

北海道工業技術研究所報告

REPORTS

OF

THE HOKKAIDONA NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第 68 号

1996 年 12 月

工 業 技 術 院

北海道工業技術研究所

北海道工業技術研究所報告第68号

目 次

和文要旨	1
英文要旨	3
—— 報 文 ——	
流動層石炭燃焼装置からの N_2O と NO_X 発生量の同時低減法	8
細田 英雄, 平間 利昌, 青木 秀敏	
流動層燃焼装置からの N_2O と NO_X の発生と 燃料中窒素の化学結合形態との関連についての実験的検討	16
平間 利昌, 細田 英雄, 佐々木正秀, 原田 道昭 鈴木 善三, 守富 寛	
ベンチスケール石炭直接液化反応器の反応解析	23
井戸川 清, 佐々木正秀, 池上真志樹, 永井 秀明 成田 英夫, 佐々木皇美, 小谷川 毅, 福田 隆至 山本 光義, 吉田 忠, 前河 涌典, 千葉 忠俊	
オイルサンドビチューメンの アップグレーディングに及ぼす石炭系油及び石炭の添加効果	31
吉田 忠, 永石 博志, 佐々木正秀, 山本 光義 小谷川 毅, 佐々木皇美, 井戸川 清, 福田 隆至 前河 涌典	
石炭とオイルサンドビチューメンとのコプロセッシング	38
吉田 諒一, 石黒 秀美, 宮沢 誠, 成田 英夫 吉田 忠, 前河 涌典	
石炭灰の可溶性に関する研究	43
D.L.Pugal, A.B.Herrera, T.A.Quilao, W.A.Balais, F.I.Abarquez, H.H.Bion, C.G.Magpantay, F.D.Vinluan 山田 勝利, 鶴江 孝, 武田 詔平, 石崎 紘三	
深夜電力で駆動するヒートポンプを用いた蓄熱式床暖房	52
山口 宗宏, 佐山 惣吾, 米田 弘和, 岩本 欣也 原田 光博, 渡辺 悟, 深井 一夫	

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE, No.68

Contents

Abstracts (Japanese)	1
Abstracts (English)	3
 —— Research Papers ——	
Simultaneous Reduction Techniques of Nitrous and Nitrogen Oxides from Fluidized-Bed Coal Combustor	8
Hideo HOSODA and Toshimasa HIRAMA	
An Experimental Study on the Effect of Nitrogen Functionality on N ₂ O and NO _x Emissions in Fluidized Bed Combustion	16
Toshimasa HIRAMA, Hideo HOSODA, Masahide SASAKI, Michiaki HARADA, Yoshizo SUZUKI and Hiroshi MORITOMI	
Analysis of Coal Liquefaction Reaction in a Bench-Scale Direct Coal Liquefaction Reactor	23
Kiyoshi IDOGAWA, Masahide SASAKI, Hiroshi NAGAISHI, Hideo NARITA, Akiyoshi SASAKI, Takeshi KOTANIGAWA, Takashi FUKUDA, Mituyoshi YAMAMOTO, Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA	
Addition Effects of Coal-Derived Oil and Coal on Upgrading of Oil Sand Bitumen	31
Tadashi YOSHIDA, Hiroshi NAGAISHI, Masahide SASAKI, Mitsuyoshi YAMAMOTO, Takeshi KOTANIGAWA, Akiyoshi SASAKI, Kiyoshi IDOGAWA, Takashi FUKUDA, Ryoichi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA	
Coprocessing of Coal and Oil Sand Bitumen	38
Ryoichi YOSHIDA, Hidemi ISHIGURO, Makoto MIYAZAWA, Hideo NARITA, Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA	
Studies on the Fusibility of Coal Ash	43
D.L.PUGAL, A.B.HERRERA, T.A.QUILAO, W.A.BALAI, F.I.ABAUQUEZ, H.H.BION, C.G.MAGPANTAY, F.D.VINLUAN, Katsutoshi YAMADA, Takashi TSURUE, Shohei TAKEDA and Kozo ISHIZAKI	
Heat Storage-Type Floor Heating System with Heat Pump Driven by Discount Electricity Supplied at Night	52
Munehiro YAMAGUCHI, Sogo SAYAMA, Hirokazu YONEDA, Kin-ya IWAMOTO, Mitsuhiro HARADA, Satoru WATANABE and Kazuo FUKAI	

〈要 旨〉

流動層石炭燃焼装置からの N_2O と NO_x 発生量の同時低減法

細田 英雄, 平間 利昌, 青木 秀敏

気泡流動層石炭燃料装置からの亜酸化窒素 (N_2O) と窒素酸化物 (NO_x) の同時低減法について, 内径が約16cmのベンチスケール装置を使って実験的に評価・検討した。まず赤泥, 酸化カルシウム, 水酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムなどの微粉粒子を石炭と一緒にまたはサイクロン直前の煙道に供給して接触効果を調べた。結果として, これらの粒子は N_2O 分解の効果が少ない一方で NO_x の増加をもたらした。炉頂にプロパンガスを吹き込み過剰空気で燃焼する排ガス加熱法の場合も NO_x 発生量が増加した。2 段燃焼法は N_2O と NO_x の同時低減に効果的であったが, 低減率は40%以下であった。

2 段燃焼の効果を高めるための新しい燃焼法として, 1 次燃焼部を空気不足状態に保ったまま 2 次燃焼部にプロパンガスとプロパンガスの量論空気量よりも少ない空気を吹き込み, さらに 3 次空気をフリーボード上部に吹き込む改良型 3 段燃焼法を検討した。この方式ではフリーボードの最高温度が925℃程度で N_2O の低減率が85%以上にも達し, さらに NO_x 発生量が 2 段燃焼法より少なくなった。したがって, ここで新しく提案した改良型 3 段燃焼法は現時点で最良の同時低減法といえる。

キーワード: 流動層燃焼, 石炭, 亜酸化窒素, 窒素酸化物, 3 段燃焼, 燃焼ガス吹き込み, 接触分解

流動層燃焼装置からの N_2O と NO_x の発生と燃料中窒素の化学結合形態との関連についての実験的検討

平間 利昌, 細田 英雄, 佐々木正秀, 原田 道昭, 鈴木 善三, 守富 寛

本研究は流動層燃焼における N_2O と NO_x の発生特性と石炭中窒素の化学結合形態との関連性を明らかにすることを目的としている。ピリジン型, ピロール型, アミン型など結合形態が異なる 5 種類の窒素化合物を灯油または石炭と一緒に, 直径が0.16mで高さが 3 mの気泡流動層で燃焼した。

結果として, N_2O あるいは NO_x の発生量と燃料中窒素の結合形態の間に一義的な相関関係は認められず, また, いずれの窒素化合物からも反応中間体としての HCN と NH_3 の両方の生成が認められた。これらの結果から, 流動層燃焼炉内では, 一旦熱分解によって生成した反応中間体が他の反応中間体に転換する 2 次的な反応が, N_2O と NO_x の生成過程において重要な役割を果たしているものと考えられた。また, 窒素化合物と灯油の混焼の場合の方が, 石炭との混焼の場合よりも N_2O への転換率は低くなり, 一方で NO_x への転換率は高くなった。

キーワード: 流動層燃焼, N_2O , NO_x 窒素, 化学結合形態

ベンチスケール石炭直接液化反応器の反応解析

井戸川 清, 佐々木正秀, 池上真志樹, 永石博志, 成田英夫, 佐々木皇美,
小谷川 毅, 福田隆至, 山本光義, 吉田 忠, 前河涌典, 千葉忠俊

太平洋炭の液化反応実験を, 溶媒に脱晶アントラセン油, 触媒に赤泥/硫黄を用い, 急速昇温操作の回分式反応器と流通式反応器で行い, 得られた結果を2反応種モデルで解析し, 液化反応速度定数を得た。さらに, それらの速度定数を用い, 連続式液化反応器の石炭転化率を完全混合槽モデルによって推算した。

溶媒に脱晶アントラセン油を用いた場合, 石炭中の難反応成分の反応速度定数は回分式反応器と流通式反応器の場合では異なった。これは両者の溶媒中の水素供与性溶剤濃度の相違に起因するものと考えられる。

石炭転化率の実測値と計算値はほぼ一致した。したがって, 難反応成分の速度定数において, 頻度因子は変化するが, 活性化エネルギーは変化しないことがわかった。また, 本条件下のスラリー滞留時間は, ガスホールドアップのみを考慮して計算した値で表すことができた。

キーワード: 石炭液化, 液化反応器, 予熱器, 反応速度定数, 石炭転化率, ガスホールドアップ

オイルサンドビチューメンの アップグレーディングに及ぼす石炭系油及び石炭の添加効果

吉田 忠, 永石 博志, 佐々木正秀, 山本 光義, 小谷川 毅,
佐々木皇美, 井戸川 清, 福田 隆至, 前河 涌典

ビチューメン/石炭のコプロセス反応において観察される相乗効果について, これら原料間で起こる水素移行との関連で検討された。本研究では, ビチューメンおよび石炭液化油の単独水素化処理, 並びにビチューメンと液化油あるいは石炭との共処理の2通りの反応が行われた。450℃のビチューメンの単独水素化処理では, 反応前に比べてピッチ留分の増大と軽質油の減少すなわち不均化反応が起きたが, 5~10 wt% の液化油あるいは石炭の添加により抑制された。これらの結果から, 液化油および石炭はコプロセス反応においては水素供与体あるいはシャトラーとして作用することが明らかになった。またこれらの添加はビチューメンの分解を促進させ, 343℃以下の軽質油留分を増大させた。石炭のトルエン可溶分への転化は, スラリー中の石炭自身の濃度に影響されたが, 石炭から油分への生成は極めて小さいと考えられた。

キーワード: 石炭, ビチューメン, コプロセス反応, 相乗効果, 水素移行

石炭とオイルサンドビチューメンとのコプロセッシング

吉田 諒一, 石黒 秀美, 宮沢 誠, 成田 英夫, 吉田 忠, 前河 涌典

カナダ産 Battle River 炭と Cold Lake オイルサンドビチューメンとのコプロセッシングにおける450℃, 121分 (Ni-Mo 触媒存在下) の転化率は97.1%に達し, 既報¹²⁾ のアントラセン油/赤泥・硫黄触媒系での450℃, 120分の95.7%を上回っており, Cold Lake オイルサンドビチューメンが反応溶剤として有効であることを示している。

また Battle River 炭と Cold Lake オイルサンドビチューメンとのコプロセッシングにおいて, Ni-Mo 触媒は水素消費率が赤泥・硫黄触媒と同程度であるにもかかわらず, 赤泥・硫黄触媒に比べ反応初期段階において転化率に対する効果が大きく, アスファルテンの低減に効果を示し, ヘテロ元素の除去に対しても優れた活性を有し, 水素利用効率の面でも優れている。さらに反応温度450℃では, 水素化, 脱ヘテロ元素化および低分子化のようなオイル生成物の高品質化が進行している。

