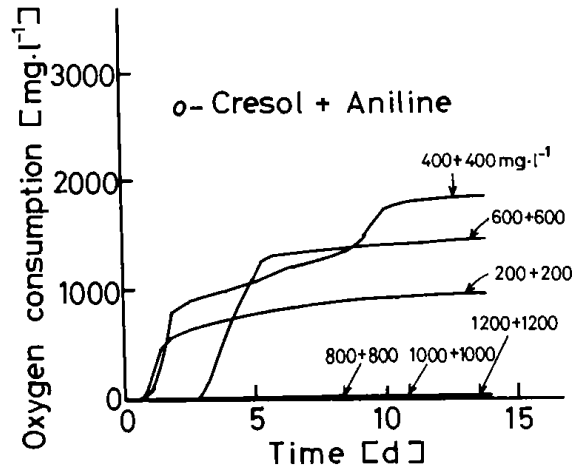


Fig. 6 Biodegradability of the mixture of *o*-cresol and aniline.

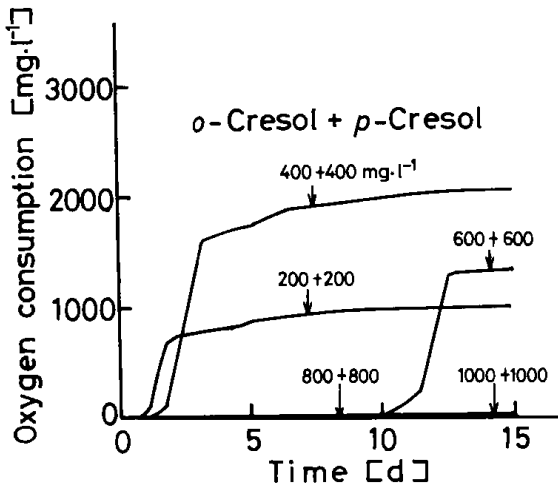


Fig. 5 Biodegradability of the mixture of *o*- and *p*-cresol.

独化合物 $600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に相当する値であった。測定終了後にこの溶液中の成分組成をガスクロマトグラフによって分析した結果、*p*-クレゾールは検出されず、*o*-クレゾールはほぼ初期の値と変わらない濃度が検出された。 $800+800\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上のサンプルでは酸素消費がまったく起こらなかった。

o-クレゾールとアニリンを混合させた場合の実験結果を Fig. 6 に示す。前述の通り、単独化合物における分解可能な濃度はそれぞれ 900 および $1,200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。しかし、両化合物を混合すると $400+400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ までは測定開始後、速やかに酸素消費を示すが $600+600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ では測定終了時まで消費した酸素量はいずれかの単独化合物 $600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に相当する量であった。分析の結果、*o*-クレゾールは検出されずアニリンはほぼ初期の値と変わらない濃度が検出された。これらの結果から、Fig. 6 の $400+400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の酸素消費曲線は次のように考えることができる。すなわち、1 回目の肩が表われているのは*o*-クレゾールを完全

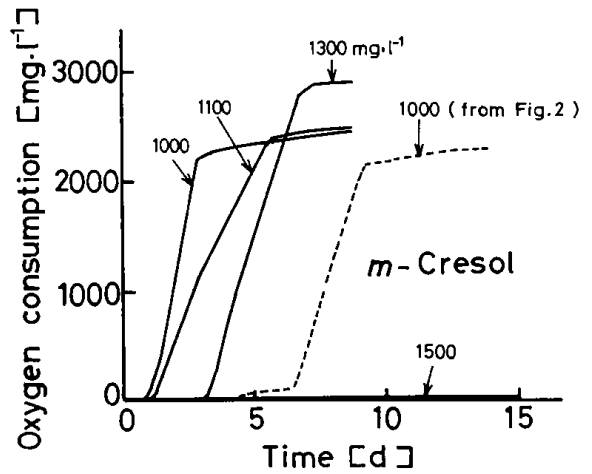


Fig. 7 Effect of acclimation.

に分解した時点であり、その後10日目頃に表われている2回目の肩は、アニリンを完全に分解した時点と推察することができる。 $200+200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合では、その濃度が低いために両化合物ほとんど同時に分解が進行し、前述のような極端な2回目の肩は表われなかったと考えられる。いずれにしても2種類の化合物を混合した場合は、それぞれ単独化合物の分解限界濃度よりも低い濃度で阻害効果が表われ、共存化合物による影響が認められた。

3.5 種汚泥の単一成分による馴養効果

Fig. 7 は *m*-クレゾール単一成分で、馴養を重ねた種汚泥を用いた場合の結果を示す。合成排水で3年間馴養した汚泥を用いた試験では Fig. 2 に示したようにこの化合物の微生物分解可能な限界濃度は $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。この試験終了時における溶液中の汚泥を回収して新たに種汚泥($100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)として使用した結果、 $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ においては遅滞期間が大幅に短縮され、 $1,300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ においても分解可能になった。これらの結果から、一度高濃度で培養されることにより、

微生物の阻害作用に対する耐性がある程度強まった結果このような現象が起こるものと考えられる。また、 $1,300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で生育した汚泥を前述と同様に新たに種汚泥とした実験も行ったが、 $1,300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を越える濃度 ($1,500$ および $1,700\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) では約2週間の測定期間中には顕著な酸素消費が起こらなかった。

3.6 微生物分解限界濃度のまとめおよび文献値との比較

Table 3 に、本研究で対象とした12種類の化合物について得られた微生物分解限界濃度をまとめて示した。さらにこれらの化合物の微生物分解性に関する既往の研究で用いられた化合物濃度も示した。この中で、フェノール^{17),18)}、*o*-¹⁹⁾、*m*-²⁰⁾および*p*-クレゾール²⁰⁾の研究では、微生物分解性の濃度依存性を調べているので分解限界濃度を示していると言えるが、他の文献値は必ずしも分解限界濃度を示しているとは言えない。シクロヘキサノール¹²⁾、アニリン¹²⁾および*o*-トルイジン²¹⁾についての値は単に微生物分解の可能性を試験するのに用いられた濃度であり、またピリジン^{22),23),24)}および α -ピコリン²⁵⁾についての値はそれらの分解菌の探索と分解機構の検討に用いられた濃度である。

3.7 酸素消費量による微生物分解度の評価

微生物分解度の指標として各化合物を完全に酸化す

るために必要な酸素量、すなわち理論的酸素要求量 (Th.O.D.) に対する実際の酸素消費量の比を求めたものを Table 4 に示した。実際に消費した酸素量の値 (B.O.D.) は各化合物について肩が表われているサンプルの中で最大濃度のものの値を用い、肩の部分の値からこの時点までの経過時間に相当する内生呼吸量の値を差し引いた値とした。また、Th.O.D.は通常完全酸化すなわち化合物のCはCO₂、HはH₂OおよびNは

Table 3 Limit concentration for biodegradability
* values are not necessarily the limit concentrations

Compound	This work (mg·l ⁻¹)	Literature values (mg·l ⁻¹)
Phenol	900	1,000 ¹⁷⁾ , 2,000 ¹⁸⁾
<i>o</i> -Cresol	900	668 ¹⁹⁾
<i>m</i> -Cresol	1,000	500 ²⁰⁾
<i>p</i> -Cresol	1,000	500 ²⁰⁾
Cyclohexanol	2,000	200 as COD ¹²⁾ *
3,5-Xylenol	100	—
Aniline	1,200	200 as COD ¹²⁾ *
<i>o</i> -Toluidine	100	26 ²¹⁾ *
Pyridine	4,000	1,200 ²²⁾ *, 790 ²³⁾ *, 1500 ²⁴⁾ *
α -Picoline	250	2,000 ²⁵⁾ *
Quinoline	400	—
Pyrrole	2,000	—

Table 4 Observed biochemical oxygen demand of organic compounds. Values in () are calculated from the oxygen consumption including endogenous respiration

Substrate	Th.O.D.	Th.O.D.	B.O.D.	B.O.D./Th.O.D.	B.O.D./Th.O.D.
	(mg/mg) N → NO ₃	(mg/mg) N → NH ₃		(%) N → NO ₃	(%) N → NH ₃
Phenol	2.38	—	1.70 (1.83)	71.4 (76.9)	—
<i>o</i> -Cresol	2.52	—	2.02 (2.11)	80.2 (83.7)	—
<i>m</i> -Cresol	2.52	—	2.00 (2.10)	79.4 (83.3)	—
<i>p</i> -Cresol	2.52	—	1.89 (1.96)	75.0 (77.8)	—
3,5-Xylenol	2.62	—	1.10 (2.10)	42.0 (80.2)	—
Cyclohexanol	2.72	—	1.60 (1.70)	58.8 (62.5)	—
Aniline	3.18	2.41	1.70 (1.78)	53.5 (56.0)	70.5 (73.9)
<i>o</i> -Toluidine	3.21	2.54	0.70 (1.75)	21.8 (54.5)	27.6 (68.9)
Pyridine	3.14	2.23	1.74 (1.78)	55.4 (56.7)	78.0 (79.8)
α -Picoline	3.18	2.41	0.95 (1.75)	29.9 (55.0)	39.4 (72.6)
Quinoline	3.04	2.48	1.68 (1.88)	55.3 (61.8)	67.7 (75.8)
Pyrrole	3.22	2.15	1.41 (1.50)	43.6 (46.6)	65.6 (69.8)

NO₃になるために必要な酸素量であるが、有機窒素化合物については、3.2で述べたようにN成分はNH₃で反応が止まっているので、NがNH₃になるとして求めた必要酸素量の値も併記した。

フェノール類に属する化合物は3,5-キシレノールを除き酸化率が70~80%の間に集中していた。有機窒素化合物については、N→NO₃で求めた値ではアニリン、ピリジンおよびキノリンは酸化率が55%近辺に集中しており、フェノール類と比較するとこれらの酸化率は低い値となった。しかし、N→NH₃で求めた値ではこれらの酸化率は67~78%の間に集中しており、フェノール類に近い値を示した。3,5-キシレノール、*o*-トルイジンおよび α -ピコリンが特に酸化率が低い値となっているのは、これらの化合物の微生物分解限界濃度が低いために肩の部分までの酸素消費量も少なく、その時点までの内生呼吸量を差し引く影響が大きくなるためである。Table 4では2.2に述べた理由を考え合わせ、内生呼吸量を差し引かない値に基いた計算値を併記した。これによると、3,5-キシレノール、*o*-トルイジンおよび α -ピコリンも他の化合物とほぼ同じ酸化率を示した。

4. 結 論

石炭液化排水に含まれる主要な有機化合物の微生物分解性を合成排水で馴養した活性汚泥を用いて検討した。その結果以下の知見を得た。

- 1) 各化合物の微生物分解が可能な限界濃度を測定した。限界濃度は化合物によって大幅に異なり、*o*-トルイジンおよび3,5-キシレノールの100mg・l⁻¹からピリジンの4,000mg・l⁻¹までの範囲にあった。
- 2) 微生物濃度による微生物分解限界濃度の差異が認められた。
- 3) 複数の化合物を混合することにより、それぞれ単独化合物の分解限界濃度よりも低い濃度で阻害効果が表われ、共存化合物による影響が認められた。
- 4) 微生物を高濃度の活性阻害化合物で馴養することにより、ある程度高い耐性力が得られることがわかった。

今後の課題として阻害のメカニズムなどを検討し、馴養の効果、共存化合物の影響などの知見を深めることが必要と思われる。

(原稿受理 昭和61年6月20日)

引用文献

- 1) 上田成, 三木康朗 (1985) NEDOにおける石炭液化の技術開発, 化学と工業, 38, No.1, 29-31.
- 2) Baltisberger, R.J. and Batak, D.E. (1979) Lignite

liquefaction wastewater suitability for reuse and clean up for discharge into the environment. *PB Report*, PB81-189813.

- 3) Luthy, R.G., Stamoudis, V.C., Campbell, J.R. and Harrison, W. (1983) Removal of organic contaminants from coal conversion process condensates. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 55, 2, 196-207.
- 4) Juntgen, H. and Klein, J. (1976) Purification of wastewater from cooking and coal gasification plants using activated carbon. *Energy Sources*, 2, 311-330.
- 5) Neufeld, R.D. and Spinola, A.A. (1978) Ozonation of coal gasification plant wastewater. *Environmental Science & Technology*, 12, 470-472.
- 6) Hung, Y-T (1982) Evaluation of lignite liquefaction wastewater treatment by activated sludge process. *Wastewater Treatment and Utilization*, 193-205.
- 7) Luthy, R.G. and Tallon, J.T. (1980) Biological treatment of a coal gasification process wastewater. *Water Research*, 14, 1269-1282.
- 8) 石崎紘三, 松山英俊, 吉田忠, 前河涌典 (1986) 石炭液化生成水の特性と微生物処理, 燃料協会誌, 65, No.1, 44-52.
- 9) 左合正雄, 山口博子 (1965) 工場排水に含まれる有機薬品の生物酸化の可能性, 下水道協会誌, 2, No.11, 20-33.
- 10) 井上善介 (1972) 各種有機化合物の化学構造と生物分解性, 用水と廃水, 14, 142-166.
- 11) 野知啓子 (1984) 化学物質の分解に伴う酸素消費量(2), 用水と廃水, 26, 751-757.
- 12) Pitter, P. (1976) Determination of biological degradability of organic substances. *Water Research*, 10, 231-235.
- 13) Tabak, H., Quave, S.A., Mashni, C.I. and Barth, E.F. (1981) Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *Journal of Water Control Federation*, 53, 10, 1503-1518.
- 14) 米沢義堯, 漆川芳國, 益永茂樹, 山口文男, 平井正直 (1984) 有機化合物の活性汚泥による生分解性モデルの検討, 公害資源研究所彙報, 14 (1), 35-44.
- 15) 漆川芳國, 米沢義堯, 益永茂樹, 松井安俊, 益永秀樹, 山岸昂夫 (1984) アニリン, フェノールおよびメタ-クレゾール馴化活性汚泥による生分解過程におけるフェノール類の吸収スペクトル変化, 公害資源研究所彙報, 14 (1), 45-64.

- 16) 柳田友道 (1981) 微生物科学 第2巻, 405-423, 学会出版センター, 東京.
- 17) Takahashi, S., Itoh, M., Tsubaki, K. and Kaneko, Y. (1981) Taxonomical identification of phenol - and *o*-cresol-assimilating fungus *Aureobasidium pullulans* and its growth characteristics in phenol medium with methanol or formaldehyde. *Agricultural and Biological Chemistry*, **45**, 8, 1809-1815.
- 18) 長谷川伸作, 鈴木基之 (1983) *Acinetobacter calcoaceticus* SH-1 によるフェノールの資化について, 北海道衛研所報, 第33集, 39-44.
- 19) Itoh, M., Takahashi, S., Iritani, M. and Kaneko, Y. (1980) Degradation of three isomers of cresol and monohydroxybenzoate by Eumycetes. *Agricultural and Biological Chemistry*, **44**, 5, 1037-1042.
- 20) 伊藤昌雄, 川口正展, 藤川昇 (1979) *Tricosporon cutaneum* によるクレゾールの代謝, 醸酵工学会誌, **57**, 429-435.
- 21) Brown, D. and Laboureur, P. (1983) The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere*, **12**, 405-414.
- 22) Houghton, C. and Cain, R.B. (1972) Microbial metabolism of the pyridine ring. Formation of pyridinediols as intermediates in the degradation of pyridine compounds by microorganisms. *Biochemical Journal*, **130**, 879-893.
- 23) Stafford, D.A. and Calley, A.G. (1970) Properties of a pyridine degrading organism. *Journal of General Microbiology*, **63**, XIV.
- 24) Shukla, O.P. (1973) Microbial decomposition of pyridine. *Indian Journal of Experimental Biology*, **11**, 463-465.
- 25) Shukla, O.P. (1974) Microbial decomposition of α -picoline. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*, **11**, 192-200.

* 水質汚濁研究 第9巻第10号 (1986) より転載

泥炭からのエネルギー回収技術

細 田 英 雄

1. はじめに

現在、石油の価格は低位に推移しているが、石油資源は有限であり、代替エネルギーの技術開発の必要性は変わっていない。こういう背景の中で本研究は、北海道に多量に賦存する未利用の泥炭資源を有効利用することにより、エネルギー源を確保しようとするものである。

泥炭を燃料とする場合、採掘時の水分が約90%含まれているため、このままでは燃料としての価

値は少ない。そこで本報では泥炭の水分を50%以下に脱水後、使用済み動植物廃油*を吸着させた油混合泥炭燃料 (Peat Oil Mixture, POM) を製造した。この燃料を燃焼した場合の燃焼特性、また、ガス化特性および得られた低カロリーガス燃料とするカスエンジン発電機の運転状況について報告する。

2. 試料および実験装置

本実験に用いた試料は石狩地方産の泥炭であ

Table 1 Analyses of samples

	Peat	POM20	POM25
Proximate analysis [wt%]			
Moisture	38.9	31.4	25.1
Volatile matter	35.4	46.9	54.9
Fixed carbon	12.4	9.6	8.1
Ash	13.3	12.1	11.9
Ultimate analysis [wt%, daf]			
C	54.9	61.1	62.1
H	5.1	8.2	7.1
N	1.4	1.0	0.9
O	38.3	29.4	29.6
S	0.3	0.3	0.3
Heating value [kcal/kg]	3,100	4,500	5,100

る。採掘した泥炭をスクリーンプレスと水蒸気加熱を組合せて脱水し、この試料を6 mm以下に粉碎後、動植物廃油をそれぞれ20% (POM20)、25% (POM25) 混合・吸着させた。分析結果を Table 1 に示す。また、POM20 および流動化粒子として充填した珪砂 (5号) の粒径分布を Fig. 1 に示す。

* 動植物廃油は、主としてホテル、学校などから回収されたテンブラ廃油を再生したものである。現在、札幌市内の回収業者は2社あり、各社とも100ton/月程度再生している。この再生油の大部分は、石鹼などの原料とされているが、現在の円高などによって、東南アジアからの安い植物油や合成洗剤の伸びにおさされている。そのため回収業者は、処理に苦慮している。

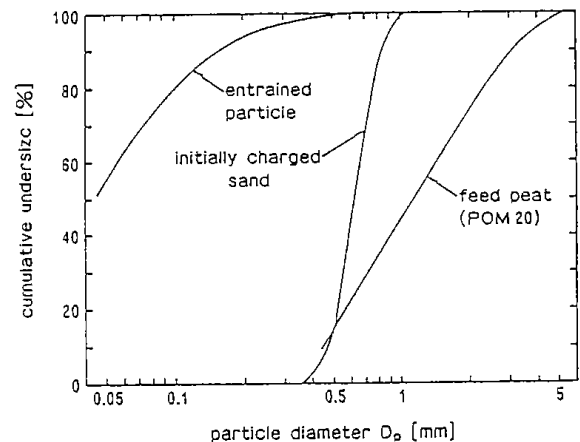


Fig. 1 Size distributions of peat, sand and entrained particles

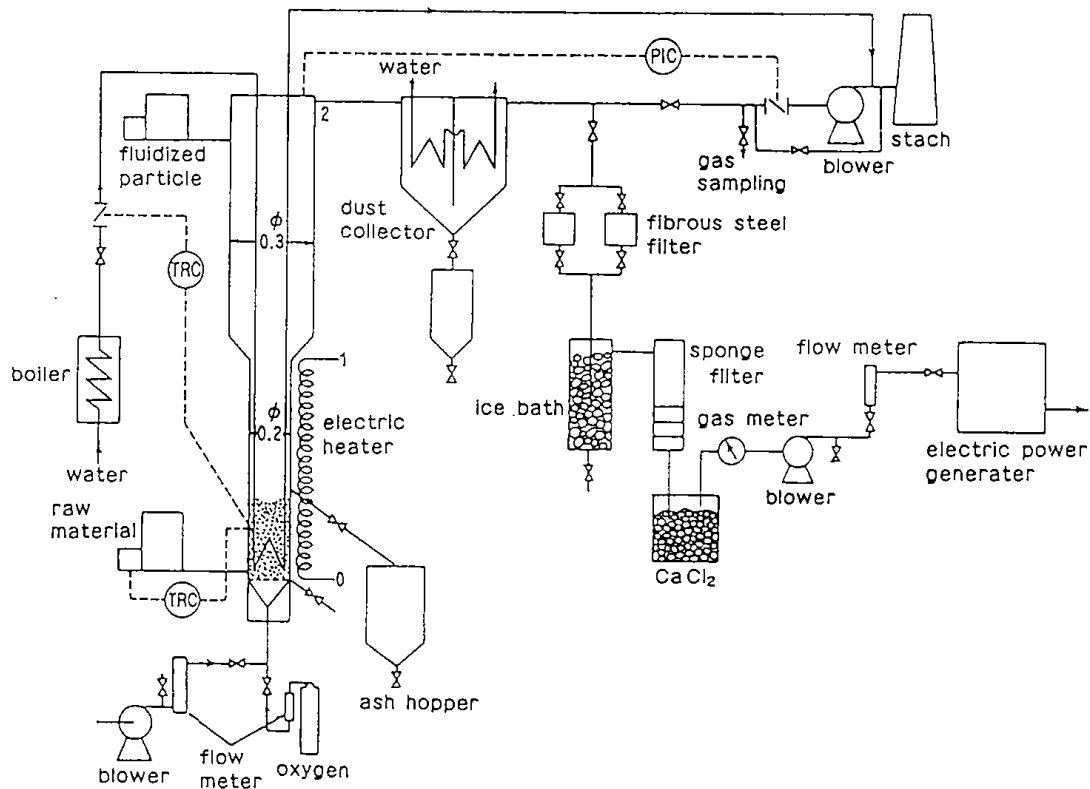


Fig. 2 Flow sheet of experimental apparatus

試料および硅砂の50%径は、それぞれ約1.6, 0.4 mmである。

流動層燃焼およびガス化装置の概略を Fig. 2 に示す。流動層本体はステンレススチール(SUS)製で、流動層部の内径は0.2m, フリーボード部は0.3m, ガス分散器から排気口までの高さは2.0mである。分散器は2 mmの穴をあけ、開孔比は約1.0%である。分散器から約1.0mまでの高さの炉外壁には、スタートアップ用の電熱ヒータを巻き、さらに、炉外壁全体を厚さ50mmの保温材で覆った。試料は分散器から0.1mの位置に取り付けた二軸スクリーフイダーで、また、流動化ガスは分散器下部から供給した。

燃焼実験での層内の温度制御は、層内部に設置した熱交換器への水蒸気の送り量の調節によって行った。熱交換器は内径10mmのSUS管をコイル状に巻いて、流動層上部を通して層内部に埋設した。水蒸気発生器には簡易式ボイラーを用いた。燃焼排ガスは、集塵箱で熱の回収と飛散ダストを分離・捕集したのち系外に排出した。一方、ガス化実験での温度制御は試料の供給量で行い、ガス

化剤としては空気のみと、POM20の試料については空気と酸素を用いた。なお、ガス化炉内では試料の部分酸化反応の促進を図る目的で、空気量を燃焼における理論空気量よりも少ない範囲で行った。生成ガスは集塵箱で粗粒子を除去し、ファイバースチールフィルターを通して冷却器でガスを冷却後、再度スポンジフィルターでタール分、微粒子を除去した。さらにガス中の湿分をCaCl₂で除去したのち、ガス流量計、誘引ブローワーを通してガスエンジン発電機に供給した。

ガスエンジン発電機の概略を Fig. 3 に示す。ガスエンジン発電機は自動車用のガソリンエンジンを、低カロリーのガスに適應するように吸気機構などを改造したものである。ガスエンジンは空冷4サイクル、定格出力6.5PS、総排気量412ccである。

実験操作はあらかじめ流動層内に所定量の流動化粒子を充填し、電熱ヒーターで層内で500~600℃に昇温させる。次に流動化ガスを流して流動化状態に保ったのち、試料の供給を開始する。試料が着火すると層温度が急速に上昇するの

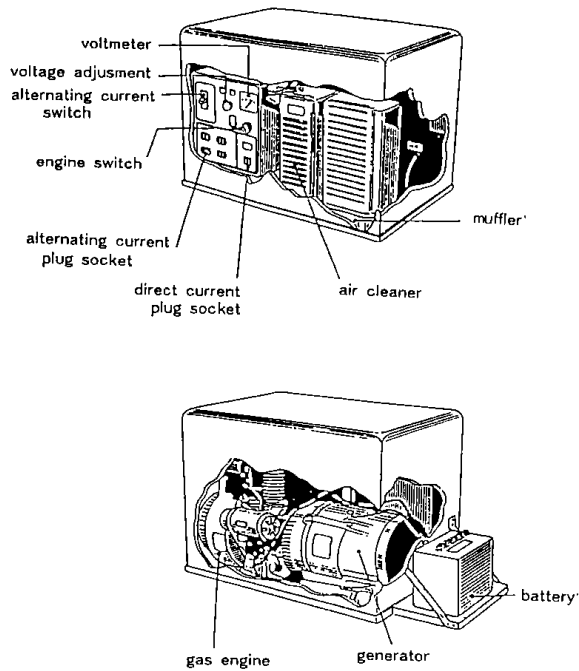


Fig. 3 Schema of gas engine - type generator

で、ヒータの電源を切り層温度の調節を行う。流動層およびその周辺の温度、試料供給量などの諸量を、定常運転から2分間隔でコンピュータにデータを取り込みデータの演算、管理を行った。また、灰粒子のサンプリングおよびガス分析は間欠的に行った。