キーワード: コプロセッシング, 石炭, オイルサンドビチューメン, 反応溶剤, 触媒

石炭灰の可溶性に関する研究

D.L.PUGAL, A.B.HERRERA, T.A.QUILAO, W.A.BALAIIS,
F.I.ABARQUEZ, H.H.BION, C.G.MAGPANTAY, F.D.VINLUAN
山田 勝利, 鶴江 孝, 武田 詔平, 石崎 紘三

フィリピンのカラカ石炭火力発電所（バタンガス州）から発生する石炭灰（フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ）とライムストーンを原料として、同国の環境に適応した脱硫剤の製造を試みる。従って、石炭灰の化学的・物理的特性を把握することを目的として化学組成、X線回折パターン、熱履歴等を測定し、国内の石炭灰との比較検討を行った。

キーワード：石炭灰，化学組成，熱履歴

深夜電力で駆動するヒートポンプを用いた蓄熱式床暖房

山口 宗宏, 佐山 惣吾, 米田 弘和, 岩本 欣也, 原田 光博, 渡辺 悟, 深井 一夫

夜間電力（11PM－7AM）8時間で駆動するヒートポンプを熱源に用いる蓄熱式床暖房について実験を行った。用いた潜熱蓄熱材（PCM）は芒漿（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{N}_2\text{O}$ ）のパッケージでその融解温度は 32°C ，凝固温度は 30°C ，蓄熱量は $43\text{ W} \cdot \text{h}/\text{km}$ （ $T = 10^\circ\text{C}$ ）である。床暖房実験室は木造窓無し約 40 m^2 で，室内のステージ（ 1.2 mH ）に温水パネル（ 5 mm T ，プラスチック製， 26 m^2 ）を敷設し，その上面にPCMを重ねて敷設した（その全蓄熱量は 28.5 kW ）。

ヒートポンプは8時間運転16時間休止のサイクリック操業であるので，24時間運転の場合と比べて3倍の採熱量を必要とする。このため採熱量が従来の約3倍を目標として垂直型ポンプ内蔵濡れ膜式地中採熱管を開発した。得られた床暖房実験から熱収支計算を行い，本システムの実用性について検討した。

キーワード：床暖房，蓄熱，ヒートポンプ

〈Abstracts〉

Simultaneous Reduction Techniques of Nitrous and Nitrogen Oxides from Fluidized-Bed Coal Combustor

Hideo HOSODA, Toshimasa HIRAYAMA and Hidetoshi AOKI

Some techniques for simultaneous reduction of nitrous and nitrogen oxide emissions in bubbling fluidized-bed combustion were systematically examined and evaluated with an experimental combustor having an inner diameter of 0.16m. Several kinds of fine solid particles, such as red mud, calcium and magnesium oxides, were fed into the fluidized bed with coal and injected into the flue gas duct. No satisfactory effect on nitrous oxide decomposition was found from the above experiments. Although propane gas injection with premixed air into the top of the freeboard decreased nitous oxide substantially, nitrogen oxides emission increased remarkably. Two-stage combustion was rather effective for simultaneous reduction of nitrous and nitrogen oxides. An Improved Three-Stage combustion System (ITS) in which propane gas with substoichiometric air was injected from the secondary-air injection port was examined to reinforce the effectiveness of two-stage combustion. Excellent performance in the system, more than 85% of reduction ratio for nitrous oxide without and increase in nitrogen oxides, was confirmed at a maximum freeboard temperature of around 925°C .

Key Words: Fluidized-bed combustion, Coal, Nitrous oxide, Nitrogen oxide, Three-stage combustion, Fuel gas injection, Catalytic decomposition

An Experimental Study on the Effect of Nitrogen Functionality on N₂O and NO_x Emissions in Fluidized Bed Combustion

Toshimasa HIRAMA, Hideo HOSODA, Masahide SASAKI,
Michiaki HARADA, Yoshizo SUZUKI and Hiroshi MORITOMI

To elucidate the effect of nitrogen functionality of coals on N₂O and NO_x emissions, five kinds of model compounds, such as pyridine, pyrrole and aniline, were burnt with kerosene or coal in an experimental fluidized bed having 0.16m inner diameter and 3m height.

No remarkable difference in N₂O and NO_x emission levels was found among the model compounds in spite of the different nitrogen functionality. Furthermore, simulteneous formation of HCN and NH₃, which would be of precursors respectively for N₂O and NO_x formation reactions, in the combustor was recognized in all of the combustion experiments. These results suggest the existence of the conversion reactions such as NH₃ formation from HCN in the fluidized bed. The ratio of fuel-nitrogen conversion to N₂O was lower in model compounds/ kerosene combustion in comparison with model compounds/coal combustion, while the conversion ratio to NO_x was higher in the former case.

Key Words: Fluidized bed combustion, Nitrous oxide, Nitrogen oxides, Fuel nitrogen, Nitrogen functionality

Analysis of Coal Liquefaction Reaction in a Bench-Scale Direct Coal Liquefaction Reactor

Kiyoshi IDOGAWA, Masahide SASAKI, Hiroshi NAGAISHI, Hideo NARITA,
Kiyoshi SASAKI, Takeshi KOTANIGAWA, Takashi FUKUDA, Mituyoshi YAMAMOTO,
Tadashi YOSHIDA, Yosuke MAEKAWA, Mashiki IKEGAMI and Tadatoshi CHIBA

Coal liquefaction experiments for Taiheiyo coal with decrystallized anthracene oil as the solvent and red-mud/sulfur as the catalyst were conducted by a batch reactor with rapid heating operation and, a bench-scale continuous preheater. Rate constants were obtained from analysis of the experimental results by two reactants model. Moreover, the coal conversion in a continuous liquefier was estimated with these rate constants by the perfect mixed reactor model.

The coal liquefaction rates of the less active component for Taiheiyo coal were different between the batch reactor and the continuous reactor, with decrystallized anthracene oil as the solvent. It was considered that the reason was due to the differences in the donor hydrogen concentration of the two reactors.

The observed values of the coal conversion were approximately coincided with the calculated values. Therefore, it was found that the frequency factor of the reaction rate of the less active coal components varied with both the pressure and the reactor types, but the activation energy did not change. Effect of vaporization of the solvent on the values of the residence time of slurry could be neglected in these experimental conditions (30MPa, 723K), and they were represented by the values calculated using only the gas holdup.

Key Words: Coal liquefaction, Liquefier, Preheater, Reaction rate constant, Coal conversion, Gas holdup

Addition Effects of Coal-Derived Oil and Coal on Upgrading of Oil Sand Bitumen

Tadashi YOSHIDA, Hiroshi NAGAISHI, Masahide SASAKI, Mituyoshi YAMAMOTO,
Takeshi KOTANIGAWA, Akiyosi SASAKI, Kiyoshi IDOGAWA,
Takashi FUKUDA, Ryoichi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA

The mechanism of synergistic interaction between bitumen and coal in coprocessing was investigated in conjunction with hydrogen transfer between them. Two types of reaction systems were used in this work: the upgrading of bitumen and coal-derived oil, and the coprocessing of bitumen with either coal-derived oil or coal. Considerable retrogressive reaction was observed in the upgrading of bitumen alone at 450°C, but was effectively suppressed by the addition of either coal-derived oil or coal. These results strongly suggest that both coal-derived oil and coal act as good hydrogen donors or shuttlers in the coprocessing. Furthermore, their addition resulted in more production of light oil from bitumen. The conversion of coal into toluene solubles was influenced by the concentration of coal itself in the slurry feed, but the formation of distillable oil from coal seemed to be negligibly small.

Key Words: Coal, Bitumen, Coprocessing, Synergism, Hydrogen transfer

Coprocessing of Coal and Oil Sand Bitumen

Ryoichi YOSHIDA, Hidemi ISHIGURO, Makoto MIYAZAWA, Hideo NARITA,
Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA

Co-processing of Battle River coal and Cold Lake oil sand bitumen from Canada was carried out in the presence of Ni-Mo, Co-Mo and red-mud/sulfur catalysts under reaction conditions of 400-450°C, 10-120min and 22-23MPa of reaction hydrogen pressure by using a 500ml shaking-type autoclave.

The conversion of Battle River coal during the coprocessing was 97.1wt%(daf) at 450°C for 121min with Ni-Mo catalyst, higher than 95.7wt%(daf) at 450°C for 120min with red-mud/sulfur catalyst and anthracene oil. Cold Lake oil sand bitumen was excellent solvent to liquefy Battle River coal comparing with anthracene oil.

In the presence of Ni-Mo catalyst during the coprocessing, the hydrogen consumption was nearly the same as that with red-mud/sulfur catalyst. Ni-Mo catalyst gave higher conversion of Battle River coal in the initial stage of the reaction than red-mud/sulfur catalyst. Ni-Mo catalyst also showed good activities for removal of asphaltene and heteroatoms from Battle River coal and good hydrogen availability. Moreover, the upgrading reactions of oil products such as hydrogenation, removal of heteroatoms and lowering molecular weight proceed at 450°C.

Key Words: Coprocessing, Coal, Oil sand bitumen, Solvent, Catalyst

Studies on the Fusibility of Coal Ash

D.L. PUGAL, A.B. HERRERA, T.A. QUILAO, W.A. BALAIS,
F.I. ABARQUEZ, H.H. BION, C.G. MAGPANTAY, F.D. VINLUAN,
Katsutoshi YAMADA, Takashi TSURUE, Shohei TAKEDA and Kozo ISHIZAKI

A study, which aims to develop a technology for the preparation of a high quality adsorbent for SO_x using coal ash to control air pollution caused by coal-fired thermal power plants in the Philippines, is currently being jointly undertaken by ITDI and HNIRI. During its first year of implementation, the physical, chemical and thermal characteristics of Philippine and Japanese coal ash samples were determined. Results show that Philippine coal ash samples are of the silicaaluminous type while that of the Japanese coal samples are of the aluminosiliceous type. Three (3) common major elements, namely, quartz, mullite and hematite are found in all coal ash samples. A correlation between the melting point and chemical composition of the coal ash samples shows that the coal ash samples having a low acid-base index resulted in high melting points.

Key Words: Coal ash, Chemical composition, Thermal history

Heat Storage-Type Floor Heating System with Heat Pump Driven by Discount Electricity Supplied in the Night

Munehiro YAMAGUCHI, Sogo SAYAMA, Hirokazu YONEDA, Kin-ya IWAMOTO,
Mitsuhiro HARADA, Satoru WATANABE and Kazuo FUKAI

Heat storage-type floor heating by hot water from a heat pump driven 8 hrs by night electricity was studied. The phase change material (PCM) used for heat storage was $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ package. Properties of the PCM are; melting point 32°C , solidification point 30°C , heat storage $43.0 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ($\Delta T=10^\circ\text{C}$). The floor heating room was 40 m^2 , and without window, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ package was used as a phase change material for heat storage. Hot water panels laid over PCM packages (26m^2) were placed on a stage 1.2 m above the floor. The total heat storage was 28.5 kW . The heat pump was operated in a 8 hrs ON-16 hrs OFF cycle so that three times the heat extraction was needed as compared with continuous operation. For this reason, a wet film type vertical tube with a CFC flashing pump at the bottom was developed. From the experimental result, the thermal balance of the system was calculated and the applicability for the practical use was discussed.

Key Words: Floor heating, Heat storage, Heat pump

流動層石炭燃焼装置からの N_2O と NO_x 発生量の同時低減法^{*1}

(キーワード：流動層燃焼，石炭，亜酸化窒素，窒素酸化物，3 段燃焼，燃焼ガス吹き込み，接触分解)

細田 英雄^{*2}，平間 利昌^{*2}，青木 秀敏^{*3}

緒 言

地球環境問題の高まりとともに，温暖化とオゾン層破壊の両方に影響を持つといわれる亜酸化窒素 (N_2O) の化石燃料ボイラーからの発生に対しても注意が払われている。特に石炭の流動層燃焼による N_2O の発生量は燃焼温度が高い微粉炭燃焼法などに比べて多く，炭種や装置形式にも依存するが，100ppm を越える場合もあることが明らかになってきた⁴⁾。この値は0.3ppm 程度の大気中濃度よりも著しく高く，さらに， N_2O の大気中の寿命が100年以上にも達して蓄積効果が大きいことから，将来，排出規制が施行される可能性もある。この場合，温度や装置形式などから見た発生特性が N_2O と相反する関係にある酸化窒素 (NO_x)⁴⁾ の規制も強まる傾向にあるので， N_2O と NO_x の発生量を同時に低減する新しい燃焼技術の確立が必要になる。このため，流動層石炭燃焼装置からの N_2O 低減法の研究が次第に盛んになってきた。

循環流動層を対象とした代表的な低減法の研究として，Leckner and Gustavsson⁸⁾ によるサイクロン内への燃料ガス吹き込み法がある。これは主として排ガス的高温化による N_2O の熱分解効果⁵⁾ を期待するものであり，12MWt の実用プラントを使った彼らの研究によれば，メタンガス吹き込み量が石炭に対してカロリー当たりで10–15%のとき，50%程度の N_2O 低減率が得られている。燃料コストが高くなる欠点はあるが， N_2O 低減率が高く，さらにこの方法では， NO_x がほとんど増加しないことなどから，現在提案されている低減策の中では最良の方法の一つであるといえる。2 段燃焼法は気泡型と循環型に共通する，簡便で N_2O と NO_x の同時低減が可能な方法である^{2,4,11)}。しかしながら，これまでのデータによれば，単段燃焼と比べた場合の N_2O 低減率は20–30%程度であり，あまり大きな効果は期待できない。この他に，燃焼炉内での固体粒子による接触効果を利用した N_2O 低減策も提案されており，石灰石^{1,9,12)}， MgO ⁷⁾，赤泥²⁾ などの N_2O 低減に対する効果

が確かめられているが，これらの固体粒子はいずれも NO_x を増加させる欠点を持っている。

本研究は，上記のように既に提案されている方法および著者らが新たに考案した方法を含めて，気泡流動層燃焼装置からの N_2O と NO_x 発生量の同時低減法の統一的な評価とより高度な低減法の確立を目的としている。ここで検討した低減法は，1) 各種固体粒子の層内への供給，2) 同じく煙道への吹き込み，3) 炉頂への燃料ガスの吹き込み，4) 2 段燃焼，およびここで新しく提案する 5) 改良型 3 段燃焼システム，すなわち，3 段燃焼システムで燃料ガスを量論量よりも少ない 2 次空気と一緒に吹き込む方法 (Improved Three-Stage Combustion System; ITS システム) の 5 つである。この ITS シス

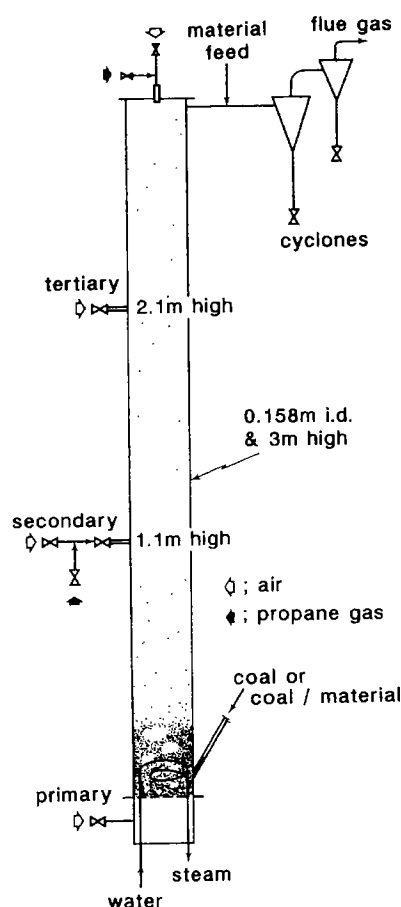


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

* 1 化学工学論文集，Vol.21，No51 (1995)
pp.74～82より転載 (化学工学会より転載許可)

* 2 資源エネルギー基礎工学部

* 3 八戸工業大学

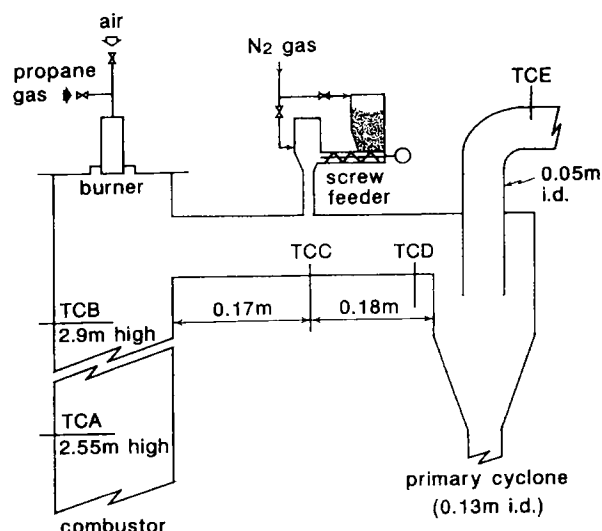


Fig. 2 Details of fine solids particles and propane gas injection system

テムは、集塵器付近ではなく、フリーボード部に燃料ガスを吹き込むことによって、高温で酸素不足の燃焼領域を広げ、既に提案されている燃料ガスの吹き込みと2段燃焼の効果を相乗的に増進することを狙っている。

1. 実 験

1・1 装置および方法

使用した装置は内径が0.158m、高さ3mで石炭はスクリーフィーダーで供給し、温度制御は水冷伝熱管への通水量の自動調節で行う。詳細は別報⁴⁾に詳しいので、ここでは Fig. 1 に本低減実験に関連する装置構成の概要を示す。この装置により、実験は以下のように行った。

1) 固体粒子の層内への供給；3種類の微粉粒子をV型混合機であらかじめ石炭と混合して層内に供給した。これらは微粉なので粒状での層内蓄積は認められなかったが、実験後に抜き出した流動化粒子（硅砂）の表面が変色していたことから、付着による残留は認められた。

2) 固体粒子の煙道への吹き込み；Fig. 2に示すように、微粉粒子をスクリーフィーダーを使って微量の搬送用窒素（1.6l/min）とともに炉の出口と第一次サイクロンの中間部に吹き込んだ。この場合、使用した微粉試料はいずれも流動性が悪くて安全な供給速度を保てなかったため、流動性がすぐれたFCC粒子と重量比で1/5～1/9に混合して供給した。また、炉頂付近、煙道およびサイクロンの外周には電気ヒーターを巻き、このヒーターによって60K程度の範囲内で吹き込み部周辺の温度を調節した。

3) 炉頂への燃料ガス吹き込み；Fig. 2に示すように、バーナーを炉頂の中心部に下向きに設置し、燃料にはプロパンガスを使った。プロパンガスと燃焼用の空気

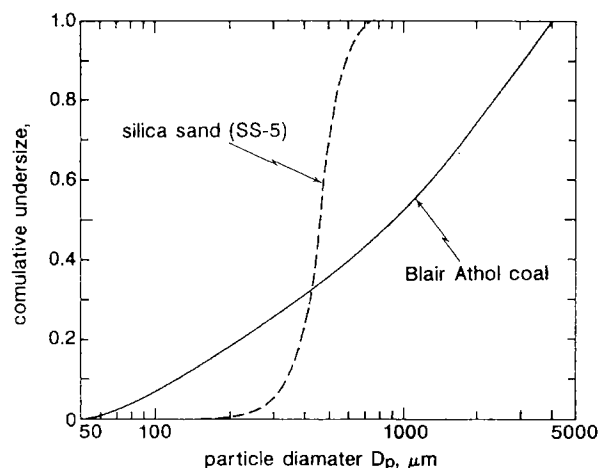


Fig. 3 Size distributions of coal and silica sand

Table 1 Properties of Blair Athol coal used

Moisture	Ash	VM*	FC**	C	H	N	S	O
6.0 wt.%	7.8	30.4	55.8	80.6	4.9	1.7	0.3	12.5

*volatile matter, **fixed carbon

の流量はそれぞれロータメーターを使って計量した。

4) 2段燃焼；2次空気は、前報⁴⁾での実験と同様に、空気分散板から1.1mの高さのフリーボード部へ内径27mmの管を通して炉中心に向かって吹き込んだ。

5) ITS システム；この実験では石炭燃焼の1次燃焼域を2段燃焼報と同様に空気不足状態に保った。Fig. 1に示すように高さ1.1mの2次空気吹き込み位置からは、プロパンガスおよびこのプロパンガスの（不完全）燃焼のための2次空気を所定の空気比に保って吹き込み、さらに、石炭からの未燃ガスと飛び出しチャーおよびプロパンガスの完全燃焼のための3次空気を高さ2.1mの位置から吹き込んだ。

1・2 試 料

石炭は Table 1 にその性状を示すブレアソール炭を使用した。また、流動化粒子には JIS5号の硅砂（SS-5）を使用した。両者の粒径分布を Fig. 3 に示す。硅砂および微粉の赤泥、 MgO と MgCO_3 、ならびに流動性改善に使用した FCC 粒子の主な組成を Table 2 に示す。さらに、微粉粒子として特級試薬の CaO （純度98%）と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （純度96%）を使用した。硅砂を除いた微粉粒子の粒径は、赤泥が $53\mu\text{m}$ 以下、他はいずれも $37\mu\text{m}$ 以下であった。プロパンガスは C_3H_8 の純度が98.4vol.%で、残りの主な成分はイソブタン（0.8%）とエタン（0.6%）である。