3. 実験結果と考察

3-1 燃焼実験

本実験ではPOM20の試料を用いた。層温度800℃、ガス流速約1.0m/sにおける層内高さ方向の炉内温度分布をFig. 4に示す。層内の温度制御は、分散器から0.1mの位置で行った。温度分布からみて燃焼は安定した状態にあり、分散器から1.5mの高さまでに燃焼がほぼ終了しているものと考えられる。フリーボード部で流動層内と同一の温度が示されているのは、層内の余剰酸素と泥炭に吸着した廃油の部分燃焼によるためである。

燃焼効率と残余酸素濃度の関係をFig. 5に示す。図中には、内径0.108mφの装置を用いて泥炭のみの燃焼試験を行った結果²⁾を比較のために示した。いずれも、残余酸素濃度が増加すると燃焼効率は向上する。残余酸素濃度2%における燃焼効率は内径0.108mφで85%、本実験の場合は98%に達した。なお、本実験における集塵箱からの飛

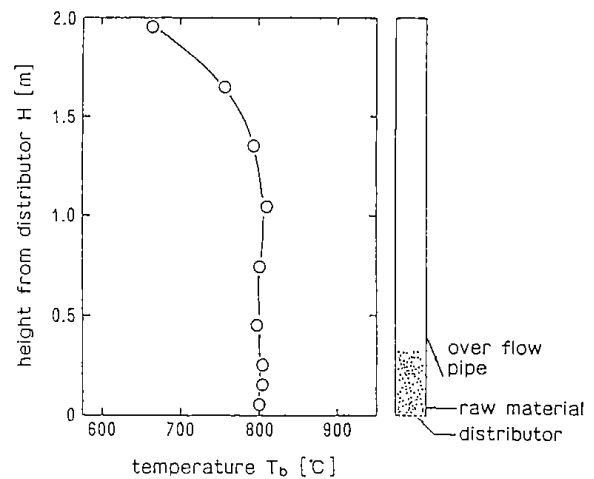


Fig. 4 Typical temperature distribution along the combustor

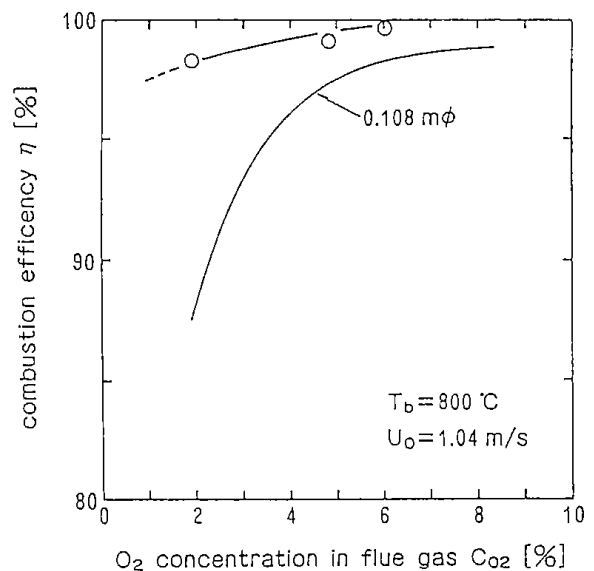


Fig. 5 Combustion efficiency

び出し灰の量は、試料供給量に対して2~4%であり、その発熱量は1,000kcal/kg以下であった。一方、内径0.108mφの装置では4~7%で、発熱量は1,000~2,000kcal/kgであった。これは本装置が比較的大きいことから放熱による熱損失が少なく、また、泥炭に廃油を含浸させてあるため、流動層部およびフリーボード部の燃焼が盛んになり、燃焼効率が向上したものと考えられる。

燃焼排ガス中のNO_x、SO₂の濃度は、0.108mφの装置による実験において残余酸素濃度5%でそれぞれ180ppm、20ppmであった。本実験ではNO_x、SO₂は測定しなかったが、実験試料に含まれ

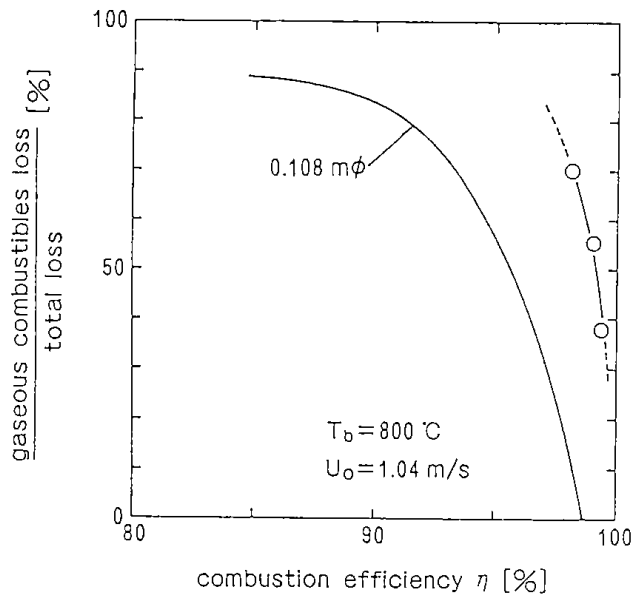


Fig. 6 Effect of the gaseous combustibles loss on the combustion efficiency

るN分, S分がほぼ同じ値であり, また燃焼温度が800℃以下の場合発生する。NO_xは大部分がFuel NO_xのため^{3,4)}, それらの濃度は0.108mφの場合と大きな違いはないものと考えられる。

全未燃損失に占める未燃ガスによる損失の割合と燃焼効率との関係を Fig. 6 に示す。燃焼効率が向上するにしたがって未燃ガスによる損失の割合は, 急激な減少を示した。0.108mφの装置の結果と比べると, 未燃ガスによる損失の割合が大きい。これは本実験の場合, Fig. 4からも明らかのように, フリーボードの出口温度は約700℃と高く, 未燃カーボンの燃焼がフリーボード部においてより盛んなためと考えられる。なお, 本実験における主な未燃ガス成分はCO, CH₄, H₂であった。

0.108mφの装置の泥炭灰の分析結果を Table 2 に示す。分析には, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)を用いた。泥炭灰の主成分はSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaOであり, とくにSiO₂, Al₂O₃で全体の50%以上を占めている。この泥炭灰は国内の一般的な石炭灰⁵⁾に比較しSiO₂, Al₂O₃は少なく, Fe₂O₃, MgO, CaOなどが若干多い。

3.2 ガス化実験

本実験に用いた試料は約40%の水分を含有する泥炭, および泥炭に動植物廃油を混合したPOM20, POM25である。ガス化剤としては, 空

Table 2 Analyeie of ash

SiO ₂	[%]	40.2
Al ₂ O ₃	[%]	13.4
Fe ₂ O ₃	[%]	10.7
MgO	[%]	9.1
CaO	[%]	9.8
K ₂ O	[%]	1.5
Na ₂ O	[%]	2.2
TiO	[%]	0.6
Mn	[ppm]	970
Cu	[ppm]	158
Zn	[ppm]	119
V	[ppm]	139
Cd	[ppm]	—
Cr	[ppm]	475
Ni	[ppm]	492

気または一部酸素を使用し, ガス流速は0.466m/sで実験を行った。

層温度700~800℃における泥炭の処理量は, 流動化ガスに空気を用いた場合8~16kg/hであり, 空気に酸素を付加した場合には11~20kg/hに増加した。これは酸素を付加することによって部分燃焼反応がより速く進行するので処理量が増加したものである。

集塵箱で捕集した飛び出し量は, 試料供給量の3~10%で, このときの粒子径は0.5mm以下であった。これはガス化反応中に粒子の摩耗などによって粉化したものである。また, 捕集した粒子の発熱量は2,000~4,800kcal/kgあることから, 今後, この処理方法について検討する必要がある。試料粒子の層内滞留時間は3~6minであった。

生成ガス発生量は15~20Nm³/hであった。生成ガスに同伴されるタール分, オイル分は飯田ら⁶⁾によれば長時間実験において, タール分が管内を閉塞すると報告されているが本実験の場合, 実験時間が短いこともあって炉壁, 管壁などへの付着はみられなかった。

可燃性ガス濃度は, H₂ 5~8, CO 5~6%, CH₄, C₂H₂ 2~3%, C₂H₆, C₃H₆ 1%以下であった。本実験では, 主にガス化剤として空気を使用しているためN₂分が多く, 可燃性ガスの生成量が相対的に少なくなっている。

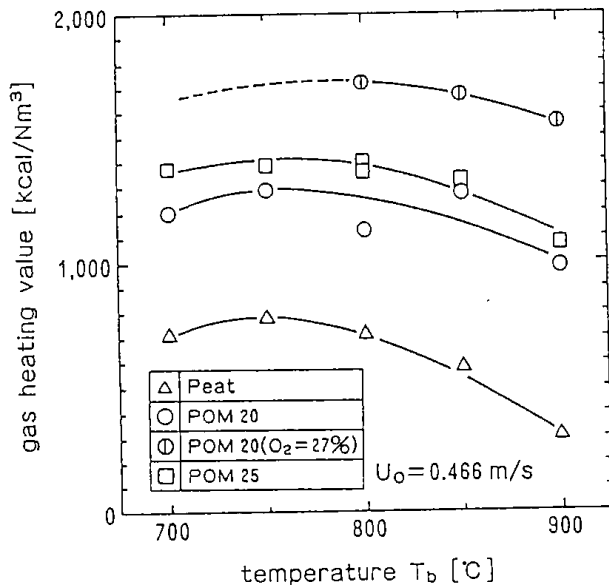


Fig. 7 Temperature dependence of heating value of produced gas

生成ガス発熱量と層温度との関係を Fig. 7 に示す。生成ガス発熱量は、泥炭のみに比べ廃油が多いほど、また、ガス化剤に酸素を付加した方が高くなる。各試料とも750°C近傍にピークがある。試料 POM20, POM25 におけるガス発熱量は1,000~1,400kcal/Nm³であり、これは内径0.108 mφの結果⁷⁾とほぼ同じ値である。本実験の場合、試料の一部を燃焼し、その燃焼熱でガス化しており、燃焼時に生成される H₂O, CO₂ および空気中の N₂ が生成ガス中に含まれるため、低い発熱量のガスとなった。また、これらガスの熱量は、泥炭および泥炭に付着した油分の熱分解が大きな要因と考えられる。

ガス化成績を評価するために以下の諸効率を定義した⁸⁾。

炭素効率 C_c (Carbon conversion)

$$C_c = 100 \left(\frac{12}{22.4} \right) (\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{L.H}) \text{Qg} / (\text{F.C} \cdot \text{Fo})$$

炭素ガス化率 C_g (Carbon gasified)

$$C_g = 100 \left(\frac{12}{22.4} \right) (\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{L.H}) \text{Qg} / (\text{F.C} \cdot \text{Fo})$$

冷ガス効率 H_c (Cold gasification efficiency)

$$H_c = 100 (\text{Qg} \cdot \text{Hv}) / (\text{Fo} \cdot \text{Hh})$$

なお、

Qg ; ガス生成量 [Nm³/h]

Fo ; 試料の供給量 [kg/h]

Hv ; 生成ガス発熱量 [kcal/Nm³]

Hh ; 試料の発熱量 [kcal/kg]

F.C ; 固定炭素 [-]

L.H ; 軽質炭化水素 [-] (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ など)

炭素効率と層温度との関係を Fig. 8 に示す。層温度の上昇とともに炭素効率が若干上昇する傾向にある。泥炭のみに比べ廃油を含んだ方が高く、試料 POM20, POM25 における炭素効率は20~25

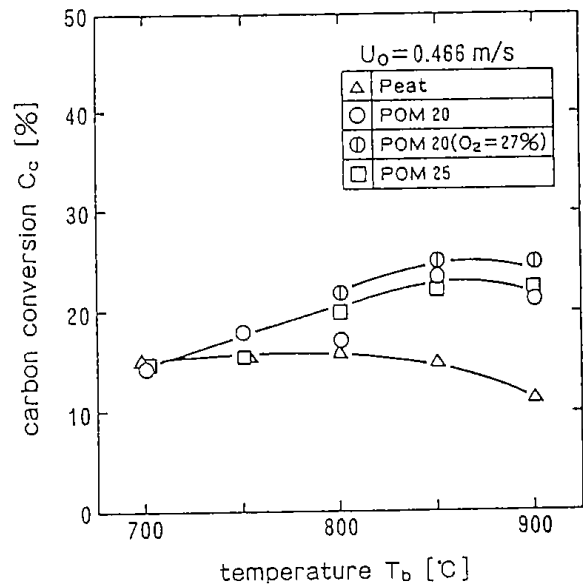


Fig. 8 Temperature dependence of carbon conversion

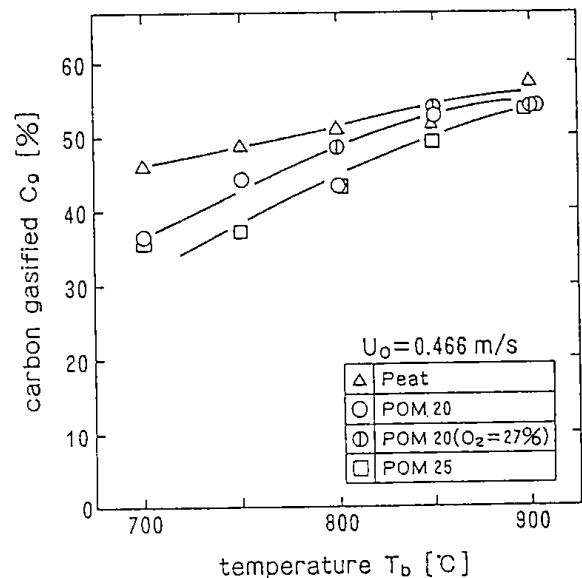


Fig. 9 Temperature dependence of carbon gasified

%である。

炭素ガス化率と層温度との関係を Fig. 9 に示す。炭素ガス化率は層温度が高くなるほど、また、廃油を混合した泥炭に比較して泥炭のみの方が向上している。これは泥炭のみの場合、生成ガス発熱量および炭素効率が廃油泥炭に比べ小さいことから、同一条件で反応温度を維持するには、部分燃焼より燃焼反応がより大きく進行した結果である。炭素ガス化率は40~55%と比較的小さいが、本実験の場合、層内滞留時間が3~6 min と短く、また、泥炭は繊維質で密度が小さいために粉化しやすく、十分に反応しないまま系外に排出されることから、炭素ガス化率は低下したことが考えられる。粒子滞留時間の炭素ガス率へ与える影響については石炭によるガス化の結果⁹⁾からも明らかにされている。

冷ガス効率は原料の発熱量がガスの発熱量に転換した割合である。冷ガス効率と層温度の関係を Fig.10に示す。冷ガス効率は、泥炭のみに比べ廃油の含まれている方が、また、酸素を付加している

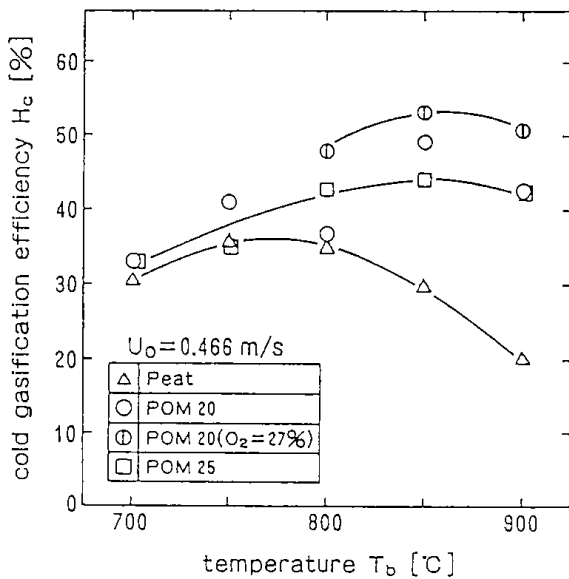


Fig. 10 Temperature dependence of cold gasification efficiency

方が高い。冷ガス効率はPOM20, POM25で40~45%と低い値を示した。層内温度が900°Cに近づくにつれて冷ガス効率が低下するのは、Fig. 7で示した生成ガスの発熱量が減少することに対応している。

各効率を改善するには、層内の粒子ホールドア

ップ、すなわち粒子の滞留時間を長くすることが必要である。

3.3 ガス化発電

試料POM20を用い、層温度750°Cでガス化してガスエンジン発電機を起動・運動する実験を行った。生成ガス発熱量は1,000~1,400kcal/Nm³である。補助燃料なしでガスエンジンの起動が可能であった。負荷変動時の発電機の回転数(□印)、周波数(△印)の変化を Fig.11に示す。負荷とし

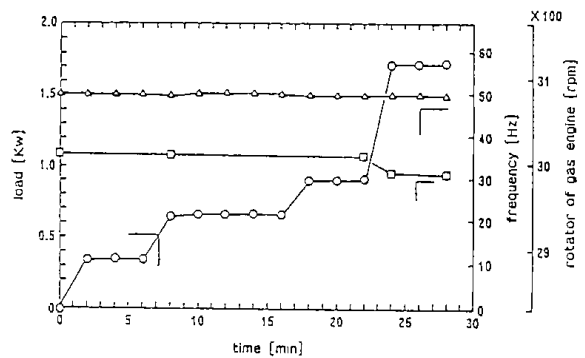


Fig. 11 Performance of the gas engine under various loads

ては投光器、電気ストーブおよび電気掃除機を用いた。無負荷における発電機の回転数は3,010rpmであるが、負荷を1.8kwにすると2,990rpmと幾分低下した。一方、周波数はほぼ一定で50Hzを維持した。このように負荷変動に対しても安定した連続運転が可能であった。本発電機の発電効率は約20%であった。

4. まとめ

泥炭を燃料とする場合、採掘時の水分が約90%含まれているため、これを50%以下に脱水後、廃油を混合・吸着させ発熱量を高め、かつハンドリング性のよい粒状物の燃料とした。本研究では上記試料を用いて流動層燃焼、ガス化特性および、得られた低カロリーガスを燃料とするガスエンジン発電機の運転を行った結果

1. 燃焼実験では、連続かつ安定した燃焼状態を保つことができた。また、層温度800°C、ガス流速約1.0m/sにおける燃焼効率は98%以上に達した。

2. ガス化における生成ガス発熱量は層温度750°C付近で最も高くなった。試料POM20, POM25のときの生成ガス発熱量は、

1,000~1,400kcal/Nm³であった。また、炭素ガス化率および冷ガス効率はいずれも40~55%, 40~45%であった。

3. ガスエンジン発電機では補助燃料なしでの起動ができ、負荷変動に対しても安定した連続運転が可能であった。本発電機の発電効率は約20%であった。

参 考 文 献

- 1) 細田英雄, 田崎米四郎, 本間専治, 弓山 翠, 武田詔平, 富田 稔, 千葉繁生, 河端淳一, 鈴木 智, 燃協誌, Vol.67, No 9, p.791(1988)
- 2) 細田英雄, 燃協誌 Vol.65, No.9, p.778 (1986)
- 3) 長 哲郎, 佐藤 伸, 幸田清一郎, 吉田忠雄, 高橋 甫, 富永博夫, "NO_xの化学", 共立出版, 1978年
- 4) 古沢健彦, 森 滋勝, 燃協誌, Vol.58, 第626, p.399 (1979)
- 5) 武田詔平, 鶴沼英郎, 鶴江 孝, 佐山惣吾, 伊藤三郎, 北海道工業開発試験所報告, No.37, p.7 (1985)
- 6) 飯田貞一, 奥山哲雄, 伊藤昭三, 石山栄三, 燃協誌, Vol.39, 第402, p.713 (1960)
- 7) 千葉繁生, 田崎米四郎, 細田英雄, 弓山 翠, 本間専治, 武田詔平, 北野邦尋, 富田 稔, 鈴木 智, 化学工学協会, 第20回秋季講演要旨集, D212 (1987)
- 8) サンシャイン計画研究成果報告書, 北海道工業開発試験所 (1984.3)
- 9) 武田詔平, 北野邦尋, 本間専治, 田崎米四郎, 鶴江 孝, 千葉繁生, 弓山 翠, 千葉忠俊, 竹沢暢恒, 化学工学協会, 第54年会講演要旨集, C107 (1989)

(本研究は工業技術院の特別研究“泥炭の粒状化及びエネルギー転換技術に関する研究”という課題名で昭和61年度から3ヶ年間, 行ったものである。)

研究担当者

田崎米四郎, 本間 専治, 弓山 翠
武田 詔平, 富田 稔, 千葉 繁生
北野 邦尋, 河端 淳一, 鈴木 智

Energy Recovery Technology from Peat

Hideo HOSODA

The development of utilization of Hokkaido peat would lead to the establishment of the one of alternative energy resources.

In this study, the original peat contained 90% moisture. A way of preparing handy solid fuel was by mixing waste oil and 50% dehydrated peat. This solid fuel was examined in fluidized bed combustion and gasification. The stable combustion and over 98% combustion efficiency were obtained in the fluidized combustion tests. In the fluidized bed gasification tests, about 1,400kcal/Nm³ product gas and 40~45% cold conversion efficiency.

Peat is the one of most important hydrocarbon source in the same way as petroleum and coal. It would become one of feasible local energy resources for heating system by combining with cogeneration system.

木質系廃棄物のガス化とガス化発電の検討

三浦 正勝, 新川 一彦

1. 緒 言

木質系資源は再生産が可能であり、古くから熱エネルギー源として活用されてきたが、発熱量や輸送性などの面から石炭、石油に置換えられ、さらに原子力へと変遷してきている。これらエネルギー原料の変遷とともに種々の社会問題が生じ、その対応にせまられてきた。たとえば、石炭時代には煤塵による大気汚染や多量に排出される灰の処理、石油を主とする現代では硫黄や窒素酸化物による公害問題、さらに最近では炭酸ガスによる地球温暖化がクローズアップされている。

一方、社会の高度成長に伴い有価物の排出量も増加の一途をたどり、その廃棄物の処理や埋立地の確保が問題となっているが、廃棄物の中でも木質系廃棄物は、その占める割合が高い。木質系物質は低硫黄、低灰分であり、使用量が生産量を上まわらない限り、更新性資源であって地球上のCO₂バランス上も問題は少ない優れたエネルギー源であることから、石油代替資源として現代及び将来のエネルギー需要に応えられるような利用形態を検討する必要がある。

利用形態の一つに木質系廃棄物のガス化発電システムがあるが、現状では経済性を持つことはかなり困難である。しかし、石油資源が乏しく無電化部落の多い東南アジアなどでは、国の電化政策などのサポートがあれば実現は可能であり、わが国においても立地条件によっては実現の可能性はあるものと考えられる。

これらのことから著者らは、この屑やコプラミールなど木質系廃棄物の水蒸気によるガス化実験を行い、生成ガス組成やその発熱量などを概観するとともに、空気をガス化剤とする部分燃焼法による連続ガス化実験を行い生成ガス利用法について検討を行った。

木質系資源のガス化については多くの報告^{1~8)}や国内外の調査研究の文献リスト報告⁹⁾がある。これらの多くは、メタノール合成などによる燃料油の製造や発熱量が約2,500kcal/Nm³以上のガ

スの製造、あるいは高温の生成ガスをそのまま利用するものなどである。

著者らは、ベンチスケール規模の流動層装置で木質系廃棄物を連続ガス化し、生成ガスによるガスエンジン発電を検討した結果、部分燃焼法による生成ガスは低カロリーではあるが、加圧供給することによってガスエンジンの運転が可能であり、その駆動力によって発電し地域的なエネルギーとして利用できる可能性を認めたので報告する。

2. 実験試料及び流動化粒子

実験に使用したのこ屑、コイアードスト、カサババガス、コプラミールの性状を Table 1 に示す。コイアードストはやしの実から長繊維を除い

Table 1 Properties of raw materials used for gasification.