1・3 ガス分析法ならびに実験条件

ガス分析には連続型の赤外方式（ N_2O ）、化学発光方

Table 2 Chemical composition (wt.%) of solid materials used

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₄	Ig. loss
Silica sand	0.2	90.4	1.0	5.4		1.3	0.1		0.6
red mud	39.6	18.5	1.6	17.2		7.5	2.4		9.1
MgO	0.1			0.1	93.8				4.4
MgCO ₃			0.3	0.0	41.7				57.2
FCC		60.2		28.6				0.3	10.8

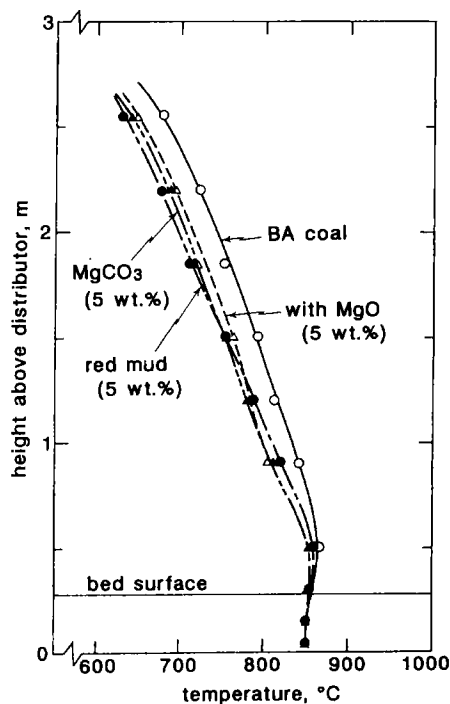


Fig. 4 Typical temperature profiles in single-stage combustion

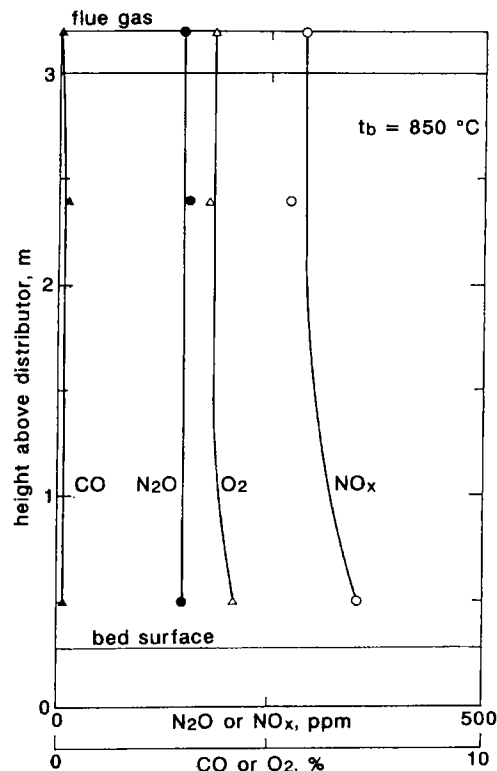


Fig. 5 Gas concentration profile in single-stage combustion

式 (NO_x) およびジルコニア方式 (O₂) を使用した。さらに、TCD ガスクロマトグラフィーにより CO, CH₄, H₂, CO₂, O₂ と N₂ を分析した。

実験条件は層温度 (t_b) を 850℃、流動化粒子 (珪砂) の充填量を 6 kg、石炭の供給速度を約 2.4kg/h の一定とした。さらに、本実験は排ガス中の残余酸素濃度 (CO₂) が 3.5% の一定で行ったので、石炭燃焼のために供給した空気量も一定であり、850℃ 基準の空塔ガス速度 (u_g) に換算すると 1.0–1.1m/s の範囲であった。この値は、2 段燃焼条件では 2 次空気吹き込み後のガス速度に相当し、プロパンガス吹き込みの場合は、石炭供給速度が同じなので、総空気流量とガス速度は石炭だけの場合よりも増加している。流動化粒子層の高さは単段燃焼時で約 0.27m であった。

2. 結果と考察

本研究では、各手法による N₂O と NO_x 発生量の低減率を統一的に評価するに、単段燃焼条件での発生量を基準の値とした。単段燃焼による炉内温度分布の例を Fig. 4 中に実線で示す。前報¹⁾での実験 (約 1.6m/s) よりもガス速度が低いので、粒子層の直上部 (スプラッシングゾーン) での温度上昇が少なく、フリーボード上部での放熱による温度降下がより顕著になった。また、Fig. 5 に示すガス濃度分布から、単段燃焼では層直上部を除いたフリーボード部で反応がほとんど進んでいないことがわかる。これらの結果から、本実験での基準になる単段燃焼方式で残余酸素濃度が 3.5% の場合の N₂O 発生量 (排ガス中濃度) は 150 ± 10ppm, NO_x は 295 ± 15ppm であった。

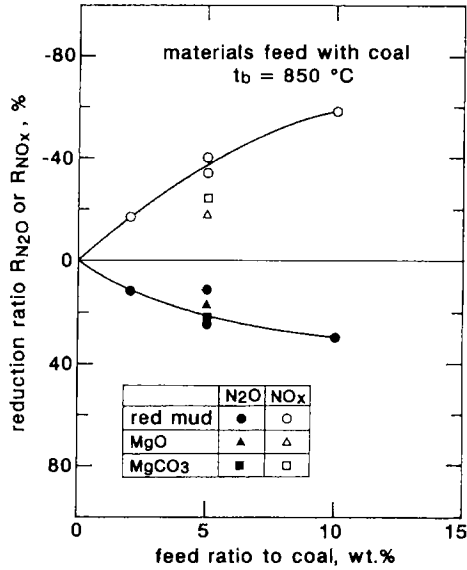


Fig. 6 Effectiveness of red mud, MgO and MgCO_3 feeding with coal into the bed

2・1 燃焼炉内における固体粒子の接触効果

赤泥、 MgO および MgCO_3 の微粉粒子を重量混合比 5% で石炭とともに供給した場合の炉内温度分布を Fig. 4 に示している。本図から、いずれの試料も粒子層内での燃焼を促進し、結果としてフリーボードの温度を低下していることがわかる。 N_2O と NO_x 発生量の単段燃焼と比較した低減率を Fig. 6 に示す。低減率が負の値は発生量が増加したことを表している。また、横軸は石炭に対するそれぞれの微粉試料の重量基準の混合比を表している。いずれの試料も混合比が 5 wt.% では 10–20% 程度の N_2O 低減効果を示しているが、赤泥は循環流動層による著者ら²⁾、 MgO は気泡流動層による Klein et al.⁷⁾ の結果と同様にいずれも NO_x を増加している。本方式では Klein et al.⁷⁾ とは違って、接触効果を期待した固体粒子を微粉化してガスとともに排出することにより層内での NH_3 酸化による NO_x の生成⁹⁾ を抑え、一方でフリーボードでのガスとの接触時間と比表面積の増加によって N_2O 低減効果を増進することを狙ったものである。しかし結果としてこの場合も NO_x を増加させており、同時低減法としては望ましくないことがわかった。

本論文では結果を割愛したが、より粗粒の CaO と鉄鉱石を流動化粒子の一部として使用した場合には、上述の結果よりもさらに著しい NO_x の増加が認められた。

2・2 煙道への粒子吹き込みの効果

NO_x 生成反応を促進せず N_2O の接触分解効果だけを発現することを期待して微粉粒子を第一サイクロンの上流に吹き込んだ。この場合、小型の本実験装置では発熱量に対する熱損失の割合が大きいので、粒子吹き込み部

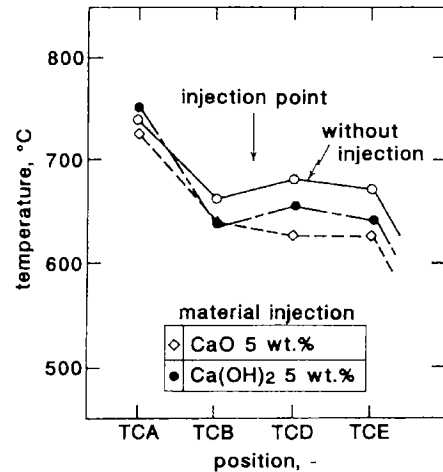


Fig. 7 Temperature profiles around flue gas duct in cases of material injections

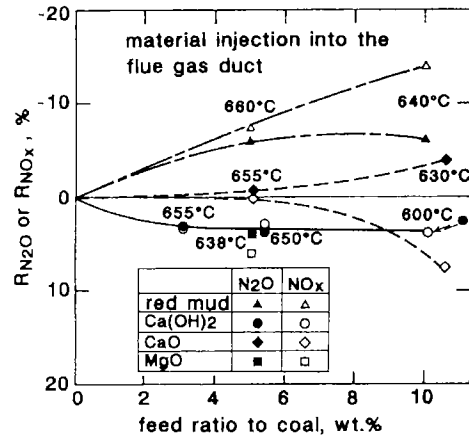


Fig. 8 Effect of material injection into the flue gas duct

付近の温度が 600–660°C の範囲に制約されたがこの温度域でも前述の Klein et al.⁷⁾ は MgO が、さらに村松ら¹⁰⁾ は CaO や Fe_2O_3 を接触分解することを報告している。そこで本実験では試料として MgO 、 CaO 、 Ca(OH)_2 、赤泥の 4 種類を使って実験を行った。

Fig. 7 には本実験における粒子吹き込み部付近の温度分布の一例を示す。それぞれの熱電対の位置は、Fig. 2 に示されている。電気ヒーターによって吹き込み部から第 1 サイクロンまでの温度分布は小さく保たれ 10 K 程度であった。低減率と石炭供給速度で基準化した接触粒子の供給速度の関係を Fig. 8 に示す。図中に記した温度はそれぞれの吹き込み実験の際の TCD (第 1 サイクロン入口) の指示温度を示している。また、流動性の改善のために使用した FCC 粒子が僅かながら NO_x の分解効果を示したので、本図では加減性を仮定して FCC の効果を差し引いている。本実験では粒子吹き込み部の温度条件範囲は狭いが、赤泥粒子は N_2O と NO_x の両方

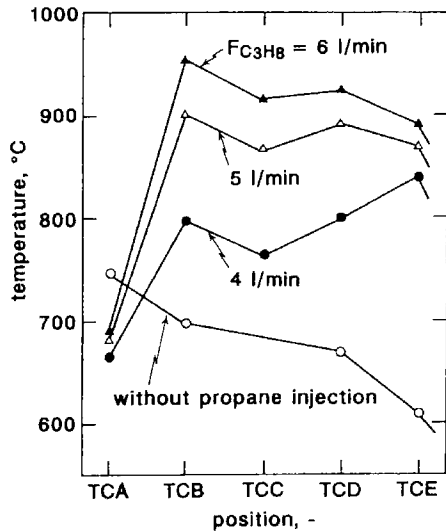


Fig. 9 Temperature profiles in case of propane gas injection into the top of combustor