Sample	Saw dust	Cassava bagasse	Copra meal	Coir dust
Moisture (wt%)	8~38	13.9	8.4	14.8
Volatile matter (wt%)	86~89	86.1	80.6	70.5
Fixed carbon (wt%)	8.4~12.9	11.6	13.8	19.6
Ash (wt%)	0.5~2.2	2.6~3.2	5.1~5.6	8.3~9.9
Ultimate analysis				
C (wt%)	50.0	44.8	48.8	51.5
H (wt%)	6.8	6.8	4.5	5.8
O (wt%)	42.7	45.8	40.7	34.3
Ash (wt%)	0.5	2.6	5.1	8.3
Heating value (kcal/kg)	4,370~4,470	4,230	4,730	4,090
Bulk density (g/ml)	0.24~0.63	0.35	0.57	0.10
Average diameter (mm)	0.4~0.7	1.35	1.20	0.66

た残渣である。カサババガスはカサバ(芋の一種)から澱粉を採った粕、コプラミールはやしの実から油を絞り採った粕である。

これらの木質系原料の性状はいずれも類似した数値を示している。流動化粒子には珪砂(シリカサンド)とオリビンサンドを用いた。その化学組

Table 2 Properties of fluidizing sand employed

Chemical composition	Olivin sand	Silica sand	
		(Toyoura)	(Souma)
SiO ₂ (wt%)	40~44	92.6	97.0
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.16~1.70	0.7	3>
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.5~0.9	3.6	
CaO (wt%)	0.2~0.5	0.5	
MgO (wt%)	46~49	0.5	
Ignition loss (wt%)	0.5~1.5		0.4
Bulk density (g/ml)	1.98	2.22	1.47
Particle size (mm)	0.05~1.68	0.05~0.50	0.05~1.68
Average diameter (mm)	0.69	0.32	0.90

成や性状等を Table 2 に示す。

3. 実験装置及び方法

3.1 流動層ガス化装置

ガス化装置は、反応塔内に流動化した熱容量の

大きな熱媒体を保有する流動層であり、熱伝導性の低い木質系原料の昇温速度を高め、それによってガス化速度を大きくすることができる。また、層内の温度制御が容易なことから安定した組成のガスが連続的に得られる。

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は反応部、原料供給部、流動化ガス供給部及び生成ガス回収部から構成されている。

反応部は、内径114mm のステンレス製で高さは約 2 m、流動化ガスの分散には孔径1.5mm の多孔を有する分散器を使用した。開孔比は1.4%である。外壁には電気ヒーターを巻き、必要に応じて保温と加熱に使用した。流動化ガスには、水蒸気または空気を使用した。原料ホッパー内には架橋防止用の攪拌機を設置し、スクリュウフィーダーにより層内に原料を供給した。

水蒸気ガス化実験の場合には、流動層のフリーボード部に設置した蛇管に一定量の水を流して水蒸気を発生させ、約400℃に加熱して流動化ガスとして供給した。

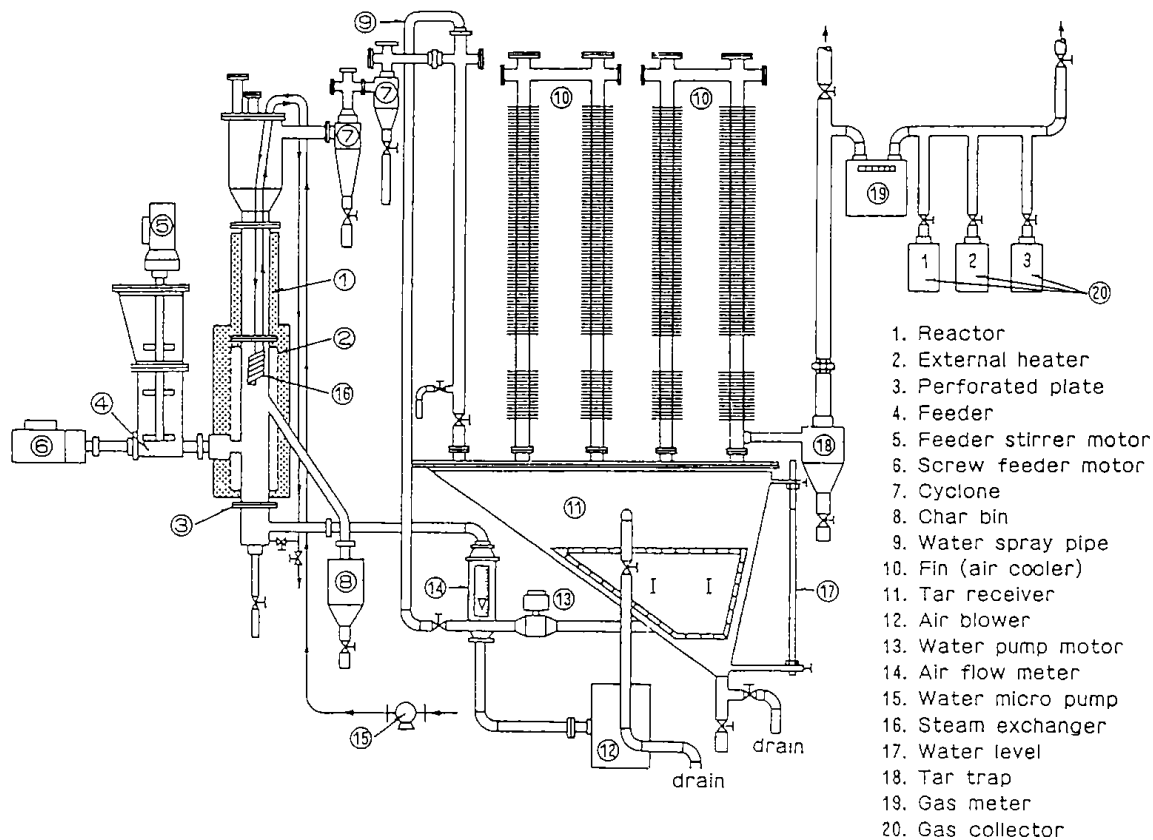


Fig. 1 Schematic diagram of continuous fluidized bed method gasification apparatus

部分燃焼法によるガス化の場合には、流動化粒子を電気ヒーターで加熱した後、空気と少量の原料を供給し、原料を燃焼させながら700℃以上の高温にした。その後電熱を切り、一定量の空気を流動化ガスとして流した。温度制御は層内が設定温度より高い場合は原料の供給量を多くし、低い場合は少なくする供給量制御の方法で行った。

生成ガスはサイクロンで脱塵後、水シャワーによって洗浄・冷却してタール分を除きガス分析及びガスエンジン駆動試験を行った。

3.2 ガス分析

生成ガスの分析はガスクロマトグラフで行った。カラムはモレキュラシーブ5 A, ポラパック Q 及び T.C.P を充填した3本を並列に配列した。キャリアガスはHeとArである。検出器はTCD, カラム温度は50℃である。ガスの発熱量はガスの組成比から算出した。

3.3 発電用ガスエンジン

生成ガスによるガスエンジン駆動試験はシリンダーヘッドをガソリン用からガス用に改造した富士重工業製の単気筒, 4サイクルのエンジン(排気量143cc, 2.2ps)で行った。発電機は西日本工業製HG-1500(100V, 1.1kw)をエンジンと直結して使用した。

4. 実験結果及び考察

4.1 流動化粒子の影響

最初、流動化粒子として一般的な珪砂を使用した。しかし、この場合は粒径に関係なく原料供給後数十分で層内に塊状物が発生して流動化状態が悪化し、その後流動化が停止して運転が不能となった。珪砂を使用した回分実験¹⁰⁾では特に問題が認められなかったことから、この原因は連続処理のため木質原料に含まれるカリウム等の残渣が層内に蓄積したためと考えられる。すなわち珪砂の約92~97%がSiO₂であることから、粒子層が約700℃以上の高温で粒子の表面のSiO₂とカリウム等が反応しガラス化が起こったと考えられる。一方、MgOを主成分とするオリビンサンドを使用した場合には、粒子同士の癒着や凝集は起こらず、粒子の流動化は良好であった。

4.2 水蒸気によるガス化実験

各原料のガス生成量と層内温度との関係をFig. 2に示す。原料の密度や粒径が同じでないことから、それぞれの実験条件は異なるが、生成ガ

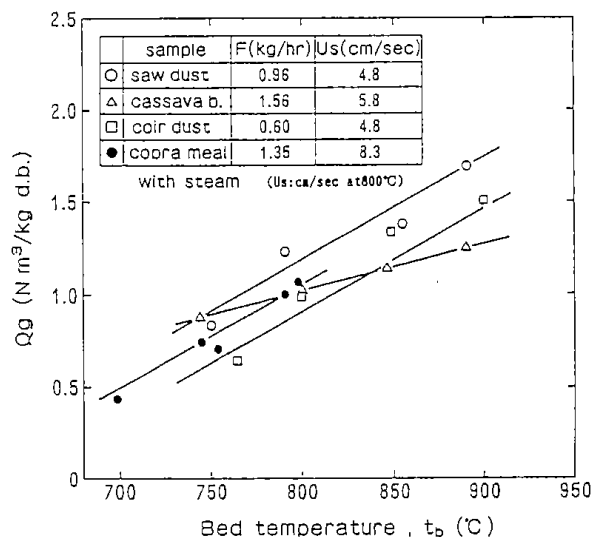


Fig. 2 Effect of bed temperature on volume of produced gas (Q_g) in steam gasification

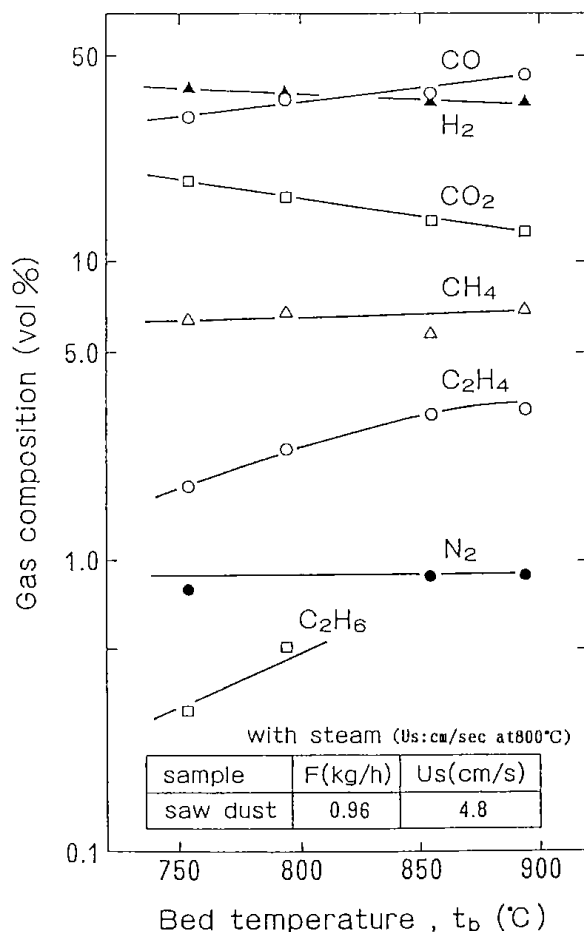


Fig. 3 Correlation between gas composition, (vol%) and bed temperature

量は高温になるに従い多くなり、800℃では何れの原料も kg 当り約 1 Nm³のガスが発生している。また、カサババガスのガス生成量と発熱量は回分式の結果¹⁰⁾とほぼ一致していた。

なお、流動化用水蒸気の空塔速度 U_s (cm/sec) は、次式により算出し層温度が800℃換算における時の速度とした。

$$U_s = 0.076 \cdot T_b \cdot Q_{H_2O} / A$$

Q_{H_2O} : 水の供給速度 (ml/min)

A : 炉断面積 (cm²)

T_b : 層内温度 (K)

Fig. 3 に、この層からの生成ガス組成と層温度との関係を示す。生成ガスには、H₂とCOが多く含まれ、次いでCO₂、CH₄、C₂H₆などが含まれている。実験温度範囲においてはCOと炭化水素類の組成比は温度が高くなるにつれて多くなり、CO₂とH₂の組成比は逆に少なくなっている。

Fig. 4 に各原料の生成ガスの発熱量と層内温度

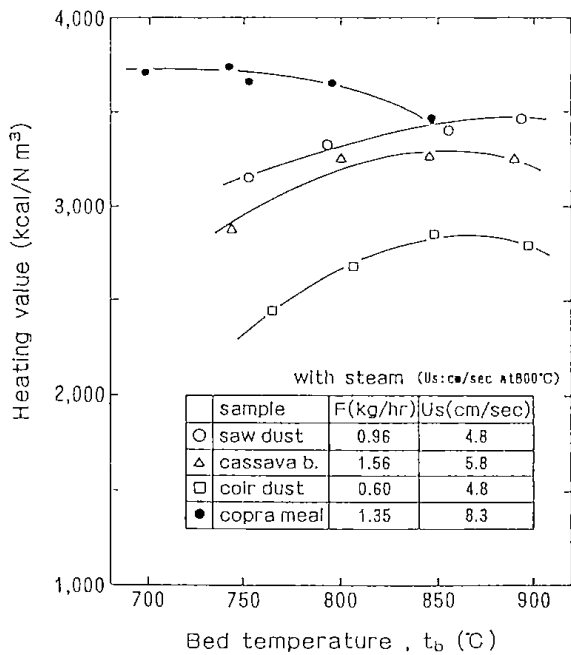


Fig. 4 Effect of bed temperature on the heating value of produced gas

との関係を示す。層内温度700~900℃における生成ガス発熱量はコイアードラストが約2,500~2,800 kcal/Nm³、この層とカサババガスが2,900~3,400kcal/Nm³、コプラミールが約3,500~3,700kcal/Nm³であった。

水蒸気によるガス化は、H₂とCOの含有率が高

いガスまたは発熱量が都市ガス(4C)相当のガスを製造する場合などに適用できる方法と考えるが、一般的にはエネルギー効率が悪く、経済的に不利であることから廃棄物のガス化には不相当と思われるため、他からの熱源を要しない空気による部分燃焼ガス化を検討した。

4.3 部分燃焼法によるガス化

空気による部分燃焼ガス化実験では、粒子層の温度が約400℃になると原料に着火し急速にガス化温度まで昇温することができたので、水蒸気ガス化に較べてスタートアップ時間を大幅に短縮することができた。しかも、実験中の層内温度は安定しており、運転操作も容易であった。

4.3.1 空気比と層内温度との関係

部分燃焼法ガス化の場合の層内温度と空気比(m)、生成ガスの発熱量(H.V)との関係をFig. 5に示す。層内への原料供給速度を段階的に大き

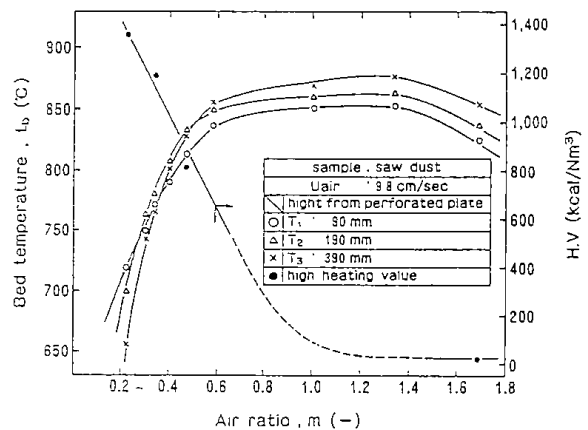


Fig. 5 Correlation between air ratio, heating value of produced gas, and bed temperature

くしてmを1以下に小さくしていった場合、完全燃焼の状態から部分燃焼の状態に移行する。したがって、温度は下降するが生成ガスの発熱量は高くなり、mが0.4以下では1,000kcal/Nm³以上のガスが得られた。また、層内温度はmが0.5以上では層下部温度(T₁)より層上部温度(T₃)の方が約20℃高く、800℃以上を示すが生成ガスの発熱量は低く燃焼が主であることがわかる。mが次第に小さくなると層下部温度の方が層上部温度より高く成って逆転している。例えばmが0.3ではT₁はT₃より10℃以上高くなっている。このことは空気

分散器直上の酸素濃度が高い部分では原料が燃焼しており、層上部では層下部の燃焼で酸素が消費されて酸素濃度が小さいため熱分解ガス化が進行しているものと推測される。

この屑やコイアードラストの場合、流動化ガス速度を大きくすると飛出し量が多くなることから、処理速度は5 kg/h以内とした。また、本装置ではmが0.3近傍で層内温度が約750℃となり、mが0.2以下ではT₁とT₃の温度差が大きくなって層内温度は急激に低下し、操作性が著しく悪くなり連続運転が困難となった。

4.3.2 原料供給速度 (F) と生成ガス組成, ガス生成量 (Q_g), ガス発熱量 (H.V), 冷効率 (H_c) との関係

この屑の場合の原料供給速度と生成ガス組成との関係を Fig. 6 に示す。時間当りの原料供給速度が約1.5kg 以上では可燃性ガスの濃度が大きくなっており部分燃焼によるガス化領域と考えられる。空気によるガス化の場合、生成ガス中に多量のN₂が混入することは避けられないため、水蒸気ガス化の結果 (Fig. 3 参照) と比べ、可燃性ガスそれぞれの濃度は明らかに低くなっている。

Table 3 に原料別の供給速度、生成ガス組成、ガス生成量等を示す。空気流速 (U_{air}) は各原料のかさ密度にほぼ比例させて設定し飛び出し防止に配慮した。ガス生成量 (Q_g) はN₂バランスより求めた。生成ガス中には可燃性のH₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈等が含まれているが、

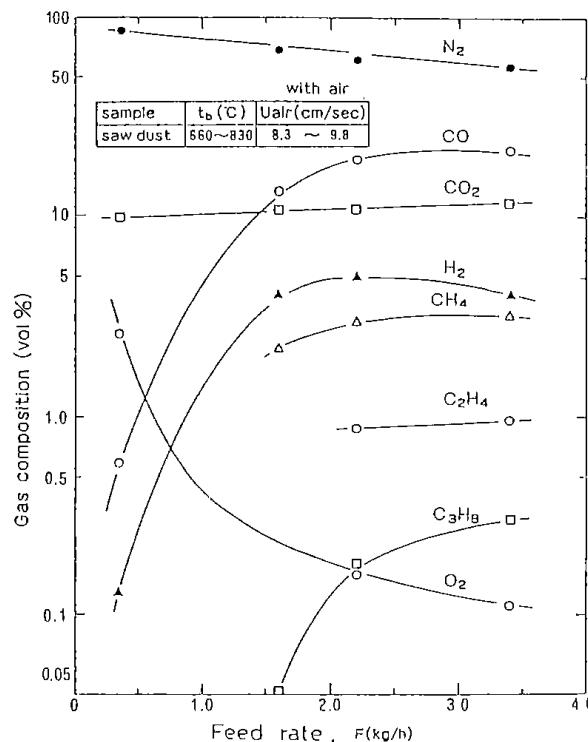


Fig. 6 Effect of feed rate on the gas composition

不燃性のN₂が約50%, CO₂が約11%以上混入している。N₂を生成ガス中から取除くことは困難であるが、CO₂はアルカリやエタノールアミン等で除去することが可能であることから、必要に応じて発熱量をさらに約10%高めることはできる。

流動化ガス速度が一定で原料の供給速度を大きくした場合、ガス発熱量は高くなるが原料当りの

Table 3 Composition, H.V, Q_g, cold gas efficiency; H_c of produced gas by air gasification of cellulosic wastes

Raw material	t _b Bed temp. (°C)	F Feed rate (kg/hr)	U _{air} (cm/sec)	Gas composition (vol%)										H.V (kcal/Hm ³)	Q _g (d.b) (Nm ³ /kg)	H _c (-)
				H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	CO ₂	O ₂			
Saw dust	815~830	1.6	9.8	4.1	13.3	2.2	1.1	-	-	0.04	11.0	0.05	68.3	910	2.82	0.59
	760~780	2.2	"	5.0	19.0	3.0	0.88	-	-	0.18	11.0	0.16	61.4	1,190	2.28	0.62
	660~720	3.4	8.3	4.2	21.5	3.2	0.96	0.30	-	0.30	11.7	0.11	57.8	1,350	1.33	0.41
Coir dust	770~850	2.1	8.2	7.1	13.2	3.4	1.3	-	-	0.15	12.5	0.33	61.3	1,170	2.17	0.62
	720~800	4.3	"	10.8	14.7	3.0	1.1	0.17	-	0.16	15.4	0.28	52.2	1,300	1.24	0.40
Cassava bagasse	790~845	3.4	13.0	6.8	16.5	2.6	1.4	-	0.05	0.07	11.5	-	62.0	1,190	2.07	0.58
	798~810*	5.2	"	8.6	22.3	3.4	1.8	0.07	0.06	0.19	11.5	-	52.1	1,600	1.61	0.61*
	760~795*	6.2	"	9.1	24.4	3.8	1.5	-	0.05	0.32	11.6	-	49.6	1,700	1.43	0.57*
	740~790*	7.1	"	8.8	24.4	3.8	1.5	0.30	0.02	0.36	12.0	0.41	48.2	1,730	1.28	0.53*
Copra meal	905~920	4.2	14.3	7.2	15.3	3.0	2.3	-	-	0.14	11.0	-	61.0	1,350	1.77	0.50
	875~890	7.2	"	8.4	18.5	3.9	3.1	-	0.21	0.21	11.0	0.27	54.5	1,750	1.16	0.43
	850~872	7.2	"	8.9	18.4	3.7	2.5	-	0.37	0.07	11.6	-	54.5	1,633	1.16	0.41

* Used heater for keeping the bed temperature

ガス生成量は少なくなり、冷効率 (H_c) が小さくなる。なお、 H_c は原料の熱量を基準にしてガスの生産量 (Q_g) と発熱量 ($H.V$) から次式により求めた。

$$H_c = \frac{Q_g \times H.V}{\text{原料 1 kg 当りの発熱量}} \quad (一)$$

H_c は発熱量の高いガスを生産した場合ほど小さくなった。例えばこの屑を2.2kg/h 供給した場合、その時の層温度は760~780℃でガスの発熱量が1,190kcal/Nm³、 H_c は約0.62であるが、供給量を3.4kg/hにした場合にはガス発熱量が1,350 kcal/Nm³、 H_c は0.41となりエネルギーとしての転換効率は明らかに低下している。なお、エネルギー収支や効率を論じるために必要な炭化物量は一部水洗塔に蓄積されていたことから炭化物についてはこの屑の場合の一例を示す。層内から溢流した炭化物は時間当り60~80g、サイクロンチャージャーは50~60g 回収され、それぞれの発熱量は残渣が800~3,200kcal/g、チャージャーが6,000~6,400kcal/gであった。これら炭化物の総熱量は供給原料の総熱量に対して約5~6%に相当するが炭化物を

層内に再供給することによってガス転換効率は若干向上することが期待できる。

4.3.3 空気比とガス発熱量の関係

Fig.7にこの屑、コイアードスト、コプラミール、カサババガスを原料とした場合の空気比と生成ガスの発熱量との関係を示す。破線で示したカサババガスについては電気ヒーターで保温した場合のデータである。実線は未使用の場合である。実線で示す部分燃焼ガス化で得たガス発熱量と空気比との関係は、 m が0.5の場合 $H.V$ は約1,000 kcal/Nm³、 m が0.2の場合は1,350kcal/Nm³となり、ほぼ直線関係が認められた。図示の通りコイアードストは実線の下部にコプラミールは上部に位置した。

本装置は塔径が114mm であり、処理量が少ないことから単位処理量当りの熱損失量は大きいことが明らかである。したがってスケールアップを行った場合には、熱損失量の改善が考えられるので空気比と発熱量の関係は実線と破線で示した間の範囲になると考えられる。

4.4 ガスエンジン駆動試験

部分燃焼ガス化実験の結果、木質系廃棄物から発熱量1,000~1,600kcal/Nm³のガスを作ることができることが明らかになった。このガスを直接燃焼させて利用する用途が考えられたが、さらに有効利用を図るため、ローカルの小型発電のためのガスエンジン用燃料としての可能性について検討を進めた。

4.4.1 L.P.G による予備試験

従来、ガスエンジンは天然ガスを産出する米国を中心として発達してきたことから、欧米におけるガスエンジン用燃料は、専ら天然ガス、L.P.G 及び下水汚泥消化ガスに限られており、これらのガスによる運転実績は豊富で、運転技術も十分確立し、わが国にもそのまま適用できる。わが国でのガスエンジン用燃料としては、都市ガスがかなりのウエイトを占めている。Table 4に代表的なガス燃料の性状を示す。これらの燃料ガスは、いずれも高い発熱量を持っている。しかし部分燃焼ガス化で生成する木質系ガスは発熱量が非常に低く、従来型の燃料とは大きく異なっており、このようなガスをガスエンジンに供したデータは見当たらず、また対応技術も確立されていない。このため、L.P.G を窒素または空気希釈した模擬の

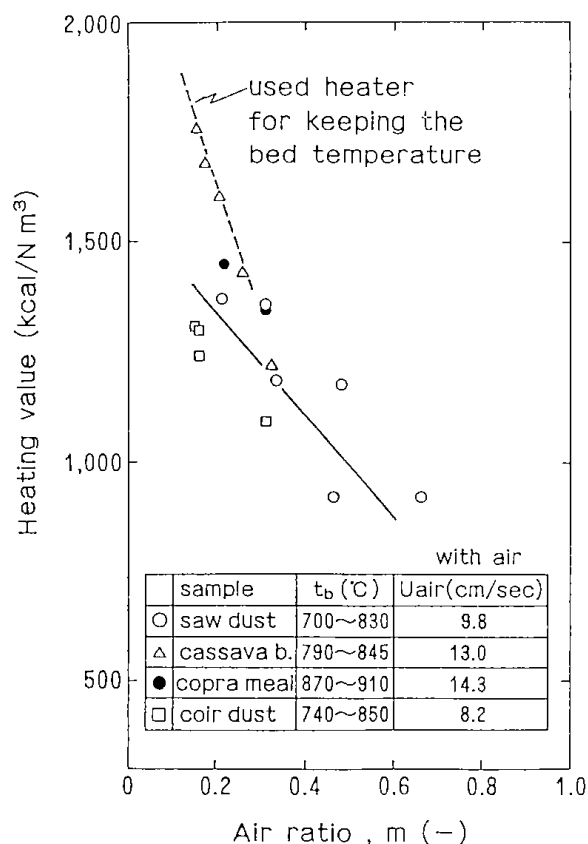


Fig. 7 Correlation between air ratio and heating value of produced gas.

Table 4 Fuel gas characteristics

Gas	Gas Composition (vol %)									Higher heating value (kcal/Nm ³)
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO	CO ₂	N ₂	Others	
Natural gas (12A)	-	99.0	-	-	-	-	0.5	0.4	0.1	9,400
Natural gas (13A)	-	87.5	5.7	6.0	0.8	-	-	-	-	11,000
Propane	-	-	-	97.7	0.9	-	-	-	1.4	24,000
Butane	-	-	-	1.6	97.5	-	-	-	0.9	30,600
Town Gas (6B)	37.2	26.7	-	1.3	0.5	4.6	10.1	12.7	2.1	5,000
Town Gas (6C)	46.0	22.0	-	0.5	1.0	5.0	10.0	10.0	2.0	4,500
Digestion Gas	3.0	60.0	-	-	-	-	32.0	5.0	-	5,500
Produced Gas (Saw dust)	5.0	3.0	-	0.18	-	19.0	11.0	61.4	0.42	1,190

低カロリーガスによる予備試験を行うことにした。

ガスエンジンの毎時間、1馬力当りの燃料消費量を燃料消費率といい、次式¹⁾で表される。

$$W = \frac{632}{\eta} \times 100$$

W：燃料消費率 (kcal/PS・h)

η ：ガスエンジンの熱効率 (%)

一般的にガスエンジンの場合1,850~2,400kcal/PS・hが必要とされている。また、毎時間当りのガス消費量は次式¹⁾で表される。

$$Q = \frac{P \times W}{H_u}$$

Q：ガス消費量 (Nm³/h)

P：エンジン出力 (PS)

H_u：ガスの低位発熱量 (kcal/Nm³)

実験に使用したガスエンジンについて、高カロリーガスであるL.P.Gを燃料として0.3kwの負荷をかけて試運転を行い、上式より燃料消費率並びにエンジンの熱効率を求めたところ、燃料消費率は約1,830kcal/PS・h、エンジンの熱効率は35%が得られた。次いでL.P.Gを希釈した模擬の低カロリーガスを燃料としてL.P.Gの場合と同じ燃料供給方法で運転してみたところ、全く運転が不可能であった。検討の結果、このエンジンの燃料消費率は約1,830kcal/PS・hであり、低カロリーガスの場合はエンジンが吸入したガス量では必要な熱量が満たされることがわかった。そこで必要な熱量に見合うガス量をポンプで加圧しエンジ

ンへ供給する方法を試みた。その結果、この方法で運転が可能となり、1,200kcal/Nm³の低カロリーガスでもエンジンを駆動することができる見通しを得た。しかし、このような低カロリーガスでは供給圧力を大気圧より1,200mmH₂O以上高くする必要があった。

4.4.2 生成ガスによる駆動試験

予備試験結果から、生成ガスによる駆動試験ではガスを加圧して直接キャブレターに圧入することとした。この層から得られた生成ガス(1,100kcal/Nm³)を燃料として試験を行った結果、起動時に多少要領が必要ではあるが、助燃料なしでスタートアップが可能であった。試験結果をTable 5に示す。負荷には電熱ヒーターを使用した。本実験範囲においては、600Wの負荷時における燃料消費率が1,900~1,950kcal/PS・h、エンジンの熱効率32~33%が得られ高カロリーガスの場合と

Table 5 Application test of gas fuel product from saw dust

Exp. No.	Feed rate of produced gas to engine. (l/min)	P V H			Remarks (electric heater load)
		(mm H ₂ O)	(volts)	(hertz)	
1	35*	500	10		
2	50	700	60		
3	50	800	70		
4	59	1,000	75		
5	60	1,000	85	45	300w
6	70	1,200>	100	51.5	600w
7	72	1,200>	100	52.0	600w

(Exp. condition : t_b = 750°C, F = 2.7kg/hr, H.V = 1,100 kcal/Nm³)
* Feed rate to start the engine.

変わらない結果であった。なお、600W 負荷時における発電効率は13%程度であったが、エンジンの運転状態は良好であり、部分燃焼法で得られる低カロリーガスで十分ガス化発電が可能であることを確認した。

5. まとめ

ベンチ規模のガス化装置で木質系廃棄物から燃料ガスを生成し、ガス化発電等の検討を行った。その結果、流動ガス化装置の設計と安定運転に関して重要なことは、(1)流動化粒子種の選択 (2)空気比を0.1~0.5で制御するのに必要な空気流量の算出とその流量で流動化状態を維持できる粒子径の選定 (3)適正なガス分散器の設計と原料に適した供給機の設計などがあげられた。特に媒体としての粒子の選択を誤ると、クリンカーが発生し連続運転が不可能となる。

水蒸気ガス化の生成ガスは H_2 と CO が多く、部分燃焼法によるガスの2~3倍の発熱量を示した。この層等の部分燃焼法による生成ガスには多量の N_2 が含まれることから、その発熱量は $1,000\sim 1,600\text{kcal/Nm}^3$ と低いが、約 $1,100\text{kcal/Nm}^3$ 以上ではガスエンジンを助燃料なしで駆動でき、その運転状態は良好であることがわかった。

現在、都市部や各地方自治体では各種廃棄物の埋立て地の確保が問題となっているが、本ガス化及びガス化発電技術は廃棄物の有効利用法並びに石油代替エネルギー源としての応用が期待できるものと考えられる。

(本報告の一部は「燃協誌」第68巻第9号、1989に発表した)

参考文献

- 1) Beck, S.R. and Wang, M.G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **19**, 312 (1980)
- 2) Beck, S.R., Huffman, W.J., Landeen, B.C. and Halligan, J.E., *ibid.*, **18**, 328 (1979)
- 3) Mather, V.K. and Caughy, R.A., Fuel Gas from Wood Waste Energy Communications **5** (1979)
- 4) Kumar, A. and Mann, R.S., Can. J. Chem. Engng., **61**, 223 (1983)
- 5) Baker, E.G., Mudge, L.K. and Mitchell, D. H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **23**, 725 (1984)
- 6) 鈴木 勉, 片淵裕実, 山田哲夫, 本間恒行, 木材学会誌, **30**, 8, 684 (1984)
- 7) 鈴木 勉, 山田哲夫, 本間恒行, 木材学会誌, **31**, 7, 595 (1985)
- 8) 大柳富夫, 松本成司, 燃協誌, **68**, 146 (1989)
- 9) 木材のガス化による燃料油生産に関する調査 (国内外のガス化技術の総合調査) 報告書, 財団法人エンジニアリング振興協会, 荏原製作所, 3月 (1982)
- 10) Miura, M., Niikawa, K., et al. Mokuzai Gakkai-shi, **30**, 340 (1984)
- 11) 榎金門製作所編: “ガスエンジン多目的総合省エネシステム, 解説編”

Gasification of Cellulosic Wastes for Power Generation

Masakatsu MIURA, Kazuhiko NIKAWA

The gasification studies on the selected cellulosic wastes (Saw dust, Coir dust, Copra meal and Cassava bagasse) by fluidized bed method were investigated to determine the ideal conditions and variables suitable for generating power.

The results on the steam gasification showed that at varying bed temperature ranging from 750 to 900°C, gas product with high H₂ and CO content (more than 70%) having high heating value (2,500~3,700kcal) were obtained.

The ranges of heating values of the produced gas obtained from air gasification at appropriate operating condition were 1,000~1,350kcal for saw dust, 1,170~1,300kcal for coir dust, 1,200~1,700kcal for cassava bagasse, and 1,350~1,800kcal for copra meal.

Preliminary test run of the gas engine was done by charging LPG mixed with air to determine the minimum practical heating value for smooth operation. Results of the test run showed that 1,200kcal was minimum heating value with gas pressure of about 1,200mm H₂O to maintain the smooth operation.

Based on the data from the preliminary test, the gas fuel products generated from saw dust were tested on the gas engine. Results showed that low calorie gas products with heating value as low as 1,100kcal can be utilized to run a gas engine for generation of electric power.

コールタールピッチの水素化分解

—水素化分解触媒活性の比較と生成物の性状—

森田 幹雄, 広沢 邦男

1. 緒 言

最近の5年間におけるわが国の高温コールタール生産量は年平均約250万トンにも達しており, これらは貴重な炭化水素資源として活用されている¹⁾。一方, 石炭の急速熱分解法などによる低温タールの製造は, 熱分解法が技術的に比較的簡単なことからプロセスの構成によっては, 近い将来経済性をもつ可能性が高く, 今後化学原料源, 流体エネルギー源としてコールタールの重要性は増していくものと思われる。むしろ, 積極的に石炭からコールタールを回収して利活用していく方策が, 石炭を石油代替源として利用して行くための近道となるのではなかろうか。

しかし, コールタールがあまりにも多成分系であるために, その有効利用を困難なものとしている。有効利用技術確立のためには, 改質などの単位工程面や分離精製といった単位操作面のように多方面からのアプローチが必要である。

本研究では, 高温タールの50%以上を占めるコールタールピッチの活用を考えるための基礎資料を得ることを目的として, コールタールピッチを水素化分解して軽質油へ転化することを試みた。すなわち, 回分式オートクレーブを用い, 溶融塩化亜鉛, 塩化亜鉛担持活性炭, 白金およびコバルトモリブデン担持シリカアルミナなどを触媒としてコールタールピッチを水素化分解し, これら触媒の活性を比較するとともに, 水素化分解生成物の性状, 組成を詳細に分析した。

2. 実 験

2.1 試料コールタールピッチの性状

試料は, 高温コールタールの蒸留塔の底部から回収されるいわゆる軟質ピッチである。性状を表1に示す。

2.2 触媒の調整

Table 1 Properties of Coal Tar Pitch

(1) Elemental analysis
Carbon: 92.45% Hydrogen: 5.28% Others: 2.27%
(2) Molecular weight
Mw : 285 (based on GPC)
(3) Hydrogen distribution ¹⁴⁾
Ha: 82.6% Hg: 9.9% H _B : 2.9% Hf: 4.6%

以下のごとくに触媒を調整した。

ZnCl₂: 市販特級品のもの。

ZnCl₂担持活性炭: 塩酸酸性の塩化亜鉛水溶液に粉末状ヤシガラ活性炭を入れ, 加熱して蒸発乾固して約50%の塩化亜鉛を担持させたのち, 約300°C, 水素気流中で焼成したもの。

Pt-SiO₂/Al₂O₃: 塩化白金酸水溶液中に粉末状SiO₂/Al₂O₃ (SiO₂: Al₂O₃=72:28, 日揮製N-631-HN)担体を投入したのち, 110°Cで乾固し, さらに400°C, 水素気流中で還元した。

Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃: パラモリブデン酸アンモンと硝酸コバルトのアンモンニヤ性水溶液中に, 上記SiO₂/Al₂O₃担体を投入して含浸させたのち, 600°C空气中で焼成し, さらに450°C, 水素気流中で還元した。

2.3 実験装置および実験方法

実験装置は, SUS-32製, 内容積300mlの電磁誘導攪はん式オートクレーブである。

オートクレーブ中に10gの試料ピッチと調整済み触媒7gまたは3gを入れて水素を100kg/cm²詰めたのち, オートクレーブを電気炉に入れ, 4°C/minの昇温速度で400°Cあるいは450°Cの温度まで昇温後, 1時間ないし5時間反応を続行した。反応終了後, オートクレーブを放冷し, ガスはガスホルダーに捕集し, 液および固状生成物は取り出して分析試料とした。

2.4 生成物の分析法

ガス組成、生成ガス量および反応水素量は、前報²⁾と同一方法によって算出した。

液状生成物の蒸留特性は、熱天秤による簡便法³⁾に基づき調べた。また、液状生成物成分の詳細分析と定量分析にはGC/MSとGCを併用し、GS/MS分離カラムには内径0.25mm、長さ50mのOV-1シリカガラスキャピラリーカラムを、GC分離カラムには内径2mm、長さ3mの30%アピエゾングリースL銅カラムを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 水素化分解触媒活性の比較

溶融塩化亜鉛、塩化亜鉛担持活性炭、Pt-SiO₂/Al₂O₃、CO-Mo-SiO₂/Al₂O₃の四種類の触媒を用いて、反応温度400°Cと450°C、反応時間1時間と5時間の条件下で試料ピッチを水素化分解し、これらの触媒活性を比較した。

水素化分解結果を表2に、比較結果を図1、図2に示す。

Table 2 Hydrocracking Results of Coal Tar Pitch

Catalyst	Temp. & Time (°C) (hr)	Sam./Catal. (g/g)	H ₂ reacted (g/g)	Gas produced (wt %)	App. Conversion* (wt %)
ZnCl ₂	400 1	10/7	0.063	16.8	56.0 (89.0)
ZnCl ₂	450 1	10/7	0.070	26.1	62.5 (93.5)
ZnCl ₂ on Active Carbon	400 1	10/3	0.034	7.2	24.5 (67.0)
ZnCl ₂ on Active Carbon	450 1	10/3	0.043	17.0	27.5 (76.5)
Pt on Silica-Alumina	400 1	10/3	0.018	4.1	16.0 (47.5)
Pt on Silica-Alumina	450 1	10/3	0.040	23.5	27.8 (71.3)
Co-Mo on Silica-Alumina	400 1	10/3	0.024	4.6	12.0 (50.5)
Co-Mo on Silica-Alumina	450 1	10/3	0.063	16.4	31.5 (78.4)
ZnCl ₂ on Active Carbon	400 5	10/3	0.045	14.8	30.5 (79.0)
Co-Mo on Silica-Alumina	400 5	10/3	0.042	9.6	36.5 (81.5)

* : wt % of fractions distilled at 250°C(350°C) in liquid products.

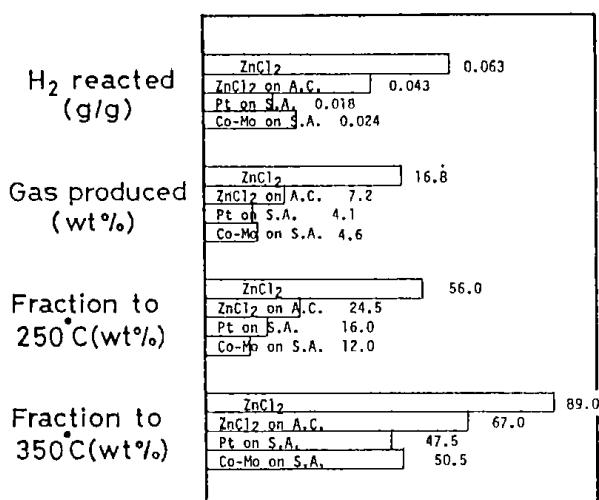


Fig. 1 Comparison of Catalytic Activities at 400°C for 1hr.

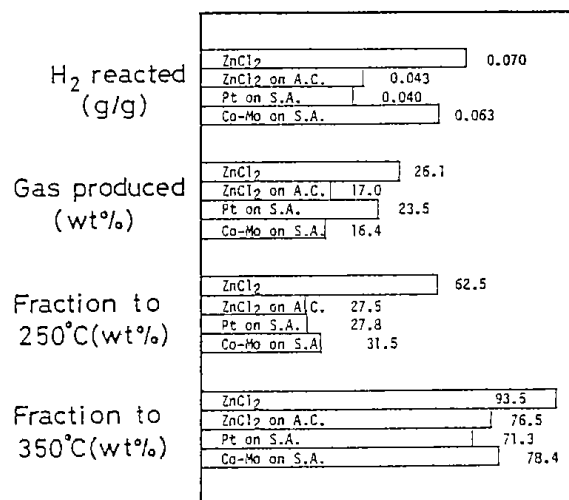


Fig. 2 Comparison of Catalytic Activities at 450°C for 1hr.

一般に、触媒活性の触媒濃度に対する依存性は均一系触媒では濃度依存性が高く、不均一系触媒では濃度依存性は低い。均一系触媒として作用する熔融塩化亜鉛は試料濃度と等量以上で最大活性を示し⁴⁾、塩化亜鉛担持活性炭触媒では担持物の活性（もちろん担持量により活性は増す）と担体の活性の重ね合わせたものなることを確認しており⁵⁾、一方、メタル担持 SiO₂/Al₂O₃の活性は濃度依存性は低いと判断し、最大活性を比較できる触媒濃度として表 2 の条件を設定した。

反応温度 400°C で触媒活性を比較すると（図 1）、反応水素量、ガス生成量、後述するごとく蒸留曲線から算出した液状生成物中 250°C 留分割合、350°C 留分割合で対比すると、熔融塩化亜鉛単独触媒でのこれらの数値が他触媒と比べて圧倒的に高いので、高活性な水素化分解触媒として作用したことが確認される。次にこれらの数値の高い触媒は塩化亜鉛担持活性炭触媒であり、Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃と Pt-SiO₂/Al₂O₃触媒では優位的差はないが、序列としては Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃、Pt-SiO₂/Al₂O₃の順となる。

反応温度 450°C、反応時間 1 時間の条件下での結果で触媒活性を比較しても（図 2）、熔融塩化亜鉛触媒は他触媒よりも遙かに高活性であることが確認される。塩化亜鉛担持活性炭、Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃、Pt-SiO₂/Al₂O₃触媒の比較では、それぞれの数値に優位を認め難いが、Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃触媒で反応水素量、蒸留曲線から求めた 250°C および

350°C 留分割合が高いことから、これら三種の触媒の活性序列は Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃、塩化亜鉛担持活性炭、Pt-SiO₂/Al₂O₃となる。

また、反応水素量、ガス生成量、250°C および 350°C 留分生成割合の反応温度による増加割合を 400°C と 450°C で比較すると、塩化亜鉛系触媒よりも SiO₂/Al₂O₃系触媒において顕著であり、触媒活性の温度依存性は塩化亜鉛触媒系よりも SiO₂/Al₂O₃系触媒において大きい。塩化亜鉛系触媒の低温度活性が高いことの反映でもある。

さらに、後述するように異性化能を水素化分解ガス中の i-C₄H₁₀/n-C₄H₁₀ モル比でみると（表 3）、熔融塩化亜鉛触媒が圧倒的に高いことがわかる。

熔融塩化亜鉛触媒やシリカ・アルミナなどの固体酸触媒の分解活性は、これらがルイス酸として作用するためにこのルイス酸が反応物を直接活性化したり、このルイス酸に水が配位して生ずるブレンステッド酸が反応物を活性化することによって発現するので⁶⁻⁹⁾、塩化亜鉛や固体酸触媒の作用機構は本質的には同じと考えられる。しかしながら、本実験結果が示すように明かな触媒活性の相違が熔融塩化亜鉛と固体酸触媒において確認される。この理由は、本反応が液相で進行していることと反応物がピッチといった高分子物であるので固体表面での吸着・脱離が制約されることを考え合わせると、反応物と触媒の物理的接触において均一系触媒として作用する熔融塩化亜鉛触媒が有

Table 3 Composition of Gaseous Product

Catalyst	Temp. & Time		Composition (mol %)								
	(°C)	(hr)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	i-C ₄ H ₁₀ /C ₄ H ₁₀	
ZnCl ₂	400	1	36.7	21.9	22.6	4.1	12.4	0.3	2.2	3.02	
ZnCl ₂	450	1	36.7	23.9	25.2	3.6	9.0	0.2	1.4	2.50	
ZnCl ₂ on Activated Carbon	400	1	39.1	26.0	17.1	14.0	1.8	0.9	1.1	0.13	
ZnCl ₂ on Activated Carbon	450	1	38.9	28.5	18.2	12.8	1.9	0.7	1.0	0.15	
Pt on Silica-Alumina	400	1	44.4	30.5	14.2	9.1	0.8	0.6	0.7	0.09	
Pt on Silica-Alumina	450	1	46.5	30.7	14.4	6.8	0.9	0.3	0.3	0.13	
Co-Mo on Silica-Alumina	400	1	39.2	32.2	15.5	11.4	0.5	0.8	0.5	0.04	
Co-Mo on Silica-Alumina	450	1	43.9	30.5	17.3	7.1	0.6	0.3	0.2	0.08	
ZnCl ₂ on Active Carbon	400	5	36.6	29.5	18.8	12.7	1.2	0.4	0.7	0.09	
Co-Mo on Silica-Alumina	400	5	35.7	29.5	18.9	14.0	0.8	0.7	0.2	0.06	

利に機能している結果と推察される。一方、白金あるいはコバルトモリブデン担持触媒の活性の相違は、これら担持体金属の触媒作用の違いに起因するものであろう。

3・2 水素化分解生成物の性状

3・2・1 水素化分解生成ガス

表2の反応条件下で生成した水素化分解ガスの組成を表3に示す。

ガスクロマトグラム上で観測される水素化分解生成ガスは、 CH_4 から $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ までの飽和炭化水素ガス類であり、ガス組成の反応温度による相違は大きくなく、触媒種による相違が特徴的である。すなわち、前述したごとくガス組成の異性体比をみると、熔融塩化亜鉛触媒ではイソ系が多いのに対して、他触媒ではノルマル系が多い。

3・2・2 水素化分解液状生成物

3・2・2・1 分子量分布と蒸留曲線

反応温度 400°C および 450°C で回収された水素化分解液状生成物の分子量分布曲線ならびに簡便法により測定した蒸留曲線を図3、4および図5(a)(b)(c)に示す。

試料ピッチの分子量分布は、高分子量側にも相当な割合の分布をもっているが、水素化分解液状生成物では高分子量側の分布割合が減少し、分布が低分子量側へ移動していて軽質成分への転化反

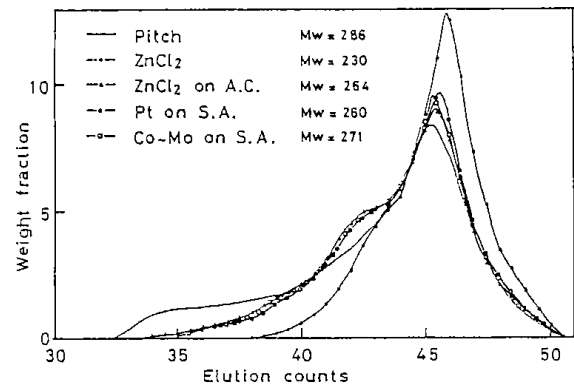


Fig. 3 Molecular weight distribution of Hydrocracked liquids, produced at 400°C .

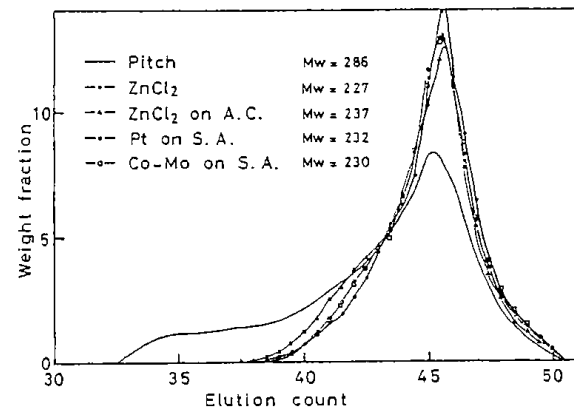


Fig. 4 Molecular weight distribution of Hydrocracked liquids, produced at 450°C .