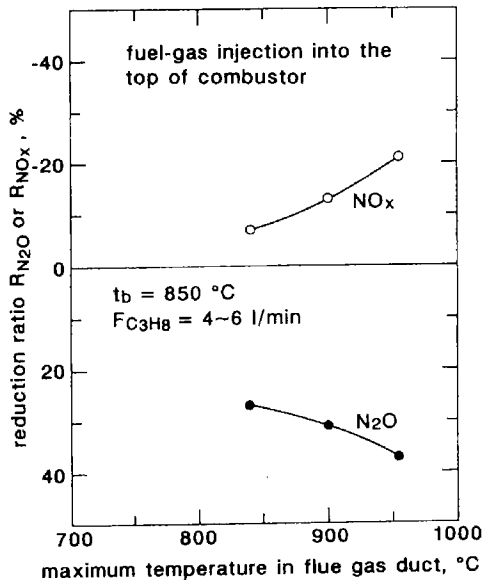


Fig.10 Relation between the reduction ratios and maximum temperature in the flue gas duct

を増加し、また、他の粒子も吹き込みによる N_2O 低減率は10%以下であり、接触分解効果は小さいことがわかった。

2・3 炉頂へのプロパンガス吹き込みの効果

単段燃焼状態の炉頂へ、あらかじめ空気比を1.2程度に調節したプロパンガスと空気を吹き込んだ。プロパンガスの流量 (FC_{3H_8}) は4～6 l/minの範囲であり、石炭に対する発熱量基準の供給比では約20～34%である。吹き込み部付近の熱電対による測定温度を、プロパンガス吹き込みをしなかった場合と比較してFig. 9に示す。小型装置で熱損失の比率が大きいので温度上昇は比較的少ないが見掛けの最高温度は950℃以上に達した。本図

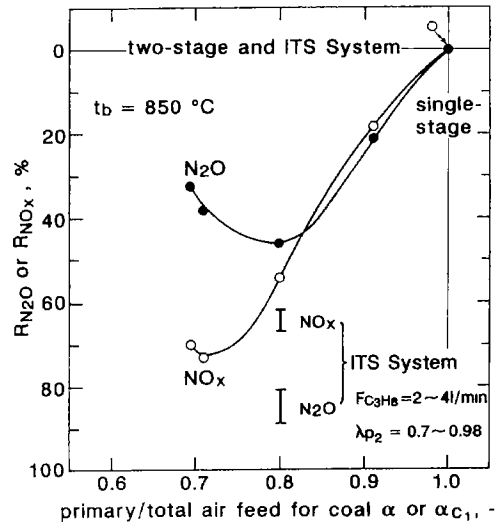


Fig.11 Effectiveness of two-stage combustion and Improved Three-Stage Combustion (ITS) System

から読みとった各実験における見掛けの最高温度と低減率の関係をFig.10に示す。この場合、総ガス流量がプロパンガス吹き込みによって増えているので、低減率は濃度基準ではなく発生モル数基準で計算している。見掛けの最高温度が層温度とほぼ等しい850℃程度でも N_2O が約25%も低減されていることから炎の温度は見掛けの温度よりも高いものと考えられるが、一方で見掛けの温度の上昇による N_2O 低減の効果は小さく、960℃の場合でさえ低減率は40%に達していない。このように低減率が低いのは本方式の場合、高温部のガス滞留時間が不十分であるからと思われる。これに加えて本方式の問題点は NO_x 発生量が増加することである。この要因としては排ガスに同伴している未燃チャーと残留 NH_3 などの燃料、およびプロパンガスの燃焼による prompt NO を含むサーマル NO_x などが考えられるが、 NO_x 増加の温度依存性が強いことから、後者の寄与は無視できないものと考えられる。

2・4 2段燃焼の効果

2段燃焼による結果をFig.11に示す。全空気量に対する一次空気量の比 (α) が1.0は単段燃焼条件を表す。本実験では α の値が0.8付近で N_2O 発生量が最小になり低減率は約40%になった。この低減率は石炭の粒径分布とガス速度が異なる条件で行った前報⁴⁾での値よりも高く、これらの操作因子も2段燃焼の効果に対して影響することがわかった。炉内脱硫を行う場合、 α の下限は通常0.8程度であるが、この条件での2段燃焼法は N_2O と NO_x の同時低減に対して効果をもたらすことが明らかである。

2・5 ITS システムによる N_2O と NO_x の同時低減

流動層部での石炭の1次燃焼領域を先に述べた2段燃

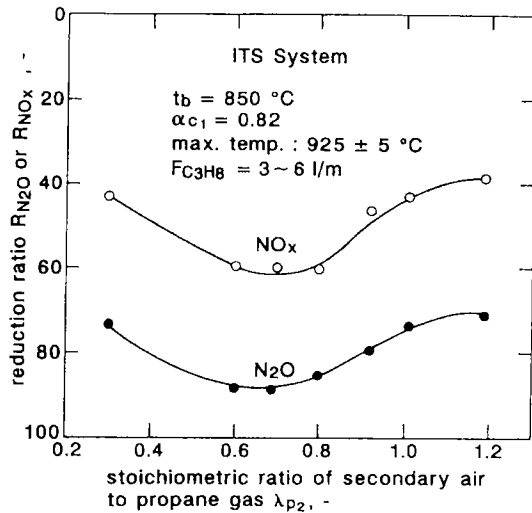
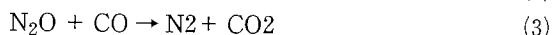
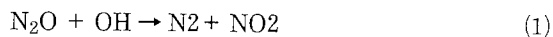


Fig.12 Effect of λ_{P2} on the reduction ratios in the ITS System

焼の結果に基づいて、まず、石炭燃焼だけに着目した1次空気量と総空気量との比 (α_{c1}) を0.80に固定した。さらに2次空気を、一緒に吹き込んだプロパンガスに対する量論比 (λ_{P2}) で0.7~0.98の範囲に設定して吹き込み、3次空気によって残余酸素濃度を調節した。プロパンガスの吹き込み量は2~4 l/minであり、見掛けの最高温度は880~955℃の範囲であった。このような実験によって得られた低減率の範囲を2段燃焼の結果と比較して Fig.11中に示している。 N_2O の低減率は最高で約90%にも達しており、すぐれた効果が認められている。さらに、 NO_x 低減率も2段燃焼よりさらに高くなっている。

このような N_2O 低減に対する大きな効果は、先にも述べたように、2次燃焼領域でプロパンガス不完全燃焼することと高温化領域拡大の効果が相まってもたらされたものと考えられる。Fig.12には見掛けの最高温度を約925℃に保って λ_{P2} を変化した場合の結果を示す。 λ_{P2} が0.6以上では λ_{P2} の増加にともなって N_2O 低減率が小さくなっていることから、プロパンガスの酸素不足燃焼が N_2O の分解に対して有効に作用していることは明らかである。この分解には純粋な熱分解反応⁵⁾に加えて次のような化学反応が考えられる⁶⁾。



一方、Fig.12から明らかなように、 λ_{P2} が0.6以下では N_2O と NO_x の増加をもたらしており、これは2段燃焼の場合と同様に、酸素不足状態が強まるとHCNや NH_3 などが2次燃焼域で分解しきれず3次燃焼域で N_2O と NO_x に転換することを示唆している。したがって、 N_2O と NO_x の同時低減には最適な α_{c1} と λ_{P2} の値が存

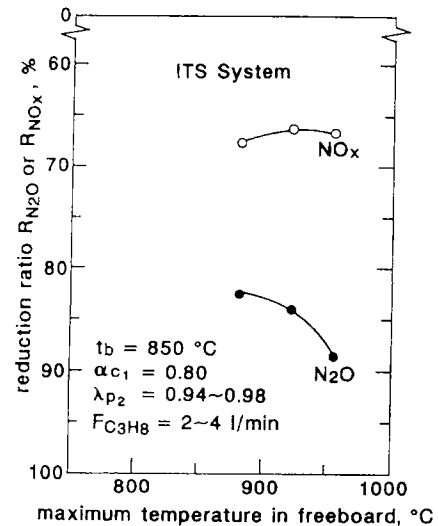


Fig.13 Effect of maximum temperature on the reduction ratios in the ITS System

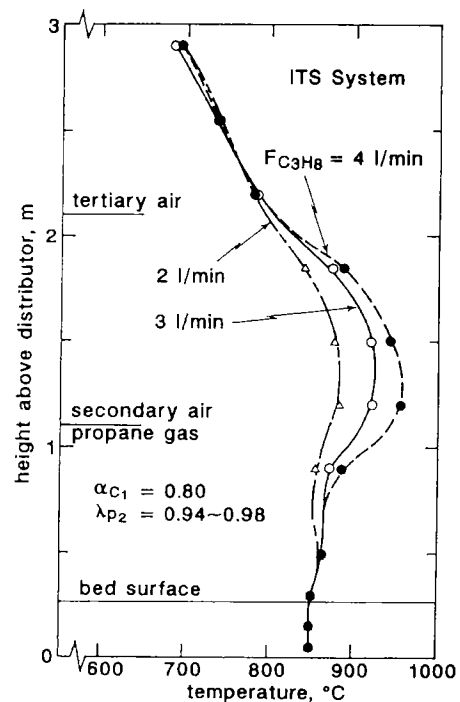


Fig.14 Example of temperature profiles in the ITS System

在し、本実験では前者は0.8付近、後者は0.7~1.0の範囲であった。

α_{c1} を0.80、 λ_{P2} を0.94~0.98の範囲固定して、炉内の見掛けの最高温度と低減率の関係を調べた結果を Fig.13に、これらの条件での炉内温度分布を Fig.14に示す。見掛けの最高温度の上昇とともに N_2O 低減率が増加し、Fig.10に示した炉頂への吹き込みの場合に比べると、同じ温度でも低減率が2倍以上になっていることが

わかる。このような大きな効果は高温部でのガス滞留時間が増加した効果に加えて、880℃付近で80%以上にも達する高い低減効果が得られていることから、上で述べた酸素不足雰囲気での N_2O の科学的な分解反応が相乗的に寄与していることが示唆されている*。さらにFig.13から、見掛けの温度の上昇によって N_2O の低減率が増加するにもかかわらず NO_x 低減率はほぼ一定に保たれていることがわかる。これも本同時低減法のすぐれた特長の一つであり、2段燃焼の場合と同様に、1次および2次燃焼領域での適切な酸素濃度の調節が NO_x の生成抑制と還元、残存 NH_3 の N_2 への分解などに作用³⁾したためと考えられる。

以上のように、ITSシステムは気泡流動層からの N_2O と NO_x 発生量の同時低減に対して最も効果的な方法であり、小型装置による本実験の範囲でも N_2O 低減率が約90%に達することがわかった。最適操作条件などに関する詳細な検討結果は別報の予定である。