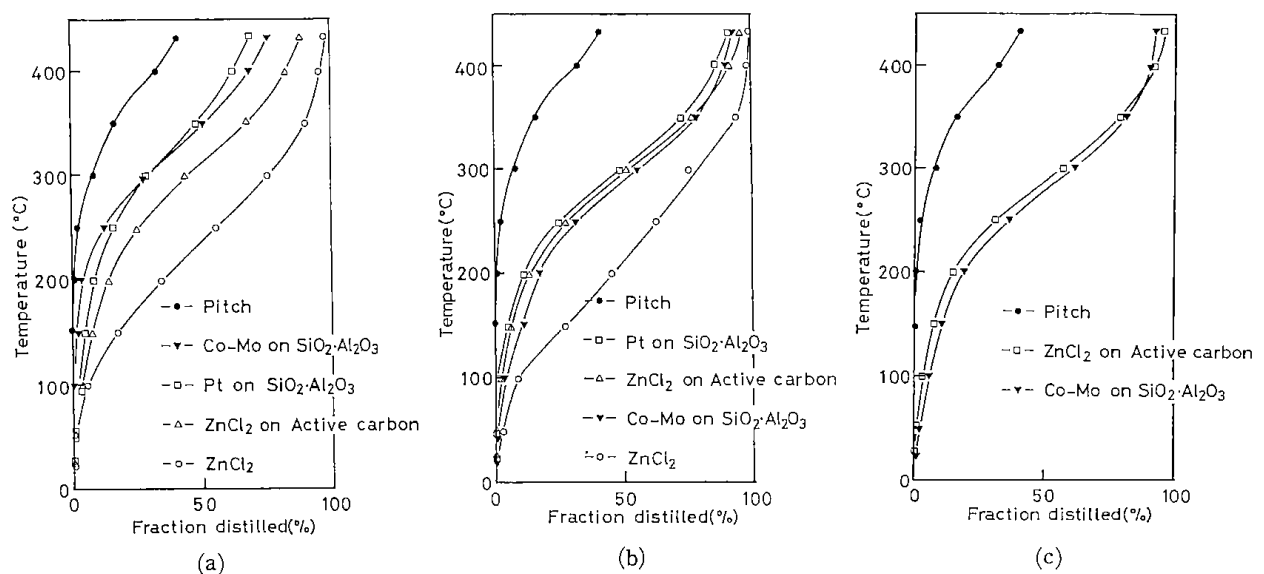


Fig. 5 Distillation Curves of Hydrocracked Liquids of Pitch, produced at 400 and 450°C .

応の進行が明らかである。特に、熔融塩化亜鉛を触媒とした液状生成物の低分子化が顕著である。

一方、蒸留性状をみると、試料ピッチは180°Cから蒸発し始め、400°Cまでに22%が留出するのみである。これに対して水素化分解液状生成物では、反応温度400°Cでの液状生成物の場合（図5(a)）400°Cまでに60%以上が留出する程までに軽質化が進行し、熔融塩化亜鉛触媒による液状生成物が特に顕著に軽質化されていることがわかる。かつ、軽質化におよぼす触媒種の影響の大きいことも明らかである。

反応温度450°Cでの液状生成物の蒸留曲線を見ると（図5(b)）、反応温度400°Cで生成した液状生成物と比較してさらに軽質化が進行しており、熔融塩化亜鉛触媒を除いた三種の触媒の液状生成物は近接した留分分布となっている。ただし、反応温度400°C、5時間反応させた液状生成物の蒸留曲線はほぼ等しく（図5(c)）、95%以上が常圧蒸留可能となって担持固体酸触媒による液状生成物でも軽質化がほぼ完了している。

3・2・2・2 液状生成物の組成分析

OV-1シリカキャピラリーカラムを用いて、液状生成物の構成成分を分離同定した。塩化亜鉛担持活性炭を触媒とし、反応温度400°C、反応時間5時間の反応条件下で生成した液状生成物の分析結果を図6に示す。

ブタン類からベンズピレン類までの約400成分、微量成分を含めると約500成分をガスクロマトグラム上に分離できた。

これら分離成分の帰属はGC/MSを用いて実施したが、微量成分の決定はマススペクトルの解釈が難しいために極めて困難であった。また、酸性、塩基性成分も含まれると思われるが、含有割合が少ないためかマススペクトルからはこれらの成分を確認することは出来なかった。

試料コールタールピッチを分析してみると、ナフタリン、ビフェニル、アセナフテン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオラテン、クリセン、ベンズピレンおよびこれらのアルキル誘導体類がピッチの主構成成分であった。これらの成分が既報^{4,11,12)}に述べたアントラセンの水素化分解に於ける反応経路と同じように、水素化され、異性化され、脱アルキルを受け

て、併発的、逐次的に低分子化されるために、生成物は部分水素化多環芳香族類、アルキル芳香族類、インダンおよびベンズインダン誘導体成分が多いのであろう。

さらに、液状生成物構成成分の定量分析も実施した。このためにアピエゾングリースLカラム(3m)を用意して液状生成物構成成分を分離溶出させた。その代表例として、塩化亜鉛担持活性炭触媒存在下、反応温度400°C反応時間5時間の反応条件下で生成した液状物のガスクロマトグラムを図7に示す。約100成分を分離溶出し、同じくGC/MSを用いて各成分を帰属した。

ブタンからピレンまでの成分を検知した。図6との比較から明らかなように、構成成分数は四分の一以下になっていて、分離が十分ではない。ガスクロマトグラム単一ピークは単一成分に相当しない場合が大部分で、二種あるいは三種以上の異性体が重なり合っている。しかし、以下のように構成成分を分子構造の特徴によってグループに分類して組成を比較検討する目的には、大きな誤りは生じないものと判断した。

パラフィン類、シクロパラフィン類、単環芳香族類、二環芳香族類、三環芳香族類、ビフェニル類、アセナフテン類、その他多環芳香族類に分類して、これらの構成比をクロマトグラムピークの面積% (wt%に近い) で比較した結果が、表4である。

試料コールタールピッチのガスクロマトグラフ溶出成分割合は、三環芳香族類が約40%、その他多環芳香族類が約50%を占めている。

水素化分解によってこれらの成分の割合が減少し、三環以下の低分子化合物が増加したことになる。

化学原料源として利用価値の高い単環芳香族類に注目して生成割合を比較すると、熔融塩化亜鉛触媒での400°C液状生成物で20%、450°Cの場合で約24%で、他の触媒での液状生成物と比較して圧倒的に生成割合が高い。これに対して塩化亜鉛担持活性炭、Pt-ならびにCo-Mo-SiO₂/Al₂O₃触媒での液状生成物ではほぼ同一生成割合を与えているが、Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃触媒での450°Cに於ける液状生成物では約14%の高い生成割合を示している。さらに、二環芳香族類をみると、触媒の種類や反応温度による生成割合の変化は少なく、15

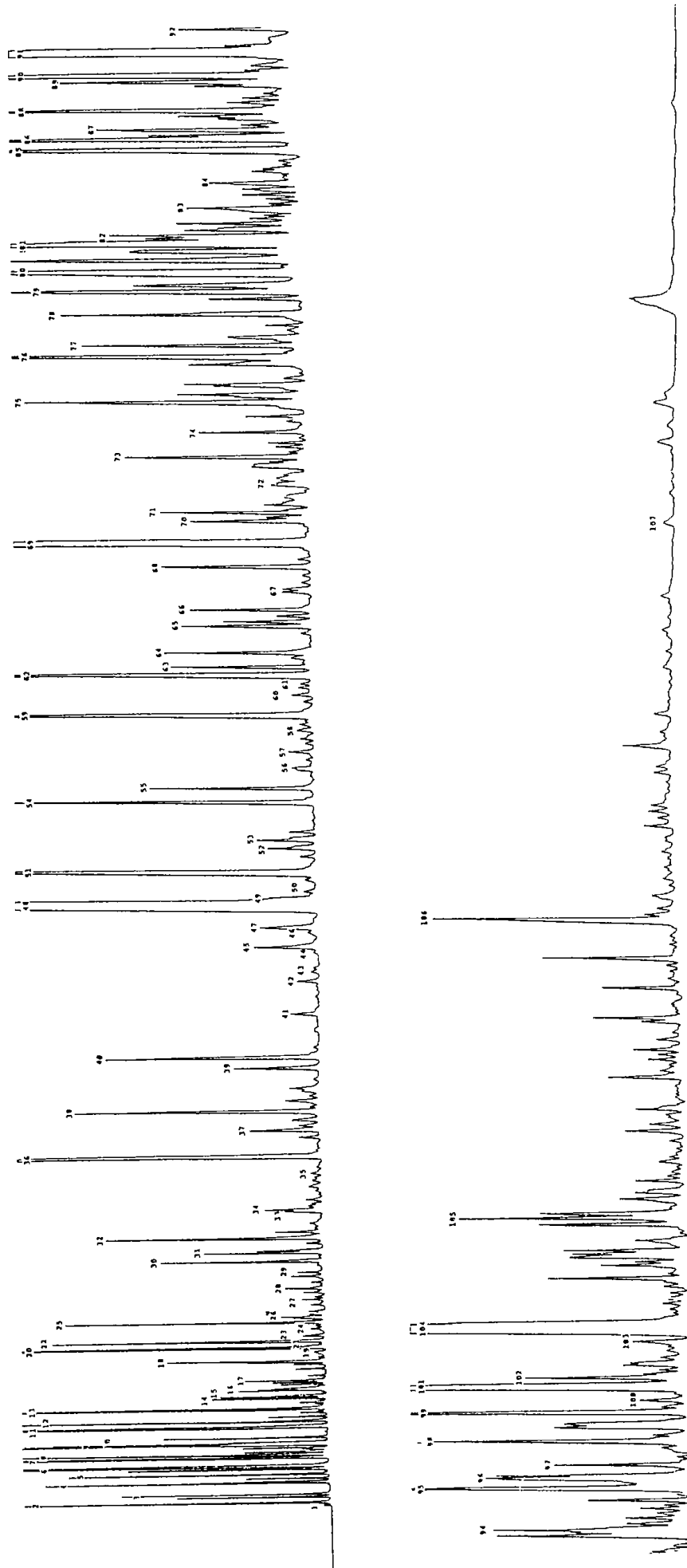


Fig. 6 Gas-chromatogram of a hydrocracked liquid product of coal tar pitch, formed at 400°C for 5 hr. in the presence of a supported zinc chloride catalyst: Column; 50m x 0.25mm (I.D.) fused silica capillary coated with OV-1, Program rate; 2°C/min., Temperature range; 50-280°C, Detector; FID

Peak NO	Mass Number	Compound			
1	58	C ₄ -paraffins	55	146	Methyltetralin
2	72	C ₅ -paraffins	56	146	Methyltetralin
3	72	C ₅ -paraffins	57	160	Dimethyltetralin
4	70	Cyclopentane	58	162	C ₆ -alkylbenzene
5	86	C ₆ -paraffins	59	146	Methyltetralin
6	84	Methylcyclopentane	60	160	Dimethyltetralin
7	78	Benzene	61	162	C ₆ -alkyltetralin
8	84	Cyclohexane	62	142	Methylnaphthalene
9	86	C ₆ -paraffins	63	160	C ₂ -alkyltetralin
10	98	Dimethylcyclopentane	64	142	Methylnaphthalene
11	98	Methylcyclohexane	65	160	C ₂ -alkyltetralin
12	98	Dimethylcyclopentane	66	174	C ₃ -alkyltetralin
13	92	Toluene	67	160	C ₂ -alkyltetralin
14	112	Trimethylcyclopentane	68	158	Tetrahydroacenaphthene
15	112	Dimethylcyclohexane	69	154	Biphenyl
16	112	Trimethylcyclopentane	70	168	Methylacenaphthene
17	112	Trimethylcyclopentane	71	156	C ₂ -alkylnaphthalene
18	112	Ethylcyclohexane	72	174	C ₃ -alkyltetralin
19	126	Trimethylcyclohexane	73	172	Methyltetrahydroacenaphthene
20	106	Ethylbenzene	74	188	C ₄ -alkyltetralin
21	126	Trimethylcyclohexane	75	154	Acenaphthene
22	106	Xylene	76	168	Methylacenaphthene
23	114	C ₈ -paraffins	77	168	Benzindane
24	126	Trimethylcyclohexane	78	188	C ₄ -alkyltetralin
25	106	Xylene	79	172	Hexahydrofluorene
26	126	Methyl,ethylcyclohexane	80	166	Fluorene
27	126	C ₃ -alkylcyclohexane	81	168	Benzindane
28	126	C ₃ -alkylcyclohexane	82	182	Methylbenzindane
29	120	C ₃ -alkylbenzene	83	182	Methylbenzindane
30	126	C ₃ -alkylcyclohexane	84	180	Methylfluorene
31	120	C ₃ -alkylbenzene	85	180	Dihydroanthracene
32	120	n-Propylbenzene	86	184	C ₄ -alkylnaphthalene
33	120	iso-Propylbenzene	87	202	C ₅ -alkyltetralin
34	120	C ₃ -alkylbenzene	88	186	Octahydroanthracene
35	134	C ₄ -alkylbenzene	89	196	C ₂ -alkylfluorene
36	118	Indane	90	182	Tetrahydroanthracene
37	134	C ₄ -alkylbenzene	91	178	Anthracene
38	134	n-Butylbenzene	92	194	Methyldihydroanthracene
39	134	C ₄ -alkylbenzene	93	196	Methyltertahydroanthracene
40	132	Methylindane	94	192	Methylantracene
41	138	Decalin	95	192	Methylantracene
42	146	Dimethylindane	96	202	C ₂ -alkyldihydroanthracene
43	148	C ₅ -alkylbenzene	97	206	Tetrahydropyrene
44	152	Methyldecalin	98	208	C ₂ -alkyldihydroanthracene
45	132	Methylindane	99	208	Hexahydropyrene
46	148	C ₅ -alkylbenzene	100	216	C ₂ -alkylantracene
47	132	Methylindane	101	204	Dihydropyrene
48	132	Tetralin	102	202	Pyrene
49	146	Dimethylindane			
50	148	C ₅ -alkylbenzene	103	222	C ₃ -alkyldihydroanthracene
51	128	Naphthalene	104	202	Fluoranthene
52	146	Dimethylindane	105	216	Methylpyrene
53	146	Dimethylindane	106	228	Chrysene or Tetracene
54	146	Methyltetralin	107	252	Benzpyrene

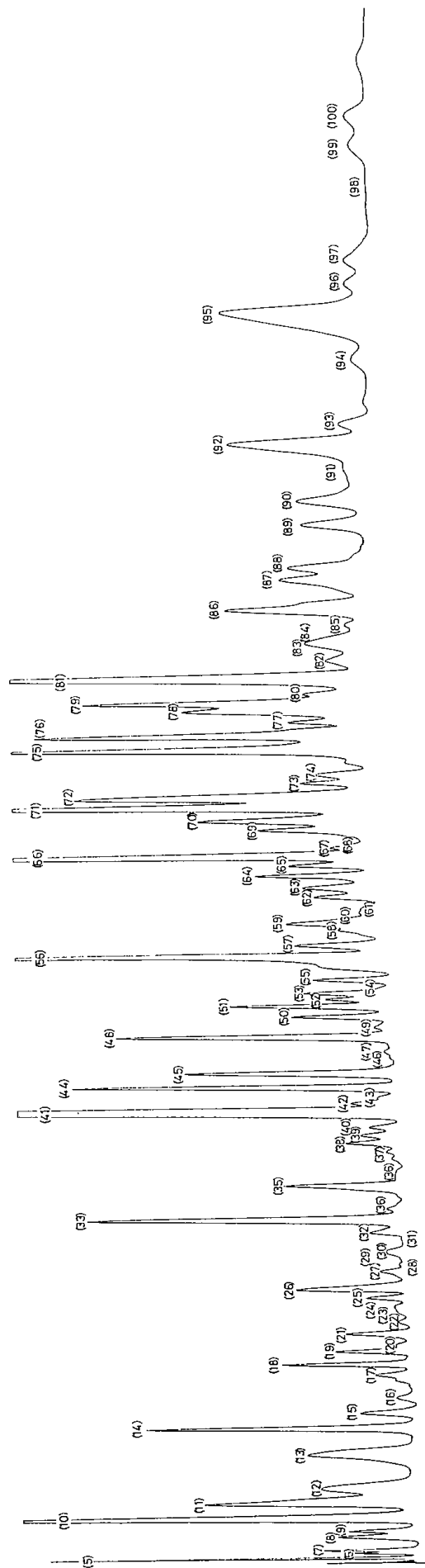


Fig. 7 Gas-chromatogram of a hydrocracked liquid product of coal tar pitch, formed at 400°C for 4 hr. in the presence of a supported zinc chloride catalyst: Column; 3m x 2mm (I.D.) Apiezon grease L, Program rate; 2°C/min., Temperature range; 50-250°C, Detector; TCD

Peak NO.	Mass Number	Compounds			
1	28,32	Air	51	142	Methylnaphthalene
2	44	C ₃ -paraffin	52	160	C ₃ -alkyltetralin
3	58	C ₄ -paraffin	53	142	Methylnaphthalene
4	58	C ₄ -paraffin	54		?
5	72	C ₅ -paraffin	55	160	Ethyltetralin
6	72	C ₅ -paraffin	56	154	Biphenyl
7	72	C ₅ -paraffin	57	160	C ₂ -alkyltetralin
8	70	Cyclopentane	58	174	C ₃ -alkyltetralin
9	86	C ₆ -paraffin	59	170	C ₃ -alkylnaphthalene
10	84	Methylcyclopentane	60		?
11	78	Benzene	61		?
12	98	Dimethylcyclopentane	62	154	Acenaphthene
13	98	Methylcyclohexane	63	168	Methylacenaphthene
14	92	Toluene	64	188	C ₄ -alkyltetralin
15	112	Dimethylcyclohexane	65	172	Hexahydrofluorene
16	112	Trimethylcyclopentane	66	168	Benzindane
17	112	Ethylcyclohexane	67		?
18	106	Ethylbenzene	68		?
19	106	Dimethylbenzene	69	202	C ₅ -alkyltetralin
20	112	Dimethylcyclohexane	70	184	C ₄ -alkylnaphthalene
21	106	Dimethylbenzene	71	166	Fluorene
22	120	C ₃ -alkylbenzene	72	182	Methylbenzindane
23	126	C ₃ -alkylcyclohexane	73	182	Methylbenzindane
24	120	C ₃ -alkylbenzene	74	182	Methylbenzindane
25	120	C ₃ -alkylbenzene	75	180	Dihydroanthracene
26	120	N-propylbenzene	76	186	Octahydroanthracene
27	120	Iso-propylbenzene	77	182	Methylbenzindane
28	120	C ₃ -alkylbenzene	78	180	Methylfluorene
29	120	C ₃ -alkylbenzene	79	182	Tetrahydroanthracene
30	120	C ₃ -alkylbenzene	80	194	Methyldihydroanthracene
31	120	C ₃ -alkylbenzene	81	178	Anthracene
32	134	C ₄ -alkylbenzene	82	178	Phenanthrene
33	118	Indane	83	192	Methylantracene
34	138	t-Decalin	84	210	C ₂ -alkyltetrahydroanthracene
35	132	Methylindane	85	208	C ₂ -alkyldihydroanthracene
36	138	s-Decalin	86	192	Methylantracene
37	134	C ₄ -alkylbenzene	87	206	Tetrahydropyrene
38	148	C ₅ -alkylbenzene	88	204	?
39	132	Methylindane	89	208	C ₂ -alkyltetrahydroanthracene
40	132	Methylindane	90	208	C ₂ -alkyltetrahydroanthracene
41	132	Tetralin	91	202	?
42	146	Dimethylindane	92	204	Dihydropyrene
43	162	C ₆ -alkylbenzene	93	202	Pyrene
44	128	Naphthalene	94	202	?
45	146	Methyltetralin	95	204	?
46	146	C ₂ -alkylindane	96		?
47	146	C ₂ -alkylindane	97	236	C ₃ -alkyldihydroanthracene
48	146	Methyltetralin	98		?
49	160	Dimethyltetralin	99		?
50	146	Methyltetralin	100		?

Table 4 Type Analysis of Hydrocracked Liquid Products of Coal Tar Pitch

Catalyst	Temp. & Time (°C) (hr)	(1) Paraffi- ns	(2) Cyclopa- -raffins	(3) Monocyc lic aro matics	(4) Bicycli c aroma tics	(5) Indane derivat ives	(6) Tricycl ic arom atics	(7) Benzind erivat ive	(8) Biphen yl	(9) Acenaph thene	(10) Others
ZnCl ₂	400 1	5.0	15.6	19.6	16.2	10.8	9.7	8.3	1.1	1.3	12.4
ZnCl ₂	450 1	6.4	16.0	24.0	14.3	9.1	9.1	8.2	0.9	1.3	10.7
ZnCl ₂ on Active Carbon	400 1	0.8	4.4	5.3	17.3	3.1	25.1	14.4	5.1	0.6	23.9
ZnCl ₂ on Active Carbon	450 1	1.3	6.5	8.7	20.3	3.3	22.5	13.5	2.4	1.4	20.1
Pt on Silica-Alumina	400 1	0.3	0.7	4.0	17.6	2.6	28.1	14.5	2.6	1.0	28.6
Pt on Silica-Alumina	450 1	1.6	6.1	8.4	22.8	4.6	21.5	13.7	1.9	1.4	18.0
Co-Mo on Silica-Alumina	400 1	0.4	2.3	4.3	17.6	2.6	28.1	14.5	2.6	1.0	26.6
Co-MO on Silica-Alumina	450 1	1.9	4.9	13.9	20.0	3.8	22.2	12.1	1.5	1.4	18.3
ZnCl ₂ on Active Carbon	400 5	3.0	7.1	7.4	19.5	4.0	20.1	15.7	5.0	0.8	17.4
Co-Mo on Silica-Alumina	400 5	2.1	7.8	10.8	21.0	4.3	16.9	13.5	5.2	1.8	16.6
Coal Tar Pitch					4.5		39.4	3.2	0.5	3.3	49.1

(1) : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9

(2) : 8, 10, 12, 13, 15, 16, 20, 23, 34, 36

(3) : 11, 14, 17, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 37, 38, 43

(4) : 41, 44, 45, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 57, 58, 59, 64, 69, 70

(5) : 33, 35, 39, 40, 42, 46, 47

(6) : 75, 76, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 89, 90, 97

(7) : 65, 66, 71, 72, 73, 74, 77, 78

(8) : 56

(9) : 62, 63

(10) : 86, 87, 88, 92, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100

(Above numbers are corresponding to the peak numbers of the gas-chromatogram)

%から23%であった。これらも化学原料源として有効に利用可能であろう。

4. まとめ

溶融塩化亜鉛、塩化亜鉛担持活性炭、PtおよびCo-Mo-SiO₂/Al₂O₃を触媒として高温コールタールピッチを軽質油へ転化することを試みた。かつ、これら触媒の活性を比較するとともに、生成物の性状を詳細に分析した。

吉川ら¹³⁾もアントラセン油の水素化分解で確認しているように、高温コールタールピッチの水素化分解にも溶融塩化亜鉛は高い分解活性を示すことが確認できた。Pt-あるいはCo-Mo-SiO₂/Al₂O₃触媒の活性は、溶媒塩化亜鉛触媒よりも低い

が、コールタールピッチの水素化分解にも有効に作用することがわかった。

コールタールピッチの水素化分解液状生成物中には、化学原料として有用な単環および二環芳香族類が多量に含まれていることも確認できた。

水素化分解法がコールタールピッチの改質法として有効なことも示し得た。

参 考 文 献

- 1) 日本芳香族工業会編, “芳香族及びタール工業の歩み”, 平成元年8月, P. 10
- 2) 広沢邦男, 森田幹雄, 三井茂夫, 北海道工業開発試験所報告, 第15号, p. 79 (1978)
- 3) F. Mondragon and K. Ouchi, Fuel, 63, 61

- (1984)
- 4) 森田幹雄, 広沢邦男, 日化, **1976**, 1259
 - 5) 森田幹雄, 広沢邦男, 佐藤俊夫, 大内公耳, 石油学会誌, **23**, 52 (1980)
 - 6) M. Morita, K. Hirosawa, T. Sato and K. Ouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1256 (1977)
 - 7) M. Morita, K. Hirosawa, T. Sato and K. Ouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, 3013 (1980)
 - 8) M. Morita, K. Hirosawa, T. Sato and K. Ouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, 540 (1981)
 - 9) Y. Hirama, M. Morita, K. Hirosawa and M. Hino, J. Japan Petrol. Inst., **25**, 340 (1982)
 - 10) W.K. Hall, J. Catalysis, **1**, 53 (1962)
 - 11) 広沢邦男, 森田幹雄, 佐藤俊夫, 大内公耳, 日化, **1982**, 1523
 - 12) S.A. Qader, J. Inst. Petrol., **59**, 178 (1978)
 - 13) Y. Nakatuji, S. Fujioka, M. Nomura and S. Kikkawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 3406 (1977)
 - 14) 森田幹雄, 広沢邦男, 佐藤俊夫, 大内公耳, 石油学会誌, **23**, 59 (1980)

Hydrocracking of High-temperature Coal Tar Pitch Comparison of Catalytic Activities and Analysis of Hydrocracked Products

Mikio MORITA and Kunio HIROSAWA

The production of high-temperature coal tars amount to about 2.5 million ton/year, which are effectively used as chemical feedstock and fuel. And these are expected in the near future to make their importance increase as one of petroleum alternative sources. But the coal tars are multi-component complexes. So that, in order to promote their effective use it is necessary to establish new processes such as, for an example, reforming.