小型の装置を使った本実験では、炉外壁を通しての熱損失が相対的に大きいために、供給石炭に対するプロパンガスの供給量が発熱量比で35%近くにも達している。しかし大型の実用燃焼炉では熱損失の比率が小さく、さらにフリーボードでのガス滞留時間も長くなるので、付加燃料量の大幅な低減が可能になると予想される。仮に断熱系であれば、プロパンガス付加量が発熱量比で10%程度でも100℃以上のガス温度上昇が見込まれ、結果として本実験と同様の効果が期待できるであろう。さらに、本実験では付加燃料にプロパンガスを使ったが、天然ガスのような他の種類のガス、あるいは軽油や灯油のような石油系の液体燃料を使用しても同様の効果が期待できるであろう。

結 論

現在までに提案されている気泡流動層石炭燃焼装置からの N_2O と NO_x 発生量の同時低減法の統一的評価と、より高度な新しい低減方法の確立を目的としてベンチスケール装置による実験的検討を行った。結果は以下のよう要約される。

- (1) 赤泥、 MgO および $MgCO_3$ の3種類の固体粒子を微粉状で石炭とともに供給して接触分解による N_2O 低減効果を確認したが、総体的に N_2O 低減の効果が小さい一方で NO_x を増加させ、有用な結果は得られなかった。
- (2) 600–660℃程度の煙道に CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 MgO および赤泥を吹き込んだ場合も N_2O 低減の効果は小さかった。

* 窒素雰囲気下などでの N_2O の熱分解反応は850℃程度から起こるが、900℃以下での反応速度は低い⁵⁾ので、このような高い低減率を熱分解反応だけでは説明できない。

- (3) 炉頂部へのプロパンガスの吹き込みによる燃焼排ガスの再加熱法では、見掛けの最高温度が約960℃のとき N_2O を約40%低減したが、一方で NO_x を増加させた。
- (4) 2段燃焼法は本実験の場合、全空気量に対する1次空気量が0.8のとき40%程度の N_2O 低減率になり、 NO_x との同時低減に有効であった。
- (5) 上記の2段燃焼法と燃料ガス吹き込み法の複合的な効果を発現させる方法として、新たに改良型3段燃焼法(ITSシステム)を提案し、その効果を確認した。この方式では排ガス加熱用のプロパンガスを量論量以下に調節した2次空気とともに吹き込んだ。見掛けの最高温度が955℃以下、プロパンガスに対する2次空気の量論比が0.98以下の条件で N_2O と NO_x の低減率はそれぞれ約90%と65%に達し、酸素不足燃焼領域と高温領域を拡大した結果が明らかに認められた。

以上の結果から、本ITSシステムは従来提案されている各種の N_2O と NO_x の同時低減法よりも効果が大きく、高い N_2O 低減効率を得られる方式である。

【謝 辞】 本実験にご協力頂いた野村昌弘君(当時江戸工業大学学生)に謝意を表します。

Nomenclature

F_{C3H8}	= injection rate of propane gas	[l/min]
R_{N_2O}	= reduction ratio of N_2O compared with the emission level of single-stage combustion	[%]
R_{NO_x}	= reduction ratio of NO_x compared with the emission level of single-stage combustion	[%]
t_b	= bed temperature	[℃]
u_g	= superficial gas velocity	[m/s]
α	= stoichiometric ratio of primary air in two stage combustion	[-]
α_{c1}	= stoichiometric ratio of primary air to coal fed in ITS System	[-]
λ_{P2}	= stoichiometric ratio of secondary air to propane gas fed in ITS System	[-]

Literature cited

- 1) Amand, L-E., B. Leckner and S. Andersson: European Workshop on N_2O Emissions LNET 1/EPA/IFP(Lisbon, Portugal), 1990, p.171
- 2) Hirama, T., H. Hosoda, H. Moritomi, Y. Suzuki, M. Harada, T. Shimizu and I. Naruse: *Nihon energy*

- Gakkai-shi*, 72, 252-261 (1993)
- 3) Hirama, T., Y. Kochiyama, T. chiba and H. Kobayashi: *Nemryou Kyokai-shi*: 61, 268-275 (1982)
 - 4) Hosoda, H. and T. Hirama: *Nihon Energy Gakkai-shi*, 73, 128-135 (1994)
 - 5) Johnsson, J. E., P. Glarborg and K. Dam-Johansen: Proc. of the 5th Intn. workshop on Nitrous Oxide Emissions (Tsukuba, Japan), 1992, p.193
 - 6) Kilpinen, P. and M. Hupa: *Combustion & Flame*, 85, 94-104 (1991)
 - 7) Klein, M., H. Koser and G. Rotzoll: Proc. of the 5th Intn. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Tsukuba, Japan), 1992, p.223
 - 8) Leckner, B. and L. Gustavsson: *J. of Institute of energy*, 64, 176-182 (1991)
 - 9) Moritomi, H., Y. Suzuki, N. Kido and Y. Ogisu: Circulating Fluidized Bed technology III (ed. by Basu, P. et al.), 1991, p.399
 - 10) Muramatsu, H., M. Ibuki, A. Satsuma, T. Hattori and Y. Murakami: Proc. of the 26th Autumn Meeting of the Japan Soc. of Chem. Engrs, (1993. 10, Kyoto), Vol.2, p.240
 - 11) Shimisu, T., Y. Tachiyama, A. Kuroda and M. Inagaki: *Nihon Energy Gakkai-shi*, 71, 50-57 (1992)
 - 12) Shimizu, T., Y. Tachiyama, A. Kuroda and M. Inagaki: *Fuel*, 71, 841-844 (1992)

流動層燃焼装置からの N_2O と NO_x の発生と燃料中窒素の化学結合形態との関連についての実験的検討^{*1}

(キーワード, 流動層燃焼, N_2O , NO_x , 窒素, 化学結合形態)

平間利昌^{*2}, 細田英雄^{*2}, 佐々木正秀^{*2}, 原田道昭^{*3}, 鈴木善三^{*3}, 守富 寛^{*4}

1. 緒 言

流動層石炭燃焼 (FBC) は硫黄酸化物と窒素酸化物 (NO_x) の抑制機能が優れている一方で, 地球温暖化とオゾン層破壊の原因物質の一つと見られている亜酸化窒素 (N_2O) の発生量は比較的多いことが知られている。 N_2O 発生量が装置形式と炭種に強く依存することも明らかになった¹⁾。本研究は N_2O と NO_x 発生量の炭種依存性の解明を目的としており, 石炭中窒素の化学結合形態に着目している。

窒素の結合形態を分析する手段の一つとして最近, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) が使われており, 例えば Kambara ら²⁾は XPS 分析と急速熱分解によって発生するガス状の窒素化合物 (反応中間体) との関連性について検討している。そして, 石炭中の窒素はピロール型, ピリジン型および4級窒素型 (ここではアミン型と呼ぶ) の3つに分類され, ピロール型とピリジン型の窒素は熱分解によって主に HCN に, アミン型の窒素は NH_3 に転換すると結論した。この結論と “FBC の気相反応では, N_2O は主に HCN, NO_x は主に NH_3 を通して生成する” とする最近の知見³⁾を総合すると, N_2O を含めた窒素酸化物発生量の炭種依存性は XPS による分析結果を指標として比較的単純に整理できる可能性が示唆される。

これに対して Aho ら⁴⁾は最近, XPS ならびに元素分析の結果と流通式燃焼法による窒素酸化物発生量の関係から, N_2O と NO_x の発生量は XPS 分析による窒素の結合形態よりも石炭中の O/N 比に強く依存することを明らかにしている。

これらの結果からも明らかなように, ピロール型, ピリジン型のように分類される石炭中窒素の結合形態が炭種依存性の解明において直接的な指標となり得るか否かについては, 温度や気固接触状態が異なる燃焼装置の違いを含めてさらなる検討が必要である。そこで本研究では, 窒素の化学結合形態が異なる5種類の化合物を選び, これらを灯油および一部については石炭とともに気泡型

流動層で燃焼することにより, N_2O と NO_x の発生量ならびに反応中間体としての HCN と NH_3 生成に対する燃料中窒素の結合形態の影響について検討した。この研究は石炭の流動層燃焼過程における揮発分燃焼を想定したものである。

2. 実 験

2. 1 装置および方法

装置の概略を Fig. 1 に示す。フリーボード部を含めた流動層燃焼炉はステンレス鋼製で内径は0.158m, 空気分散板から排気口までの高さは3mである。本研究用に設置した油燃焼に関連する部分を除く装置構成, および操作方法是前報¹⁾と同様である。石炭供給にはスクリーフィーダーを用いた。このスクリーフィーダーで定量搬送された石炭を微量の空気流により, 図中に示す傾斜管を通して, 空気分散板から高さ0.1m (以後,

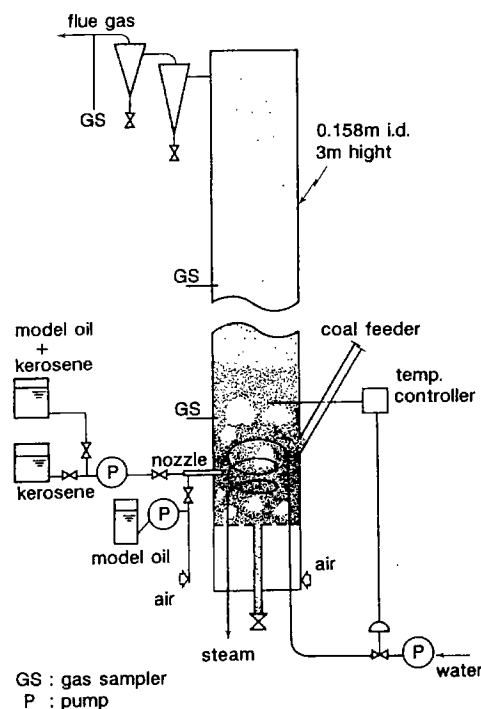


Fig. 1 Schematic diagram of experimental fluidized bed combustor used in this work

* 1 日本エネルギー学会誌 Vol. 74, No. 4 (1995) pp. 213~220
より転載 (日本エネルギー学会より転載許可)

* 2 資源エネルギー基礎工学部

* 3 石炭利用総合センター

* 4 資源環境技術総合研究所

Table 1 Properties of kerosene and Blair Athol coal used

	BA coal	kerosene
Moisture	6.0wt. %	-
Ash	7.8	-
Vola. Matter	30.4	-
Fixed Carbon	55.8	-
C	80.6	85.7wt. %
H	4.9	14.2
N	1.7	0.001
S	0.3	0.001
O	12.5	<0.1

高さはすべて空気分散板からの値とする) の層内に供給した。

窒素化合物と灯油の混焼実験の場合、灯油に可溶性の窒素化合物は所定の混合割合であらかじめ灯油と混合し、ダイヤフラムポンプで搬送した。不溶性の窒素化合物はマイクロフィーダーを使って、灯油とは別系統で送り、バーナー内で灯油と合流させた。燃料噴射用の2流体バーナーの設置位置は、石炭供給口の正面で高さは0.05mである。このバーナー先端のノズル内径は5.4mmであり、常温換算で7.4m/sに相当する油分散用の空気を常時流した。

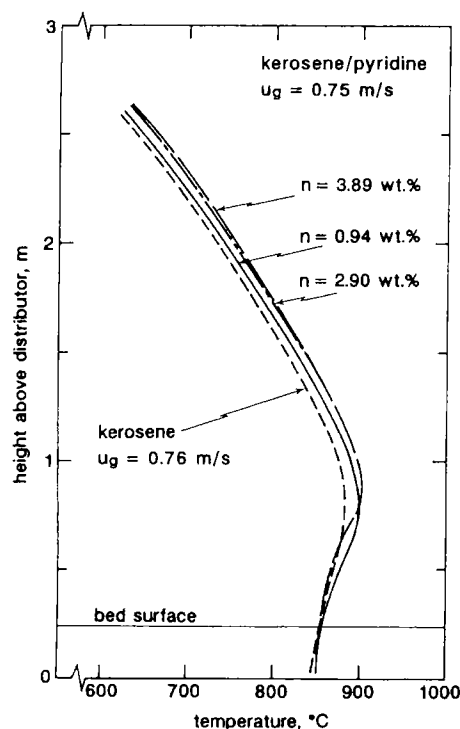
2. 2 使用試料と実験条件

窒素化合物としては、ピリジン型の窒素を有するピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) とキノリン ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)、ピリジン環を水素化した1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (THQ, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$)、ピロール型窒素のピロール ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) およびアミン型窒素のアニリン ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) の5種類を用いた。いずれも特級試薬である(構造式をFig. 3の図中に示す)。灯油はJIS 1号油、石炭試料には4mm以下に粉碎したプレアースール炭を使った。これらの分析値をまとめてTable 1に示す。また、すべての実験において流動化粒子にはJIS 5号の珪砂を用い、充填量は6 kgとした。

本研究では異なる試料による燃焼実験を行ったので、比較の際の基準の実験条件を以下のように定めた。層温度(t_b)は850℃、空塔ガス速度(u_g)は層温度850℃の条件に換算して $0.77 \pm 0.04 \text{ m/s}$ 、排ガス中の残余酸素濃度は $3.5 \pm 0.4\%$ (実効空気比が約1.2)である。また、流動化状態での粒子層の高さ(流動層高)は $0.24 \pm 0.02 \text{ m}$ であった。

2. 3 ガスサンプリングと分析法

分析用のガス採取は高さが0.15mで油バーナー直上の層内(内壁面)、1.4mのフリーボード部(内壁面)および第2サイクロン後流(排ガス)の3箇所で行った(図中にGSと表示)。層内およびフリーボード部からのガス採取には、高純度石英繊維フィルターを詰めた先端だ

**Fig. 2** Example of temperature profiles in cases of kerosene and model compounds/kerosene combustion

けを2重管として水冷し、後流(単管)の外壁には水分凝縮防止用のリボンヒーターを巻いたサンプラーを使った。ガスクロ分析用のガスはこのサンプラーの後流で塩化カルシウム充填層を通して脱水し、テフロン製のバッグに捕集した。

ガス分析には連続型の赤外方式(N_2O)と化学発光方式(NO_x)に加えて2台のガスクロマトグラフィー(N_2O 分析用ならびに酸素、水素、一酸化炭素と炭化水素分析用)を使用し、 N_2O についてはクロスチェックした。さらに、燃焼炉から上記のサンプラーを通して吸引したガスを吸収液中にバブリングした後、イオンクロマト法(銀電極使用)でHCNを、インドフェノール法で NH_3 を分析した。これらの分析のためのガス吸収にはそれぞれ直列2段の吸収管を使い、HCNの場合には5規定の水酸化ナトリウム溶液中に10分間で10リットルのガスを、 NH_3 は0.5wt.%のほう酸溶液中に15分間で30リットルのガスを流通して吸収した。このガス吸引の際、上記のガスサンプラー内壁には水分の凝縮がないことをあらかじめ確かめたが、ガスサンプラーと吸収管をつなぐ導管(シリコンチューブ)内には凝縮が認められた。この凝縮水へのHCNと NH_3 の吸収が予測されたので、ガス吸引後に導管内を蒸留水で洗浄し、この洗浄液を吸収液と合わせて分析に供した。

3. 実験結果

3. 1 窒素化合物と灯油の混焼

(1) 炉内温度分布

層温度を850℃に保ち、灯油だけおよび灯油とピリジンを混焼した場合の炉内温度分布を Fig. 2 に示す。灯油だけの場合（破線）もピリジン添加の場合も、層温度よりフリーボード下部の温度が高く900℃程度に達しており、層内では燃焼しきれずに燃焼帯がフリーボード下部まで広がることを示している。図中の記号 n は、供給した燃料（ここでは灯油+ピリジン）に含まれる窒素の重量割合であり、 n の値の増加はピリジン添加量の増加を意味する。ピリジンは灯油に比べて燃焼性が劣るため、添加量の増加とともにフリーボード部の温度上昇が大きくなることがわかる。図は割愛したが、層温度の低下と空塔ガス速度の増加によってもフリーボード部での温度上昇が大きくなる傾向が認められた。前者は層内での燃焼速度の低下、後者は主に層内ガス滞留時間の低下と気泡相を通してのガス吹き抜けの増加によるものと考えられる。このように本実験では、層温度が一定でもフリーボード温度は条件により異なったが、フリーボード温度を一定値に制御することは実験的に困難であったので、

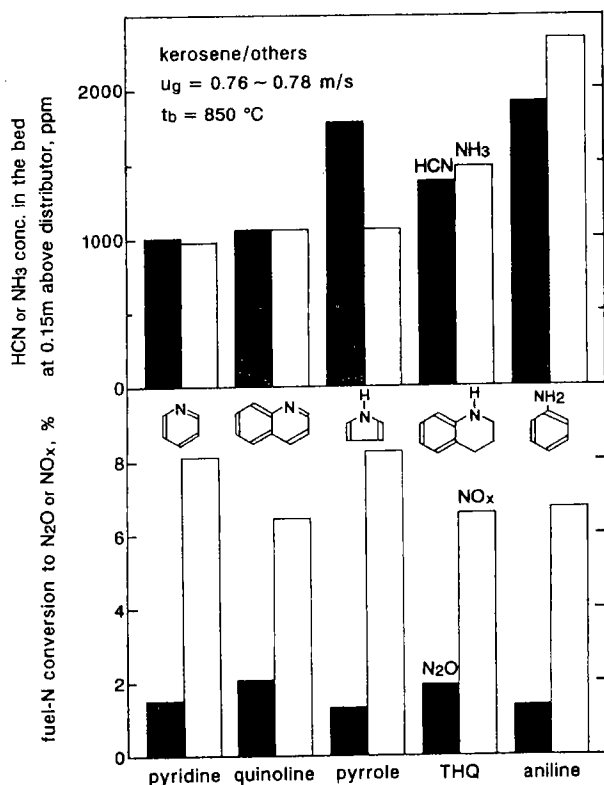


Fig. 3 Fuel-N conversion to N_2O and NO_x , and HCN and NH_3 concentration measured in the bed (nitrogen content in the fuel $n = 3.0$ wt.% except for pyrrole ($n = 2.8$ wt.%))

データの比較整理の際の基準には層温度を用いた。

また、先に述べたように本実験はすべて、残余酸素濃度が約3.5%の条件で行っており、石炭燃焼の場合を含め、排ガス中の水素と一酸化炭素の濃度は最大でも0.06%であった。またメタンは0.02%以下であり、 C_2 以上の炭化水素は同定されなかった。よって本実験では、少なくともサンプル油と灯油はほぼ完全燃焼したものとみなすことができる。

(2) 窒素の結合形態の違いによる影響

使用した5種類の窒素化合物を、全燃料中の窒素の重量比が3%（ピロールは2.8%）の条件で灯油と混焼した。排ガス中の濃度に基づいて算出した燃料中窒素の N_2O と NO_x への転換率、および高さ0.15mの層内で測定したHCNと NH_3 の濃度を Fig. 3 に示す。なお灯油だけの燃焼では N_2O は検知されず、 NO_x 発生量は18ppmであった（ここでの NO_x への転換率の算出にはこの値も含めている）。先に記したように、HCNと NH_3 濃度測定の際のガス採取位置は油噴射ノズルの直上であり、さらに、気泡の通過が少なく粒子の動きが緩慢な内壁面である。従って、サンプラー付近は吹き込まれた油の分散が不十分で空気不足燃焼条件下にある。このことは、断面平均では空気過剰条件（実効空気比は1.2）であるにもかかわらず、同時に測定した酸素、水素および一酸化炭素の濃度がそれぞれ0.3~1, 2~6, 5~11%であったことから明らかである。従ってこの位置でのHCNと NH_3 の濃度は、燃料が層内で熱分解する過程での反応中間体の生成状況を類推する上での重要な指標になるものと考えられる。

Fig. 3 から、本実験で使用した窒素化合物の N_2O への転換率は、 NO_x への転換率に比べて著しく低いことがわかる。さらに、燃料の種類による N_2O あるいは NO_x への転換率の最大値/最小値の値は、 N_2O では約1.5, NO_x では約1.3となり、化学結合形態による転換率の違いは比較的小さいことがわかる。他方、反応中間体としてのHCNと NH_3 の濃度を比較するとピリジン型では両者がほぼ等しく、ピロールではHCNの方が多いが NH_3 も観測されている。アミノ基を有するアニリンでは NH_3 濃度が他の窒素化合物に比べて相対的に高いが、HCN濃度も高いことがわかる。

HCNと NH_3 の層内濃度に関するこの結果は、アニリンではピリジンとピロールよりも NH_3 濃度が高いことなど、Kambaraら²⁾の結果と部分的な一致性は認められる。しかしながら本結果全体からは、少なくとも流動層燃焼においては、ピリジンとピロール型窒素からはHCN、アミン型窒素からは NH_3 が生成する、と一義的に結論づけられないことが明らかである。

(3) 窒素添加量の影響

N_2O ならびに NO_x への転換率に及ぼす窒素添加率の影響を、ピリジンとアニリンを例として Fig. 4 に示す。

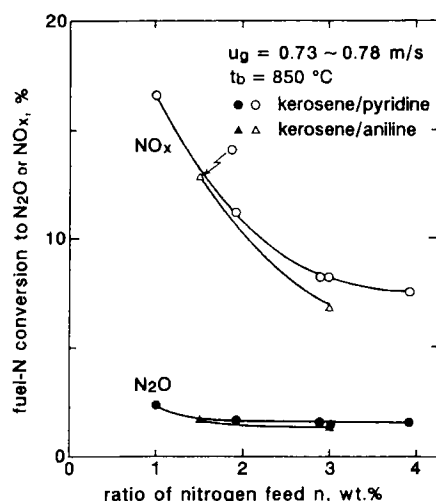


Fig. 4 The effect of nitrogen feed rate on conversion to N_2O and NO_x

N_2O への転換率は、窒素添加率 n の値が約 2 % 以上ではほとんど一定値に収斂している。一方、 NO_x への転換率は窒素添加率の増加とともに連続的に減少している。この傾向は筆者らによる石炭燃焼における N_2O と NO_x の発生量に関する実験結果¹⁾と大略的に一致している。

(4) 操作条件の影響

層温度の影響に関する実験結果を Fig. 5 に示す。800 ~ 900°C の温度範囲で HCN は温度とともに増加し、一方で NH_3 は減少した。他方、 NO_x 発生量の変化は小さく、 N_2O 発生量は既往の多くの結果から予測されるように、温度の上昇とともに少なくなった。しかしながら、850°C と 900°C の場合の発生量の差は比較的小さく約 10% である。したがって、本節(1)で述べたような層温度とフリーボード下部の温度の相違が N_2O と NO_x の発生量におよぼす影響は小さいものと考えられる。

Fig. 5 に示したような HCN と NH_3 の層内濃度の見かけ上相互依存性を持った変化は、Fig. 6 に示すように空塔ガス速度を変化した場合にも認められ、この場合には N_2O と NO_x 発生量にも同様の傾向が認められた。すなわち、ガス速度の低下とともに N_2O と HCN は低下するのに対し、 NO_x と NH_3 は増加した。 N_2O と NO_x 発生量に関するガス速度依存性に関しては石炭燃焼においても検討されており、上記の傾向は石炭燃焼における既往の結果^{1,5)}とも一致している。ガス速度の低下により気泡相に対して濃厚相を通過するガス量の比が増加し、さらにガスの層内滞留時間が増加することは明らかであるが、このことがもたらす効果については次章で考察する。

3. 2 窒素化合物と石炭の混焼

Fig. 7 には、層温度と空気比および空気供給速度（ガ

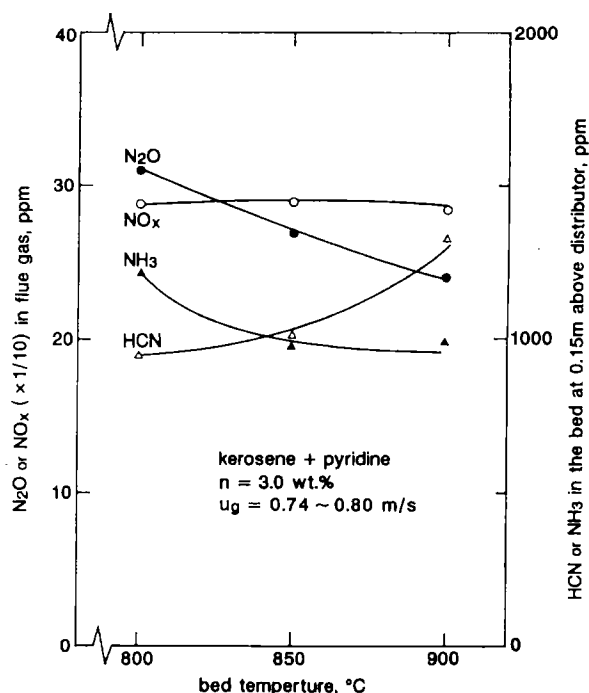


Fig. 5 The effect of bed temperature

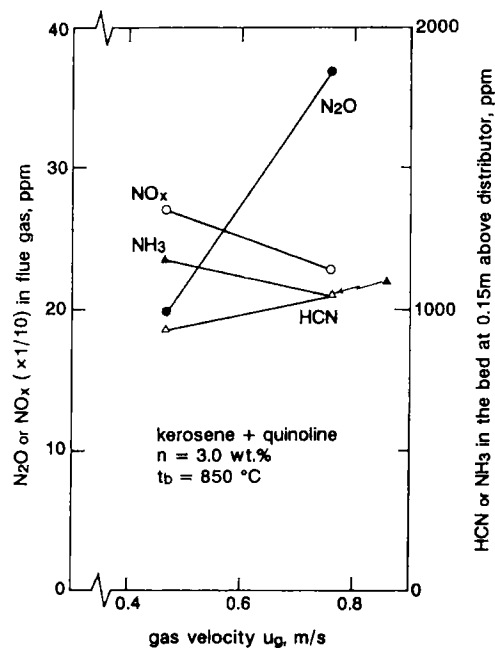


Fig. 6 The effect of gas velocity

ス速度) が灯油との混焼の場合とほぼ等しい条件で、石炭とピリジンならびにアニリンの混焼実験を行った際の温度分布を示す。破線は灯油燃焼の結果である。石炭燃焼および石炭とピリジンあるいはアニリンの混焼では灯油燃焼のようなフリーボード下部での急激な温度上昇は認められていないことがわかる。

Fig. 8 では石炭との混焼実験における N_2O と NO_x への転換率を灯油との混焼実験結果 (細線) と比較している。Fig. 8(a) の横軸は石炭を含めた全供給燃料中の窒素の重量比, 縦軸は燃料中窒素の N_2O と NO_x への転換率を表す。丸印で示す値は石炭だけを燃焼した場合の転換率である。また Fig. 8(b) の横軸は, ピリジンと

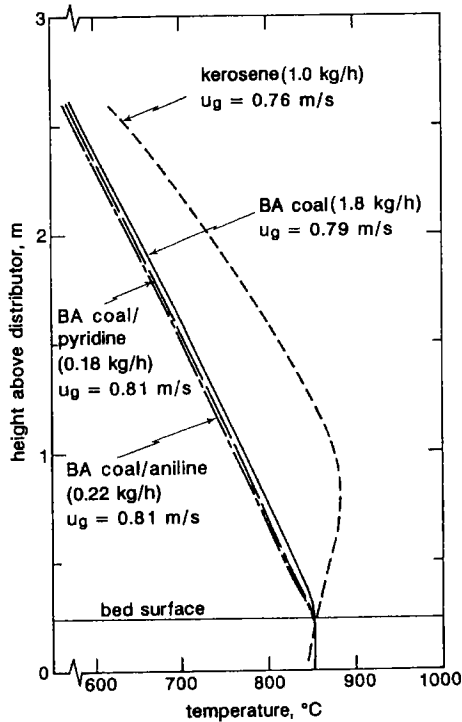


Fig. 7 Example of temperature profiles in cases of model compounds/coal combustion

アニリンだけを通しての窒素の供給速度, 縦軸は加成性を仮定して石炭だけを燃焼した場合との差から求めたアニリンとピリジンからの正味の転換率を表す。これらの結果から, 石炭との混焼の場合も灯油と同様に, アニリンとピリジンの間の N_2O あるいは NO_x への転換率の違いが小さいことがわかる。また, 石炭との混焼の方が, 灯油との混焼の場合よりも N_2O への転換率が高い。この結果は, 灯油との混焼の方が石炭の揮発分燃焼条件により近いと考えれば, 石炭中の揮発分率の低下にともなって N_2O への転換率が増加することを示した既往の実験結果⁶⁾とも一致する。さらに Fig. 8(b) から, 石炭との混焼の場合には, 添加したピリジンとアニリン中の窒素から NO_x への正味の転換率は著しく低いことが明らかである。

4. 考 察

以下では主に, 上述の実験において① Aho ら⁴⁾と同様に, ピリジン型およびピロール型の窒素結合を有する窒素化合物とアミン型の結合を有する窒素化合物の間で N_2O と NO_x の発生特性に明確な違いが見いだせなかったこと, ならびに②窒素化合物と灯油との混焼の場合と石炭との混焼の場合の間での N_2O および NO_x の発生特性の違いのそれぞれについて考察する。

まず①に関しては, 本実験の場合, N_2O あるいは NO_x への転換率に対する窒素の化学結合形態の明確な影響は認められなかった。また, いずれの窒素化合物からも反応中間体としての HCN と NH_3 の両方の生成が確認された。Kambara ら²⁾が指摘したように, ピリジン型とピロール型の窒素からは主に HCN が生成し, アミ

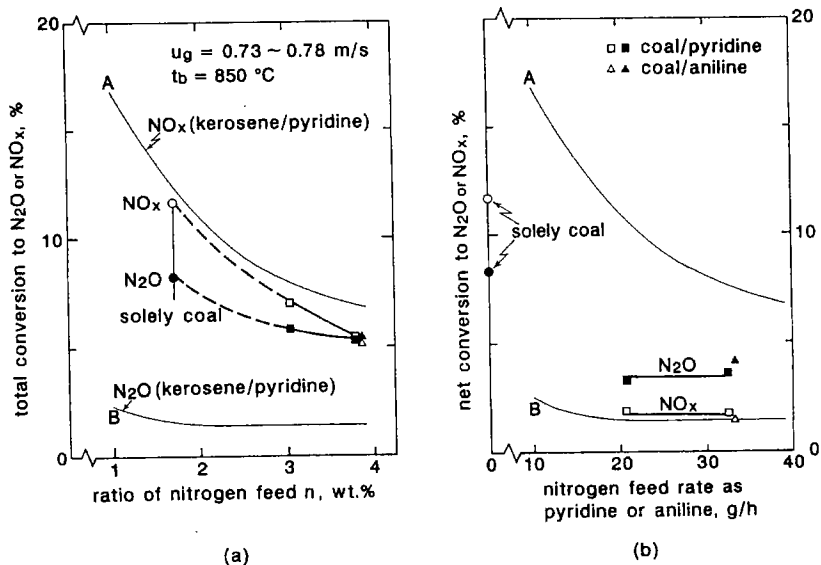
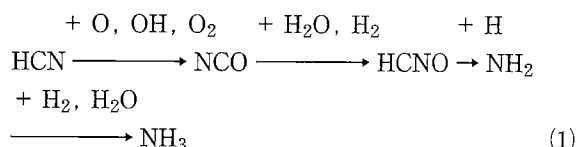


Fig. 8 Fuel nitrogen conversion to N_2O and NO_x : (a) total conversion from pyridine/coal combustion or aniline/coal combustion, (b) net conversion from nitrogen fed as pyridine or aniline

ン型の窒素からは NH_3 が生成するならば、窒素の結合形態による違いがより明確に現れるはずであり、本実験結果との間には見かけ上、明らかな矛盾がある。このように矛盾する結果が得られた要因の一つに、流動層内で一旦生成した HCN から NH_3 への転換反応が考えられる。この反応の存在は、均一気相系および石炭灰や石灰石などが存在する不均一気相系での反応を含め多くの研究者^{1,3,4,7,8)} によって指摘されており、水素や水および H , OH , O ラジカルなどが介在し、次のような反応経路をたどると推定されている³⁾。



気泡流動層の濃厚相内では、流動層の壁面からガスを採取・分析した本実験結果からも明らかなように、酸素濃度が低くて水素などの未燃ガス