On the standpoint, we studied the hydrocracking of a high-temperature coal tar pitch which constitutes more than 50% of coal tars to convert it into low-boiling fraction. That is to say, together with a comparison of hydrocracking activities of catalysts such as molten zinc chloride, zinc chloride supported active carbon, Pt-SiO₂/Al₂O₃ and Co-Mo-SiO₂/Al₂O₃, the hydrocracked products are analyzed, mainly by use of GC and GC/MS.

循環流動層の基礎と熱交換器への応用

武内 洋

1. 緒言

気泡流動層のガス空塔速度を使用している流動化粒子の終末速度以上にすると、流動層からの粒子の飛び出しが盛んになる。この飛び出した粒子をサイクロン等を用いて補集し、再び流動層内に戻すことにより循環流動層が形成される。循環流動層には固気接触が非常に良好で粒子あるいはガスの処理量が多くなる点、粒子を循環することを活用できる点等気泡流動層をしのぐ長所がある。ところが、どのようなメカニズムで固気接触が行われるかについての知見が不十分で、現在のところ実用装置としては石炭燃焼ボイラーあるいはアルミナの焼成炉等に用途が限られている。このような理由から、この不明な点を明らかにし、循環流動層をより幅広く固定接触装置として利用するための基礎研究が盛んに行われている。

循環流動層には、乱流流動層、高速流動層および希薄輸送層の3つの流動状態があるが、本稿では循環流動層を論ずるに当たっては避けられない“高速流動化状態とは？”という問題に対し、実験結果をもとにその流動特性について考察^{1,2)}する。

これとは別に筆者らは、無着霜型流動層熱交換器の研究³⁾をすすめてきた。この研究の背景は次

のようなものである。本州で用いられている空気熱源式ヒートポンプを積雪寒冷地で利用する場合、冷媒蒸発器表面に空気中の水蒸気が凝結し着霜する。その結果、伝熱係数が低下するばかりか、成長した霜が空気の流路を塞ぎ、採熱は不可能となる。空気以外の天然の熱源としては、地表水、地下水あるいは海水といった水熱源と地熱源とがあげられる。しかし、両者とも利用できる地域が限られており、熱源としての一般性は薄い。したがって、無着霜状態での空気採熱技術の確立が、寒冷地における空気熱源式ヒートポンプの普及のためにも必要となる。

筆者らは流動層熱交換器内に冷媒蒸発器を挿入し、層内の粒子運動による除霜実験を行った。その結果、流動層熱交換器には除霜能力はあるが、粒子の選択を適切に行わなければかえって着霜をひきおこしてしまう場合もあることがわかった。しかも流動層を運転するには一般にかなりの動力が必要である。

そこで、循環流動層の特徴を利用して流動層より圧力損失が小さく、着霜が生じにくい粒子循環型熱交換器を開発し、その流動、伝熱および除霜特性について検討した。

以下に循環流動層の流動化状態、流動層交換器

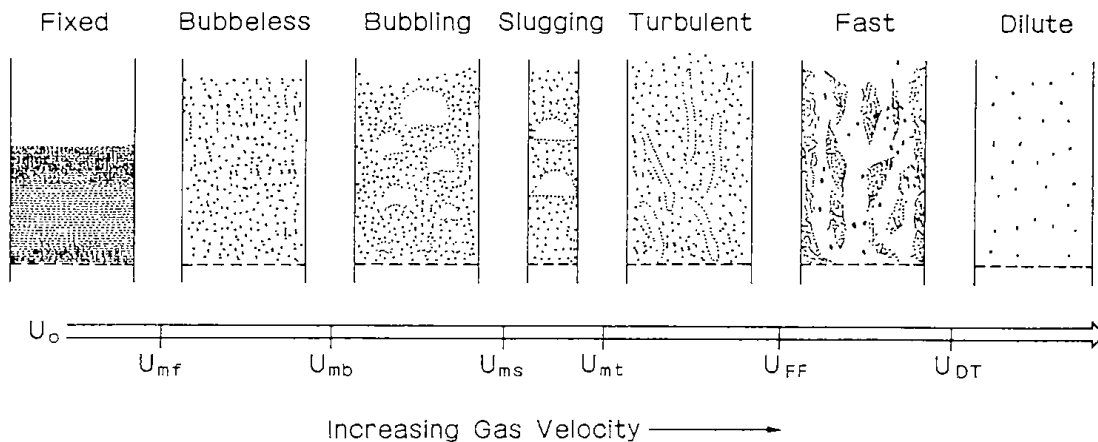


Fig. 1 Flow regimes of gas-solid two phase flow

の除霜特性および粒子循環型熱交換器を用いた無着霜採熱について述べ、寒冷地でのエネルギー獲得の問題に循環流動層を適応した例を紹介する。

2. 循環流動層の流動化状態

2.1 循環流動層の分類と高速流動化状態

ガス空塔速度の増加にともなう粒子層と気体の接触様式の変化を模式的に Fig. 1 に示す。気体の流れは鉛直上向きである。この図は Grace⁴⁾ が描いた図に筆者が Dilute (希薄輸送層) を付け加えたものである。塔内の流動状態は粒子の径、密度およびガス空塔速度によって変化する⁵⁾ので、これらの組合せ方によっては必ずしも観察されない状態もある。Fixed (固定層) はガス速度がほとんど零の場合である。Bubbeless (膨張層) は非常に細かい粒子を流動化する場合、層内に気泡が生成することなく膨張する状態である。一般に常圧下では粒径が20~100ミクロンの粒子でこの現象が起こる。Bubbling (気泡流動層) は気泡流動状態でガス空塔速度が最小流動化速度 U_{mf} 以上で得られる状態である。この流動化状態は細かく分けると grid region (分散器近傍の領域)、bubbling region (流動層領域) および freeboard region (フリーボード領域) の3つに分類される。Slugging (スラッキング流動層) は、ガス空塔速度をさらに増加させると気泡径が塔径とほぼ等しい大きさになるときの状態である。Turbulent (乱流流動層) は、層内の流動が気泡流動化状態に比べより激しくなり、気泡が合体分裂を繰り返す状態である。その結果、気泡流動層で見られるような球型に近い気泡はもはや存在し得ない。Fast (高速流動層) は、粒子の終末速度を越えるガス空塔速度の場合に粒子が上方へ輸送され、下部にはそれに見合うだけの量の粒子が供給される場合に起こりうる状態である。流動状態は粒子循環量およびガス空塔速度に大きく依存する。層内には粒子濃度の高いクラスターあるいはストランズと呼ばれる粒子塊が形成され、この粒子塊が生成したり崩壊したりする過程で粒子とガスの混合が良好に行われるといわれている。Dilute は、空気輸送の場合に多く用いられる流動状態で、粒子がガスに搬送されガスと粒子とのスリップ速度が非常に小さい状態である。

このように高速流動化状態は、乱流流動化状態と希薄輸送状態の間に存在する。しかし、これらの分類はあくまで定性的なものであり、どんな粒子を用いて、どのような装置で、どういった操作条件で流動化すれば高速流動化状態が得られるかについては定説がない。高速流動化状態について代表的な研究者による定義とクラスターについての考え方を紹介する。

Yerushalmi と Cankult⁶⁾ は、空隙率が0.95以下で、粒子循環量が大きい場合を高速流動層と定義している。あわせて、ガス空塔速度がチョーキングとはもはや無関係になる速度 U_{TR} (輸送速度) 以上の領域で高速流動化状態になるとしている。そして、高速流動化状態では粒子のスリップ速度は個々の粒子の終末速度の1オーダー高い値をとるとしており、その説明にクラスターあるいはストランズの存在を仮定している。また、高速流動化状態で固気の接触が良好な理由に、クラスターあるいはストランズの激しい生成消滅過程をあげている。

Li と Kwauk⁷⁾ は、ガス流速が比較的大きく、粒子循環量が大きいときに層下部に濃厚な相があり上部に希薄な相を有する流動状態を高速流動化状態と定義し、ガス流速と空隙率を両軸にして、乱流流動化状態あるいは希薄輸送状態を併記する流動状態図を示している。

Rhodes と Geldart⁸⁾ は高速流動化状態はガス空塔速度がある程度大きい場合におこり、ガス空塔速度あるいは粒子循環量の変化に層の圧力損失があまり敏感でないような状態であると定義している。高ガス流速の固気流中のクラスターの存在は認めているものの、スリップ速度が大きいことに関しては、Yerushalmi らのようにクラスターの存在を仮定しなくても、単に半径方向の粒子濃度の不均一性から解釈でき、中心部が希薄で壁近傍が濃厚な粒子濃度分布の場合においては、断面平均のスリップ速度を考えるのは無意味であると指摘している。

この半径方向の粒子濃度分布に関しては、Gajdos と Bierl⁹⁾ がX線写真の結果から、層内は中心が速度の速い希薄な相であり、それを高濃度で粒子が下降する相がとりまく構造になっていることを示し、Yerushalmi らの主張するようなクラスターの激しい生成消滅の仮定を否定してい

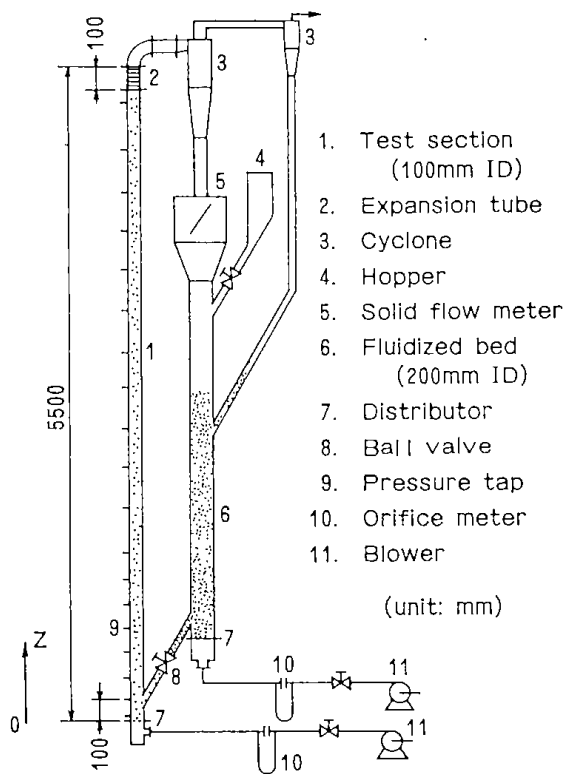


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for solid circulation

る。また、Weinsteinら¹⁰⁾も同様にX線写真から半径方向の粒子濃度分布を示している。これによると、粒子循環量が大きくなるほど半径方向の濃度勾配は大きくなる。

YerushalmiとCankultおよびRhodesとGeldartはガス空塔速度の下限を示して高速流動化状態を規定しようとしているが、上限の値については触れていない。また、LiとKwaukにしても状態図を示しているが、その境界についてなんらの言及もない。どのような流れ場の条件にすれば、問題になっている“高速流動化状態”になるのか、あるいは固気接触がどのように行われているのかについては不明の点が多い。

2.2 実験装置および方法

実験装置の概略図をFig. 2に示す。テストセクション(ライザー部)は内径が0.10m、高さ5.5mの透明のアクリルパイプである。ガス分散板は開口比13%である。ダウンカマーは内径が0.20m、高さが3.0mの気泡流動層である。ダウンカマー内は最小流動化速度のガス流速で常に流動化し、循環粒子をダウンカマーの下部からライザー下部に

Table 1 Particle properties used for basic experiments

Material	ρ_s kg·m ⁻³	d_p μm	u_{mf} m·s ⁻¹	u_t m·s ⁻¹	ϵ_{mf} -
FCC	1080	69	0.002	0.16	
Zircon sand	4700	130	0.032	1.2	0.41
Aluminum	2700	422	0.20	1.1	0.56

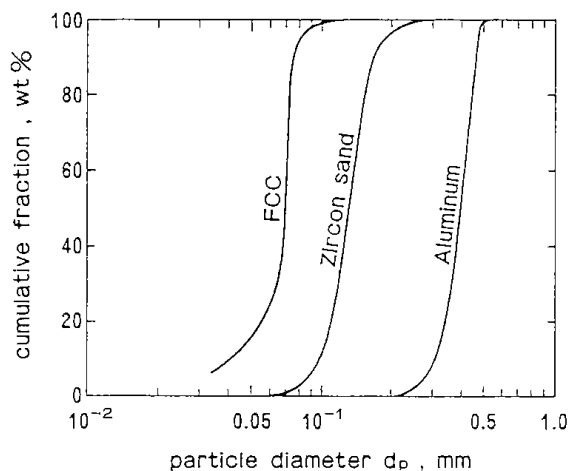


Fig. 3 Size distributions of FCC, Zircon sand and Aluminum

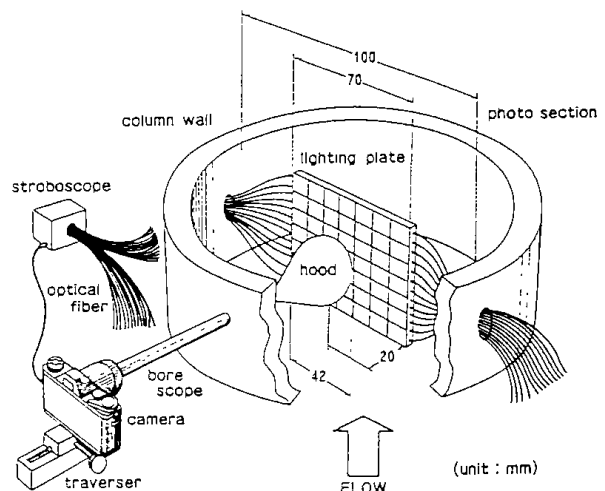


Fig. 4 Arrangement of flow visualization system

供給する。粒子は流動化ガスである空気に搬送されてライザー内を上昇し、サイクロンで捕集され再びダウンカメラへ戻る。粒子循環量はダウンカメラ下部とライザー下部の間に設置したボールバルブでライザー内を流れる空気流速とは独立に設定した。粒子循環量はサイクロンとダウンカメラの間に取り付けられた粒子流量計で電気信号として連続的に測定した。この粒子流量計の原理については井伊谷らの論文¹¹⁾を参照されたい。ライザーの静圧分布は17個の圧力タップを用いて測定した。

Table 1 に実験に使用した FCC 粒子 (シリカア

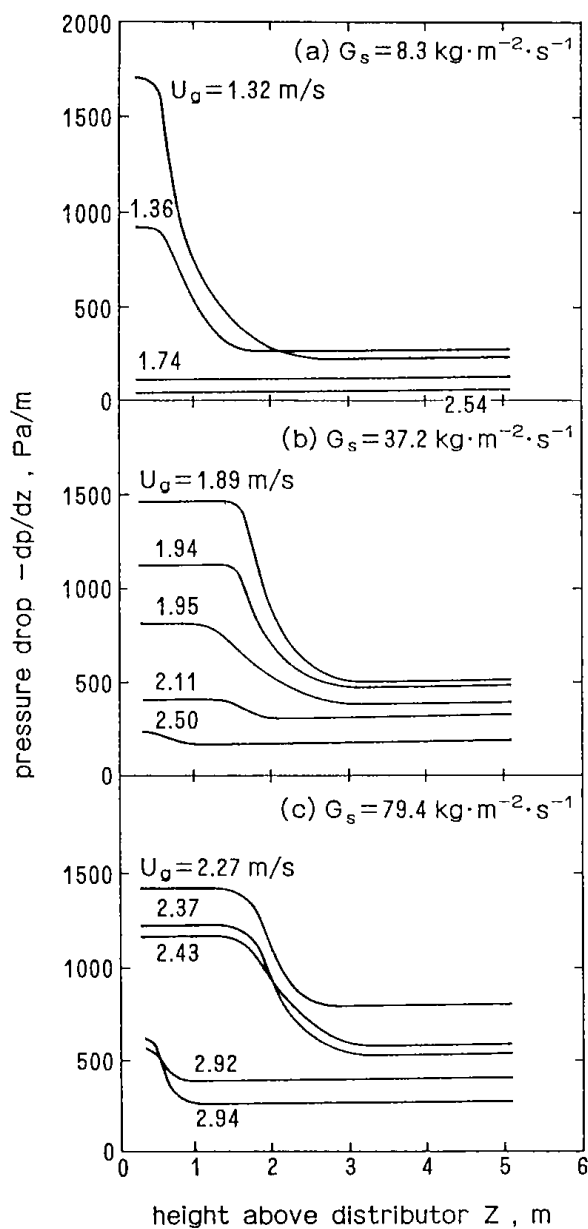


Fig. 5 Pressure drop distributions across the test section for FCC particles

ルミナ触媒)の諸物性値を示し, Fig. 3 にその粒径分布を示す。

Fig. 4 にはライザー内の流動状態を可視化して写真撮影するために用いた装置の概略図を示す。この装置をライザーの高さ2.3mの位置に挿入した。光源は閃光時間が1/22000秒のストロボ光で、格子板の左右の側面から計26本の光ファイバーを用いて格子板内に導入した。格子板は厚さ3.5 mm, 一辺の長さ70mmの正方形のガラス板である。その裏面はすりガラスにし、その上にアルミニウムの微粉を蒸着し、側面から格子板内に入った光を乱反射させ格子板を発光させた。格子板の前面から0.02mの位置にフードを取り付けたボアースコープを設置し、これを介して写真撮影を行った。なお、格子1ますは0.01m角である。

2.3 高速流動化領域

Fig. 5 にライザーの静圧勾配分布を示す。実験は粒子循環量 G_s を一定に保ちガス空塔速度 U_g をパラメーターにして行った。ガス空塔速度が比較的大きい場合は、圧力勾配はライザー内で一定であり、ライザー内での流動状態が気薄輸送状態であることを示している。粒子循環量を一定に保ちながら空塔速度を下げると、ライザー内の粒子ホールドアップは増加し、ある空塔速度 U_{DT} を境にして静圧勾配がライザー下部では高い一定値を、上部ではそれより低い一定値を示すようになる。

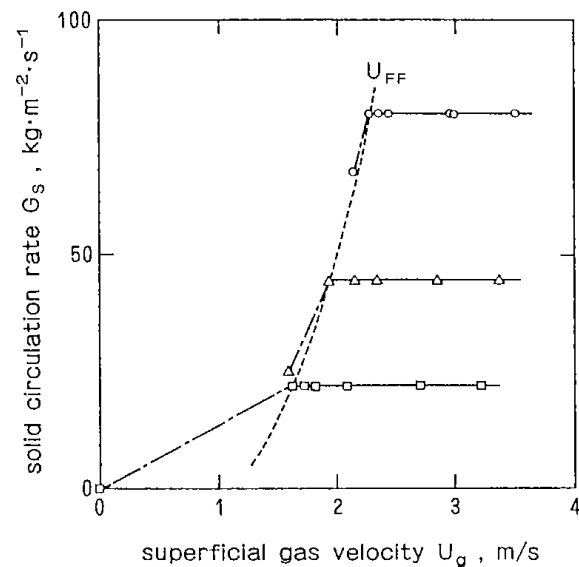


Fig. 6 Change of solid circulation rate with superficial gas velocity

すなわち、ライザーの下部に粒子の濃度が均一で濃厚な層が形成されたことを表している。さらに空塔速度を減じると、ライザー内の粒子濃度はさらに増加し、粒子濃度が濃厚な層の高さは増加する。しかし、Fig. 6 に示すようにある空塔速度 U_{FF} を境にし、もはやそのガス流速では一定値に保持してきた粒子循環量を維持できなくなり、粒子循環量は大幅に減少してしまう。粒子循環量を任意に選んだ場合、空塔速度が U_{FF} と U_{DT} の間の流動状態は非常に安定してはいるが、気泡流動化状態よりもダイナミックであり、この流動状態を高速流動化状態と定義する。

U_{FF} は Fig. 6 に示した方法で求めたが、 U_{DT} は

Fig. 7 のプロットを用いて求めた。すなわち、粒子循環量をパラメーターにしてライザー下部および上部 ($Z/D=10$ および 40) における静圧勾配の空塔速度に対する変化をプロットした。図中の○印で示す下部での値と△印で示す上部での値が異なる場合が静圧分布に変曲点があり、ライザー下部に粒子濃度が一定で濃厚な層が形成されていることを示している。粒子循環量を一定に保ち、空塔速度を増加させるとライザー上部での静圧勾配の値と下部での値が等しくなり、層内の流動状態が希薄輸送状態になったことを示す。したがって、任意の粒子循環量に対してそれぞれ○印および△印を点綴し、それらの曲線の交点を与えるガス空塔

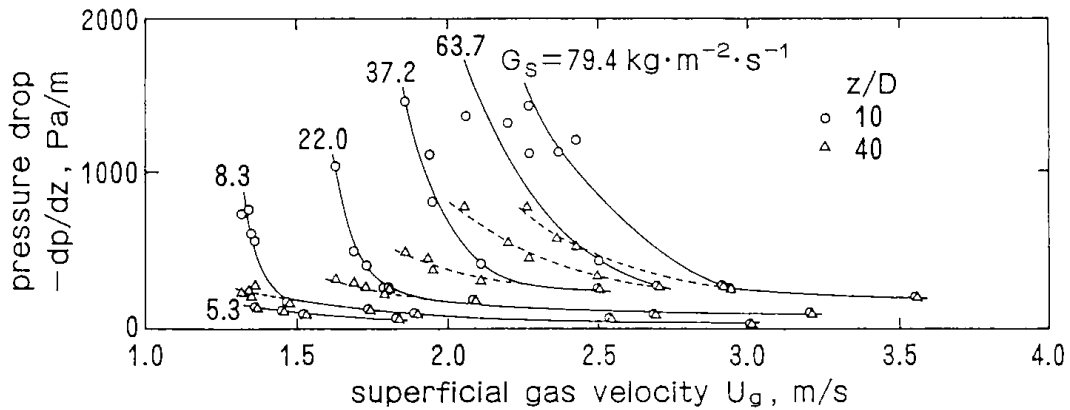


Fig. 7 Pressure gradient as a function of gas velocity at two elevations of the riser tube with solid circulation rate as the parameter

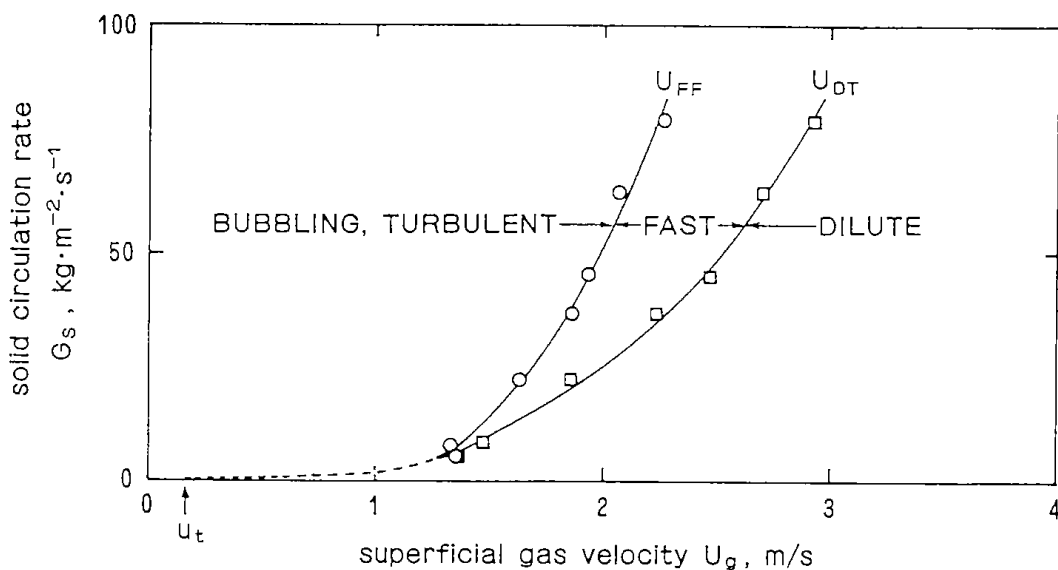


Fig. 8 Regime of fast fluidization

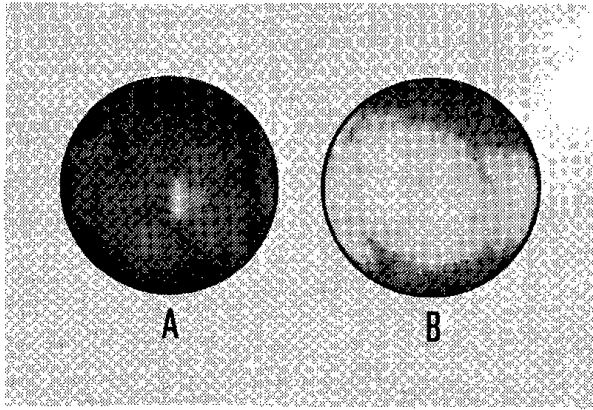


Fig. 9 Typical flow patterns

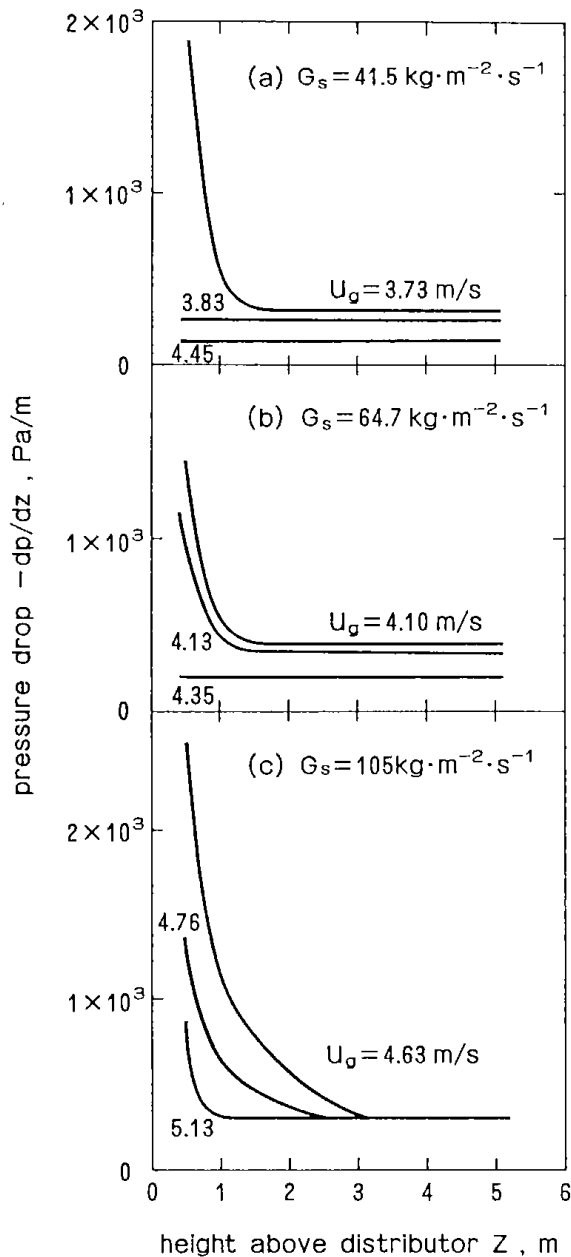


Fig. 10 Pressure drop distributions across the test section for Zimcon sand

速度 U_g が、その粒子循環量での U_{DT} となる。

いくつかの粒子循環量に対して求めた U_{FF} と U_{DT} の値を Fig. 8 に示す。 U_{FF} と U_{DT} で囲まれる領域が高速流動化領域である。粒子循環量が $5.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ よりも小さい場合 U_{FF} と U_{DT} は一致した。すなわち粒子循環量が小さければ流動状態は希薄状態から高速流動化状態を経ずして気泡・乱流流動化状態へと遷移する。これに対して、粒子循環量が大きい場合には、高速流動化状態が2つの流動化状態の間に存在し、粒子循環量が大きければ大きいほど高速流動化状態を与える空塔速度の範囲が増加する。また、高速流動化状態を与える最小のガス空塔速度 1.3 m/s の値は、Yerushalmi と Avidan¹²⁾ が同じ粒子物性値をもつ FCC 粒子を用いて得た輸送速度 U_{TR} の値に等しい。

Fig. 9 に流動状態を撮影した結果を示す。視野は直径約 0.05 m の円である。写真(A)および(B)ともに粒子循環量を一定値 ($45.6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$) に保ち、ガス空塔速度を、それぞれ、 2.12 m/s および 2.79 m/s に設定した場合の結果である。Fig. 8 によれば、この2つの流動状態は、それぞれ、高速流動および希薄輸送の流動状態に属している。写真(A)で色の濃い部分がクラスターであり、その形状は不定型であることがわかる。写真(B)では周囲よりやや濃度の濃い部分があるが、全体に粒子濃度は非常に薄く、 0.02 m 離れた格子板が見える。この可視化の結果から、高速流動化状態ではクラスターが存在することが確かめられた。

2.4 粒子物性の影響

Fig. 2 の実験装置で循環粒子に FCC 粒子を用いると気泡・乱流流動化状態と希薄輸送状態の間に高速流動化状態が存在することがわかった。しかし、装置のディメンジョン等の装置条件あるいは平均粒子径や粒径分布等の粒子物性などが変われば、どのような操作条件で高速流動化状態となり得るかという問題に関してはあまりに多くのパラメーターがあり、今後の研究に待つところが多い。

Fig. 10 は Fig. 2 と同じ実験装置を用い、循環粒子にジルコン砂を使用した場合のライザー内の静圧勾配分布である。ジルコン砂の粒子物性および粒径分布は Table 1 および Fig. 3 に示した。実験は FCC 粒子の場合と同様に粒子循環量を一定に

保ち、ガス空塔速度をパラメーターにして行った。空塔速度が比較的大きい場合、静圧勾配にライザー内で均一で希薄輸送の状態である点、また、粒子循環量を一定に保ち、空塔速度を下げて行くとライザー内の粒子ホールドアップが増加する点はFCC粒子の場合と変わりはない。大きく異なるのは、空塔速度を下げたとき、FCC粒子の場合のようにライザーの下部に均一濃度の濃厚層が、本実験条件下では現れず、粒子ホールドアップが高さとともに急激に減少する点である。観察した流動状態はライザーの最下部で気泡流動層の状態であり、高さが増加するとともにその気泡が壊れて不規則な形となり、粒子の混合状態も気泡流動状態に比べ、より激しいものとなっている。さらに高い部分では、ライザーの壁面でダウンフローが観察される。さらに上部では、循環粒子が希薄輸送の状態で運ばれていく。このように、ジルコン砂を用いた場合には、高速流動化状態は得られなかった。しかし、FCC粒子の場合と同様にある一定の粒子循環量に対してもはやその循環量を維持できなくなる空塔速度 U_{FF} が存在した。Fig.10に示した3つの G_S に対する U_{FF} の値は、それぞれ、図(a)、(b)および(c)中の最小のガス空塔速度の値である。

Fig. 5 と Fig.10の結果から、装置が同一であっても粒子が異なれば流動状態がまったく異なることがわかる。しかし、いずれの流動状態にも、ある空塔速度には saturation carrying capacity (飽和限界輸送量) が存在し、このときの空塔速度が U_{FF} であり、 U_{FF} がいわゆるチョーキング速度にあたる。したがって、FCC粒子の場合、チョーキング速度は高速流動化状態を規定する一つの境界の速度となる。チョーキング速度とそのときの粒子循環量の関係については Zenz と Othmer¹³⁾、Yousfi と Gau¹⁴⁾ および Yang¹⁵⁾ が相関式を導出し、実験結果との比較を行っている。FCC粒子を用いた本実験結果を、Biswas と Leung¹⁶⁾ が Yousfi と Gau¹⁴⁾ の式でよく相関されることを指摘している。しかし、ジルコン砂の場合の U_{FF} はいずれの相関式を用いてもよい相関は得られなかった。これは Yang¹⁵⁾ が述べているように、チョーキング現象は "clear-cut" な現象ではなく管の形状とか粒子物性などに大きく依存し、またチョーキング自体の定義にも問題があるからである。

3. 流動層熱交換器の除霜特性

寒冷地においては外気温が氷点近傍あるいはそれ以下になることが多く、このような条件下で大気からの採熱を行うと蒸発器の伝熱面に霜が付着する。ここでは流動層内に着霜の可能性のある伝熱面を挿入し、流動化粒子の働きにより、どのようにして着霜が妨げるか、あるいは除霜を行い得るかについて考察する^{3,17)}。

3.1 従来の研究

寒冷地において大気から採熱を行う場合、いかにして蒸発器での着霜を防ぐかあるいはいかにして除霜を行うかが大きな問題となっている。

Ditchev¹⁸⁾ は流動層内に蒸発器を挿入し、伝熱係数の実測を行った。流動化粒子は直径が3.77mmのポリエチレン粒子であり、3種類のコイルを用いた。しかし、目的は除霜を積極的に行うのではなく、霜が付着した伝熱面での伝熱係数を測定することにあり、流動層を用いて着霜をいかに防止するか、あるいは除霜がどの程度まで可能であるかについては考察していない。したがって、伝熱面に熱を付加することによる除霜のサイクルにも言及している。

Sarubbi と Chen¹⁹⁾ は流動層熱交換器をヒートポンプシステムの大気採熱器として用いたことを報告している。そしていくつかの条件で流動層の着霜防止あるいは除霜能力について実験を行った。しかし彼らの行った実験条件は限られたもので流動層熱交換器を寒冷地において大気採熱器として用いるためにはより多くの、しかも系統的な実験が必要である。

3.2 実験装置および方法

実験に用いた流動層は、一辺の長さが0.20mの正方断面を有し、高さ1.2mである。分散板は開孔比が1.2%のものを用いた。ブローアを含む実験装置全体は恒温恒湿室内に設置し、室温を-30℃から15℃まで、相対湿度を30%から100%までの範囲で変化させて実験を行った。流動層の静止層高は0.3mとした。実験装置の概略図を Fig.11に示す。

実験に用いた粒子はガラスビーズ、珪砂およびASビーズ(アクリロニトリル・スチレン共重合化合物)の3種類でそれらの粒径分布を Fig.12に、物性値を Table 2 に示す。平均粒径 \bar{d}_p は次式により

Table 2 Particle properties used for heat exchangers

Material	\bar{d}_p μm	ρ_s $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	U_{mf} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	G_{mf} $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	C_{ps} $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	ϵ_{mf} —	ϕ_s —
Glass beads	347	2520	0.17	0.221	0.75	0.46	0.94
Silica sand	363	2600	0.14	0.182	0.80	0.46	0.79
AS beads	282	1070	0.04	0.053	1.35	0.44	0.90

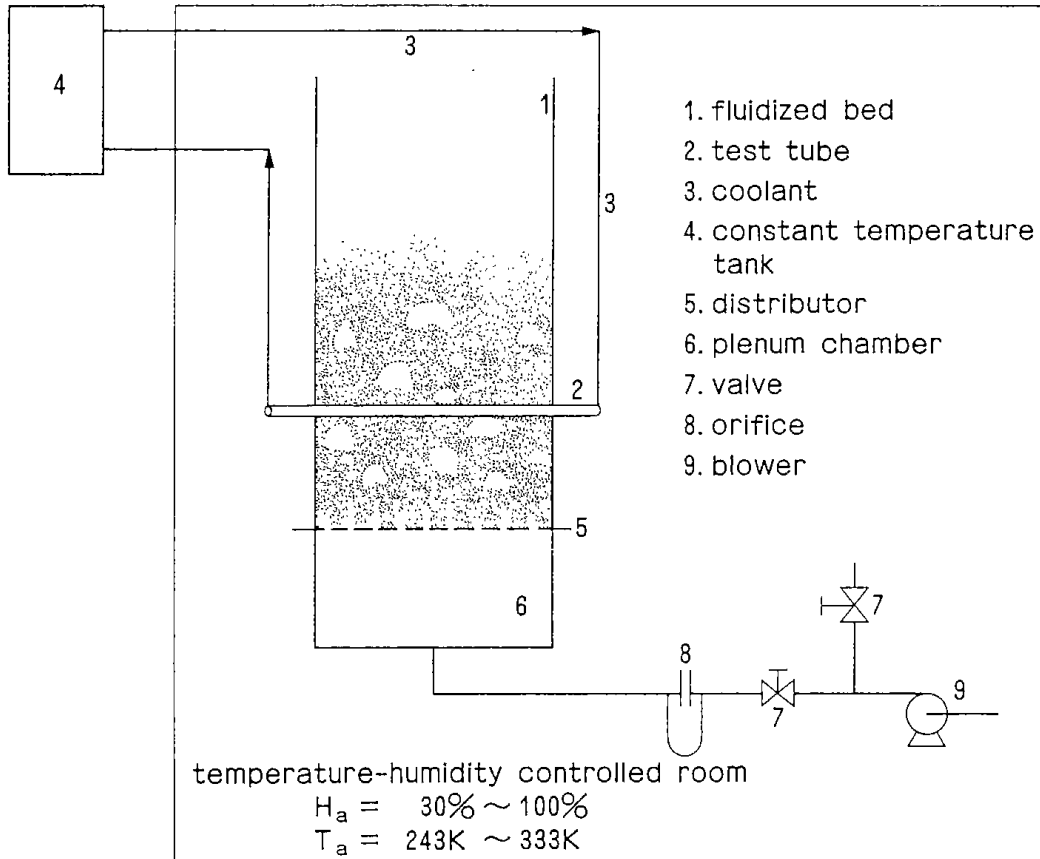


Fig. 11 Schematic diagram of the experimental apparatus of the fluidized bed heat exchanger

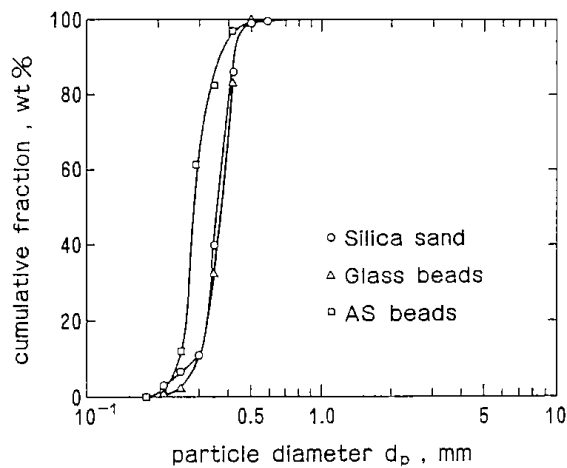


Fig. 12 Size distributions for silica sand, Glass beads and As beads

1. magnesium carbonate
2. thermocouple junction
3. thermocouple
4. heating coil
5. stainless steel tube
6. epoxy resin
7. insulating acrylic plug

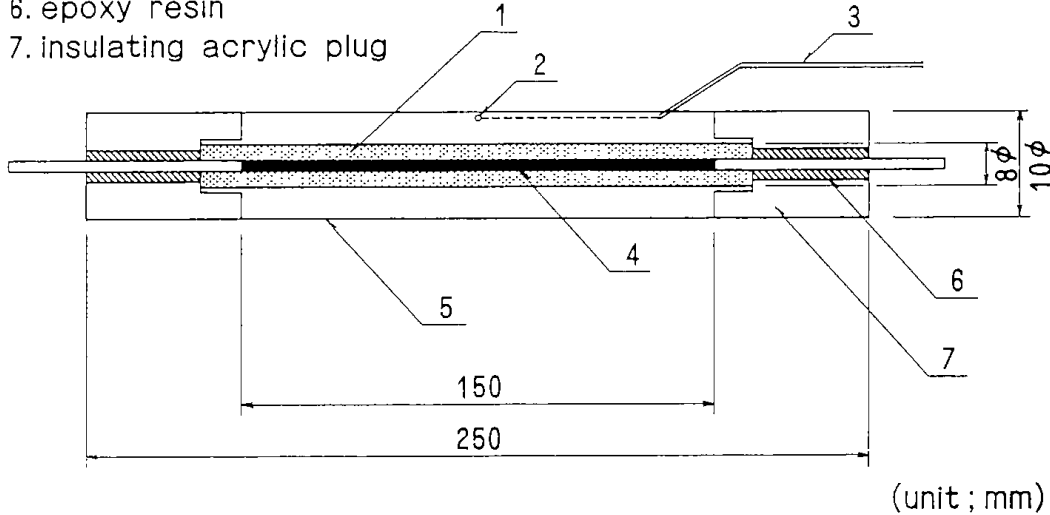


Fig. 13 Schematic of the heat transfer tube

算出した。

$$\bar{d}_p = 1 / (\sum_i (w/d_p)_i) \quad (1)$$

珪砂は粒径、密度ともにガラスビーズに近いが、ガラスビーズに比べ角ばっており形状係数が小さい。ASビーズはガラスビーズに比べ粒径、密度ともに小さい。

着霜実験は氷点下の一定温度に保ったメタノールを外径10mmの銅製のテストチューブ内に循環して行った。テストチューブは分散板から0.2mの高さに水平に層内に挿入した。チューブに付着した霜の厚さは読み取り顕微鏡を用いて測定した。

テストチューブと同じ位置に挿入した伝熱棒を用いて伝熱棒表面と流動層との間の伝熱係数の測定を行った。伝熱係数算出には次式を用いた。

$$h = \frac{q}{A(T_w - T_r)} \quad (2)$$

伝熱棒はステンレス製で外径が10mm、発熱部の長さが150mmであり、発熱部の中央には直径0.5mmの熱電対1本が埋め込まれている。伝熱棒の概略図を Fig.13に示す。温度差を測定する流動層内の熱電対との距離は水平方向に35mmである。伝熱係数の値は伝熱棒の周方向の7カ所の局所値

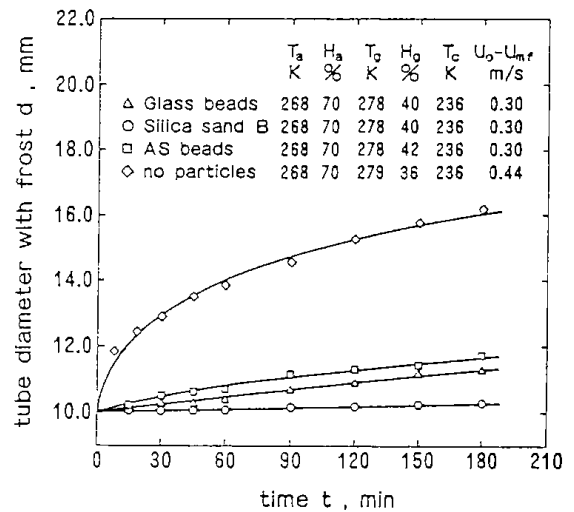


Fig. 14 Variations of frost layer thickness with time

を平均して求めた。伝熱棒のヒーターは直流定電圧電源を用いて加熱した。伝熱棒の両端はアクリル製プラグで断熱したが、赤外線カメラ (Thermo-Camera, Avionics) を用いてその表面温度分布を測定した結果から熱損失は15%程度と推算された。流動層の層内に粒子を入れずに強制対流の状態で測定した結果は13~27W/(m²K)の範囲であり、次式により相関された。

$$Nu_{av} = (0.35 + 0.47Re^{0.52}) Pr^{0.3} \quad (3)$$

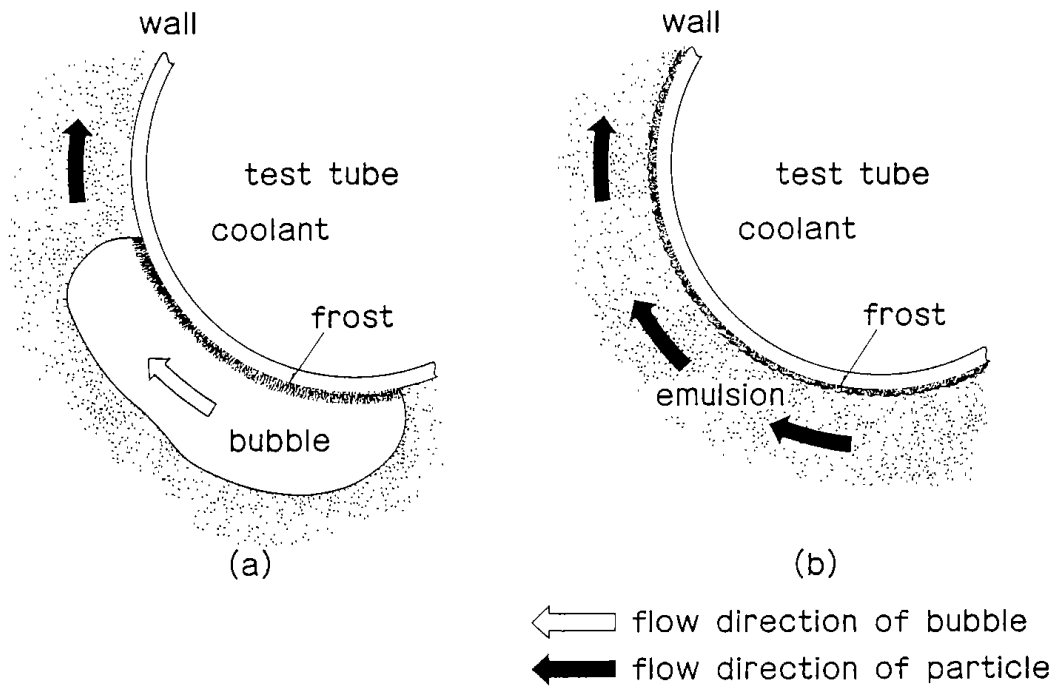


Fig. 15 Model of frost deposition and defrost around a tube

3.3 除霜特性

Fig.14に着霜実験の結果を示す。室内の温度および湿度を、それぞれ、268Kおよび70%に設定して実験を行ったが、流動化空気はブローアにより温度上昇するので、流動化空気の温度、湿度の値はそれぞれ278K、40%に変化した。過剰流動化速度($U_0 - U_{mf}$)は一定の値にした。テストチューブ内を流れる冷媒の温度は各粒子による除霜能力の違いを明確にするため、現実の値(約258K)より低い236Kに設定した。グラフの縦軸は霜の厚さを加えたテストチューブの外径であり、横軸は時間である。t = 0でテストチューブ内に冷媒を流し始め、同時に流動層を流動化した。流動層内に何も粒子を入れない場合の強制対流状態では3時間で3 mmの霜がチューブ表面に付着した。流動層を用いると強制対流状態よりも除霜はなされるが、流動化粒子が異なれば除霜能力にも差がある。粒径、密度がともにガラスビーズよりも小さいASビーズは除霜能力が最も低く、一部の粒子は生成した霜層に付着する。粒径、密度ともにガラスビーズにほぼ等しい珪砂の除霜能力が最も高いが、これは珪砂がガラスビーズに比べ角ばっており(形状係数が小さい)、霜をかきとる能力が高いと考えられる。

流動層内に挿入した伝熱面での霜の付着と除霜

のメカニズムは簡単に考えると Fig.15のようになる。2相説によると、流動層は気泡相とエマルジョン相とから成っており、エマルジョン相のガス濃度は相対的に低い。したがって、気泡相の中に空気中の水蒸気の大部分が存在し、エマルジョン相には水蒸気があまり含まれないと考えられる。Fig.15の(a)に示すように伝熱管が気泡に覆われた場合は気泡中の水蒸気が管表面に凝結して霜が成長する。一方、エマルジョン相が管表面を通過する場合には流動粒子が霜層と接触する。流動化粒子の除霜能力は主に熱的なもの(融かす能力)と力学的なもの(かき取る能力)に起因すると考えられる。流動層の温度が273K以上の場合、伝熱管表面の霜層の一部は流動化粒子により融かされてしまう。層内温度が273K以下の場合、粒子に霜層をかき取る能力が十分にあれば霜は粒子により力学的に除かれる。また粒子にこの能力がない場合は、霜は Fig.15の(b)に示すように伝熱管表面に押し付けられる。そして再び気泡が伝熱管を覆い新しい霜が成長する。このようなパターンの繰り返しにより霜層の密度は徐々に増加する。

Fig.16に3種類の粒子をそれぞれ流動化粒子として用いた場合の伝熱係数の測定結果を空塔速度に対して示す。いずれの粒子についても、ガス空塔速度が最小流動化速度 U_{mf} をこえると伝熱係数

の値は急激に増大する。Fig.14に示した実験では、流動化空気の温度が273K以上になっているので、除霜能力の差が単に力学的な能力の差のみによって説明できるか検討が必要である。Fig.14の実験は過剰流動化速度 ($U_0 - U_{mf}$) が0.3である。Fig.16によれば ($U_0 - U_{mf}$) = 0.3のとき、伝熱係数の値はガラスビーズがわずかに大きいですが、どの粒子もほぼ300W/(m²·K)であり、どの粒子を用いても、層内からテストチューブ表面への顕熱の移動量はほぼ等しく、熱的な能力は同程度であると考えられる。したがって、除霜能力の差はかき取り能力のちがいがから説明できる。

3.4 問題点

以上述べたように流動層熱交換器には除霜能力があり、しかも伝熱面に霜が存在しなければ、流動層は強制対流に比べ10数倍の伝熱係数が得られるので熱交換器として優れている。この理由から、流動層熱交換器を寒冷地用ヒートポンプの大気採熱器として用いれば、除霜操作も不用で高い伝熱係数で採熱が可能となる。しかし、流動層は層全体を均一な流動化状態に維持するために分散器に大きな圧力損失をかけている点、粒子層での圧力損失が大きい点など流動層を動かすエネルギーに問題がある。除霜能力についても、気泡すなわち水蒸気が存在する場での熱交換なので、操作条件あるいは粒子の選択を適切に行わなければ逆に着霜を促進してしまう。また、外気温の変化に対し

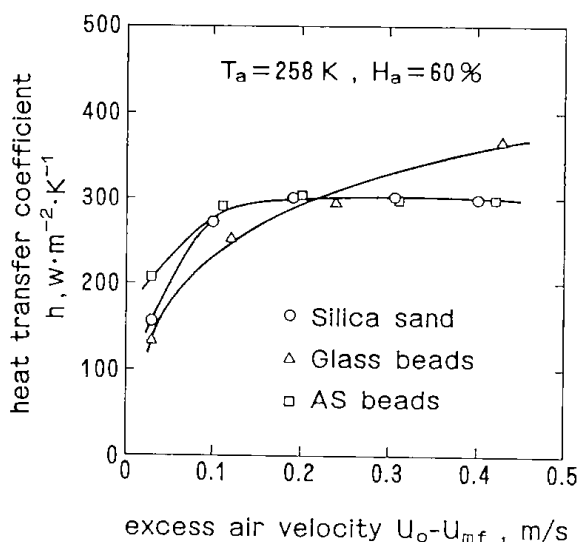


Fig. 16 Heat transfer coefficients in the fluidized bed

て採熱量を変える場合も、単に空塔速度を変化させて対応することしかできず、空塔速度の選択が着霜とも密接な関わりを持っている点を考え合わせると、流動層熱交換器の操作条件はかなり限られたものになるであろう。

4. 粒子循環型熱交換器

4.1 循環流動層の適用

流動層熱交換器のもつこのような問題点を考慮し、移動層内に蒸発器を挿入し、移動層とライザーの間を粒子が熱媒体として循環する粒子循環型熱交換器の流動および伝熱特性について実験的考察を行った²⁰⁾。Fig.17に粒子循環型熱交換器の概要を示す。ライザー内で循環粒子は空気より熱を得る ($T_{s1} \rightarrow T_{s2}$)。冷やされた ($T_{g1} \rightarrow T_{g2}$) 空気は系外へ放出されるが、粒子は移動層内に入り、層内を下降する間に蒸発器に熱を与え ($T_{s2} \rightarrow T_{s1}$)、層底部からライザーに戻る。粒子循環型熱交換器を用いるとライザー部での空隙間率が大き

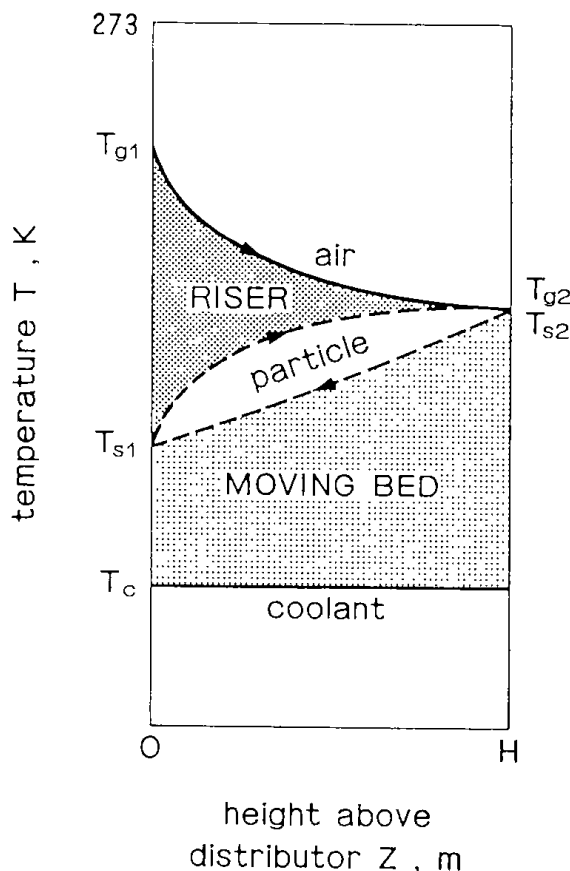


Fig. 17 Conception of solid circulating in a heat collector

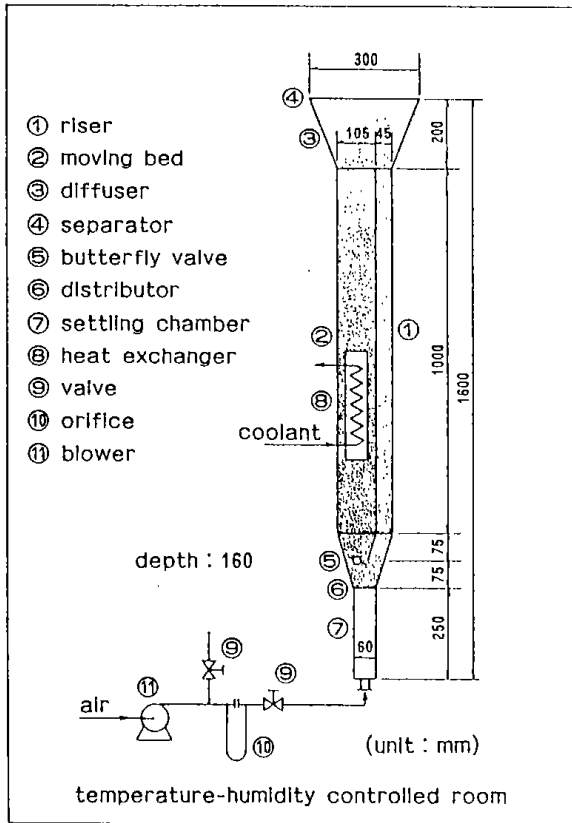


Fig. 18 Schematic diagram of the experimental apparatus of the solid circulating heat collector

く、特別な分散器も不用となるので、圧力損失が流動層に比べかなり小さくなる。また、霜は空気中の水蒸気が凝結して生成するので、流動層に比べ空気流れの少ない移動層内に蒸発器を置くと、蒸発器表面での着霜の可能性を著しく減じることができる。

4.2 実験装置および方法

実験装置の概略図を Fig.18に示す。装置はライザーと移動層を組み合わせたもので内部の粒子が観察できるように透明アクリル板で製作した。ブローアを含めた装置全体は、流動層熱交換器と同様に、低温の恒温恒湿室に設置した。循環粒子は移動層下部からライザー下部に入り、空気によって上方へ搬送され、ディフューザー内で減速し、移動層に再び戻る。粒子循環量は移動層下部のバタフライバルブで調節し、移動層内を下降する粒子速度から次式を用いて算出した。

$$G_s = \rho_s U_{s2} (1 - \epsilon_{mf}) \quad (4)$$

移動層内には蒸発器を想定した長さ300mm、幅150mm、厚さ13mmのプレート状の粒子冷却器2枚を移動粒子の流れと平行に挿入し、内部には一定温度に保った冷媒を流した。セパレーターおよびディストリビューターは100メッシュのステン

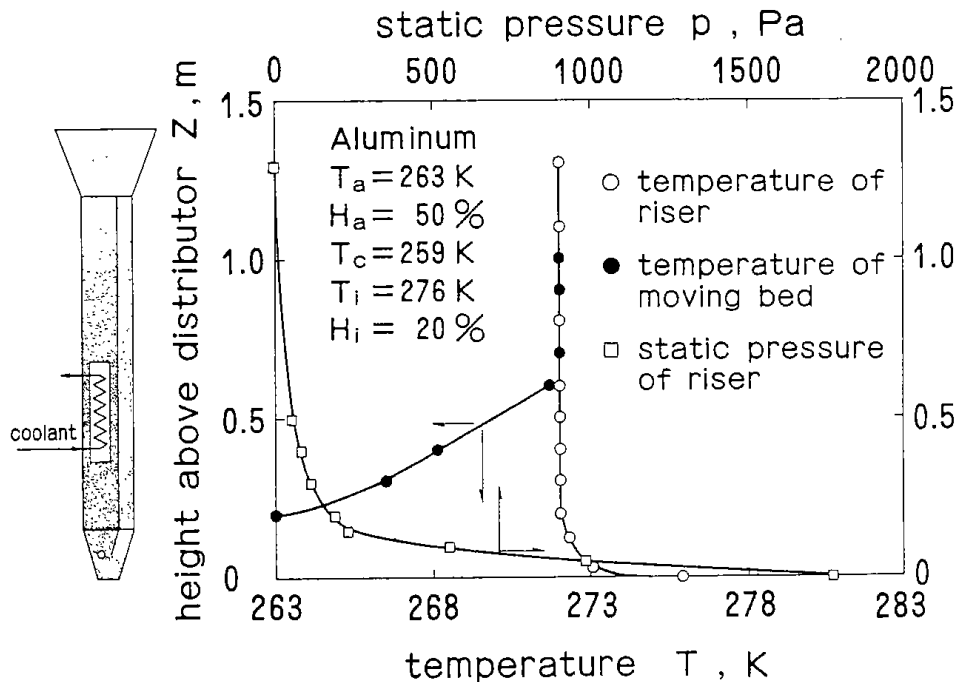


Fig. 19 Typical temperature and static pressure distributions along the apparatus

レス製金網である。したがって、ライザー内に空気のみを約10m/sの速度で流した場合でも金網による圧力損失は10Pa程度であった。循環粒子はアルミニウム粒子でその粒径分布をFig.3に、主な物性値をTable1に示す。移動層の層高は約0.9mである。移動層内を下方から上方へ流れる空気流量は移動層部の静圧勾配から次式に示す修正したErgunの式²¹⁾を用いて求めたが、本実験範囲ではライザー内の空気流量に比べ無視小であった。

$$\frac{\Delta P}{\Delta Z} = \left[\frac{150\mu(1-\epsilon_{mf})^2}{(\phi_s \bar{d}_p \epsilon_{mf})^2} + \frac{1.75\rho_f(1-\epsilon_{mf})U_{s22}}{\phi_s \bar{d}_p \epsilon_{mf}} \right] U_{s22} \quad (5)$$

$$U_{s22} = \left| \frac{U_{g2}}{\epsilon_{mf}} - \frac{G_s}{\rho_p(1-\epsilon_{mf})} \right| \quad (6)$$

4.3 実験結果

Fig.19に粒子循環型熱交換器の温度および静圧分布の測定結果の一例を示す。室内の温度、湿度および冷媒の温度をそれぞれ263K、50%および259Kに保った。装置内の条件はライザー部の空気流速が2.8m/s、粒子循環量が1.82kg/(m²s)、移動層内の粒子下降速度が1.5mm/sである。ライザー内の温度分布の測定結果から、ライザー内の温度は分散器から約0.2m以上の高さで一定温度になっている。また静圧分布の測定結果から、ライザー下部には約0.2mの高さまで粒子濃度が濃い。このことから、ライザー内での空気と粒子の熱交換は粒子濃度の濃いライザー下部で完結すると思われる。この条件で3時間、連続運転の実験を行ったが、冷却器表面には着霜が認められなかった。また、循環する粒子の動きにも実験開始から全く変化はなかった。

ライザー内での粒子の挙動および濃度は粒子と空気の熱交換およびライザー部の圧力損失に大きく影響する。Fig.20はライザー内のガス空塔速度 U_{g1} を一定に保ち粒子循環量 G_s を変化させた場合のライザー内の静圧勾配分布である。(a)~(c)の各図において最大の G_s が、そのガス空塔速度 U_{g1} の最大粒子輸送量である。換言すれば G_s に対する U_{FF} を求めたことになる。 $U_{g1}=2.8$ m/sの条件では静圧勾配が高さとともに減少し、2.4で述べたジルコン砂を用いて得られた静圧勾配の結果と類似であり、ライザー内の流れの状態は高速流動化状態とはいえない。 $U_{g1}=4.5$ m/sの条件で G_s が大き

いとき、ライザー内が粒子濃度が均一である濃厚な層と希薄な層とに分かれており、ライザー内の流れは2.3で述べた高速流動化状態となっている。高速流動化状態は固気の接触が非常に良好な流動状態であり、空気と粒子の熱交換には適している。しかし、この状態にするとライザー内での粒子ホールドアップが上昇し、圧力損失をさほど低くは抑えられない。Fig.19の流動状態は高速流動化状態ではないが、粒子と空気の熱交換はライザー下部の粒子濃度が高い部分で完結している。したがって、高速流動化状態にこだわらずに、ライザー内の粒子ホールドアップを熱交換の条件を満足しながらどれだけ下げられるかについての検討が必要となろう。

移動層内にFig.13に示した伝熱棒を水平に挿入して測定した伝熱係数の値を粒子下降速度に対してFig.21に示す。粒子下降速度が4~13mm/sの範囲では伝熱係数の値は約220W/(m²K)となり、流動層の伝熱係数よりは小さいが、強制対流の際の伝熱係数の値に比べかなり大きい。

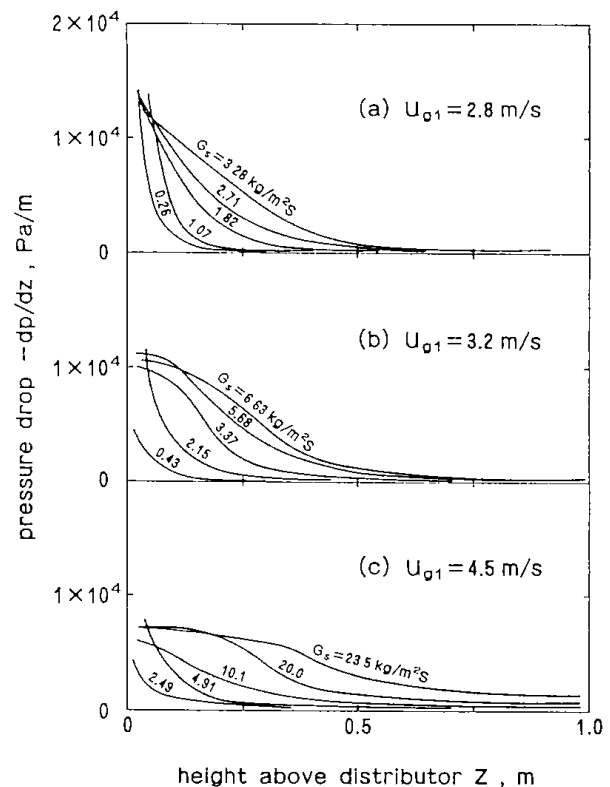


Fig. 20 Pressure drop distributions across the test section for Aluminum particles

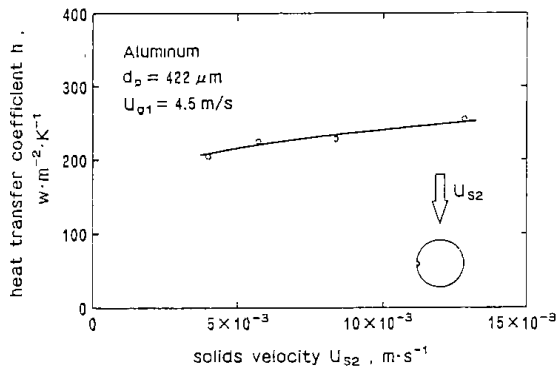


Fig. 21 Heat transfer coefficients in the moving bed

5. 結 論

循環流動層の基礎とその応用例について述べた。高速流動化状態についてはまだまだ不明な点が多く、装置形状、操作条件あるいは粒子物性を考慮して基礎研究を進めなければならない。しかし、循環流動層は、本稿で述べたように、従来の気泡流動層よりも優れた除霜能力を持つ熱交換器に適用できる。循環流動層は粒子を循環するメリットを十分に活かし、他にも実用的に数多く利用され得る装置であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Takeuchi, H., et al., Powder Tech., 47 (2), P. 195 (1986)
- 2) Takeuchi, H., et al., Proc. of World Congress III of Chem. Eng., Tokyo, 81-156 (1986)
- 3) Takeuchi, H., et al., Proc. of Int. Symp. on Cold Regions Heat Transfer, Edmonton, P. 171 (1987)
- 4) Grace, J.R., "Fluidized Bed Hydrodynamics" in "Handbook of Multiphase Systems", Hetsroni, G. (ed), Hemisphere Pub. (1982)
- 5) Geldart, D., Powder Tech., 7, P. 285 (1973)
- 6) Yerushalmi, J. and N.T. Cankult, Powder Tech., 24, P. 187 (1979)
- 7) Li, Y. and M. Kwauk, "Fluidization", Grace, J.R. and J.M. Matsen (eds.), Plenum Press, P. 537 (1980)
- 8) Rhodes, M.J. and D. Geldart, Proc. of 1st Int. Conf. on Circulating Fluidized Beds, Halifax, Nova Scotia, (1985)
- 9) Gajdos, L.J. and T.W. Bierl, Topical Report for the U.S.DOE, Contract No. EX-C-76-01-2449. U.S.DOE, Washington, D.C. (1978)
- 10) Weinstein, H., et al., Proc. of 5th Int. Conf. on Fluidization, P. 329 (1986)
- 11) 井伊谷ら, 粉体工学会誌, 3, P.424 (1966)
- 12) Yerushalmi, J. and A. Avidan, "Fluidization", Davidson, J.F., et al. (eds.), Academic Press, P. 225 (1985)
- 13) Zenz, F.A. and D.F. Othmer, "Fluidization and Fluid-Particle Systems", Reinhold Pub. (1960)
- 14) Yousfi, Y. and G. Gau, Chem. Eng. Sci., 29, P. 1939 (1974)
- 15) Yang, W.C., Powder Tech., 35, P. 143 (1983)
- 16) Biswas, J. and L.S. Leung, Powder Tech., 51, P. 179 (1987)
- 17) 武内ら, 化学工学協会北海道大会講演要旨集, A213 (1987)
- 18) Ditcher S., Proc. of Int. Cong. on Refrigeration, 4, P. 250 (1978)
- 19) Sarubbi R.G. and J.C. Chen, DOE/ET/11297-T1 (1981)
- 20) 武内ら, 化学工学協会北海道大会講演要旨集, A214 (1987)
- 21) L.S. Leung, "Fluidization", Grace, J.R. and J.M. Matsen (eds.), Plenum Press, P. 25 (1980)

NOTATION

A	= surface area of heat transfer tube,	m ²
C _{pf}	= specific heat of fluidized air at constant pressure,	kJ/(kg·K)
C _{ps}	= specific heat of solid particles,	kJ/(kg·K)
D	= diameter of test section,	mm
d	= tube diameter with frost,	mm
d _p	= particle diameter,	m

\bar{d}_p	= mean particle diameter defined by equation (1),	m
d_o	= tube diameter,	m
G	= superficial mass fluidized air velocity,	kg/(m ² ·s)
G_s	= solid circulation rate,	kg/(m ² ·s)
H	: height of equipment,	m
H_a	= relative humidity of the temperature-humidity controlled room,	%
H_g	= relative humidity at the inlet of the fluidized bed,	%
H_i	= relative humidity at the inlet of the riser,	%
h	= heat transfer coefficient,	W/(m ² ·K)
h_{av}	= average heat transfer coefficient,	W/(m ² ·K)
k_f	= thermal conductivity of air,	W/(m·K)
k_s	= thermal conductivity of particles,	W/(m·K)
Nu_{av}	= average Nusselt number = $(h_{av}d_o)/k_f$,	—
p	= pressure,	Pa
Pr	= Prandtl number = $(\mu c_{pf})/k_f$,	—
q	= electrical power supplied to the heater,	W
Re	= Reynolds number = $(d_o u_o p_f)/\mu$,	—
T_a	= temperature of the temperature-humidity controlled room,	K
T_c	= temperature of coolant,	K
T_g	= air temperature at the inlet of the fluidized bed,	K
T_{g1}	= air temperature at the inlet of the riser,	K
T_{g2}	= air temperature at the outlet of the riser,	K
T_i	= air temperature under the distributor,	K
T_r	= reference temperature,	K
T_{s1}	= temperature of solid particles at the bottom of the moving bed,	K
T_{s2}	= temperature of solid particles at the top of the moving bed,	K
T_w	= surface temperature of the heat transfer tube,	K
t	= time,	min
U_{DT}	= onset gas velocity of dilute transport fluidization,	m/s
U_{FF}	= onset gas velocity of fast fluidization,	m/s
U_{TR}	= transport velocity,	m/s
U_g	= superficial gas velocity in riser,	m/s
U_{mb}	= onset gas velocity of minimum bubbling fluidization,	m/s
U_{mf}	= onset gas velocity of bubbleless state,	m/s
U_{ms}	= onset gas velocity of slugging fluidization,	m/s
U_{mt}	= onset gas velocity of turbulent fluidization,	m/s
U_o	= gas velocity,	m/s
u_{ch}	= choking velocity,	m/s
u_{g1}	= superficial air velocity in the riser,	m/s
u_{g2}	= superficial air velocity in the moving bed,	m/s
u_{mf}	= minimum fluidized velocity,	m/s
u_{s2}	= mean linear velocity of descending particles,	m/s
u_t	= terminal velocity of a falling particle,	m/s
u_o	= superficial gas velocity,	m/s
w	= weight fraction of particles in a specified size range,	—
z	= height along equipment,	m
ϵ_{mf}	= void fraction in a bed at minimum fluidizing,	—
μ	= air viscosity,	Pa·s
ρ_f	= air density,	kg/m ³
ρ_s	= particle density,	kg/m ³
Φ_s	= sphericity of a particle,	—
Δp	= pressure drop of fluidized bed,	Pa

Basic Studies on Circulating Fluidized beds and Its Application to a Heat Exchanger

Hiromi TAKEUCHI

Abstract

Basic studies on circulating fluidized beds were performed. And it is concluded that the regime of fast fluidization is characterized by two velocities, U_{FF} and U_{DT} , based on new data from measurement of the static pressure distribution in the bed under a wide range of the solid rate controlled independently of the gas velocity. In the state of fast fluidization, the pressure of densely packed cluster of solids near the center core part of the bed is ascertained by means of flow visualization.

On the other hand, the circulating fluidized bed was applied to a new heat collector from the air without experiencing frost problems. Because, in cold regions, how to prevent and/or remove the frost layer deposited on the cooling surface of the evaporator is an especially important problem. The fluidized bed heat exchanger can prevent and/or remove a frost layer, and promises a high value of heat transfer coefficient between the air and the cooling surface of the evaporator. But the fluidized bed has two disadvantages. Firstly, it requires a high pressure drop for its distributor. Secondly, if a small diameter and weight particles are used for the fluidized particles, frost formation on cooling surfaces will be promoted.

Taking account of such defects of the fluidized bed, a new solid circulating heat collector was devised. It consisted of a moving bed and a riser, with solid particles circulating between them. The cooling surfaces of the evaporator were inserted into the moving bed in order to prevent frost formation. Using a small apparatus, experimental studies were performed to clarify the characteristics of solid circulation, heat transfer and frost prevention.

北海道工業開発試験所報告

第 50 号

平成 2 年 3 月 25 日 印刷
平成 2 年 3 月 25 日 発行

発 行 所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番 1 号
電 話 011 (851) 0 1 5 1
正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水 2 条 1 丁目
電 話 011 (811) 7 1 5 1

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

No. 50 March 1990

Contents

The Development of Coal Liquefaction Technology and Its Related Research Activities in the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido	(1)
Ryoichi YOSHIDA	
Development of Coal Liquefaction Processes in England and West Germany	(16)
Tadashi YOSHIDA	
THE DEVELOPMENT OF COAL GASIFICATION TECHNOLOGY AND RESEARCH ACTIVITIES OF GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO (GIDLH)	(30)
Kunihiro KITANO	
NITRIC OXIDE EMISSION FROM FLUIDIZED BED AND CIRCULATING FLUIDIZED BED COAL COMBUSTORS	(41)
Toshimasa HIRAMA and Tadatoshi CHIBA	
Characterization and Treatment of Product Waters from Coal Liquefaction	(51)
Kozo ISHIZAKI, Hidetoshi MATSUYAMA, Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA	
Biodegradability of Organic Compounds in Coal Conversion Wastewater ...	(61)
Yuji YOKOTA, Kozoh ISHIZAKI Shigenobu TANAKA and Hidetoshi MATSUYAMA	
Energy Recovery Technology from Peat	(70)
Hideo HOSODA	
Gasification of Cellulosic Wastes for Power Generation	(78)
Masakatsu MIURA, Kazuhiko NIKAWA	
Hydrocracking of High-temperature Coal Tar Pitch Comparison of Catalytic Activities and Analysis of Hydrocracked Products	(87)
Mikio MORITA and Kunio HIROSAWA	
Basic Studies on Circulating Fluidized beds and Its Application to a Heat Exchanger	(99)
Hiromi TAKEUCHI	

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jo, 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan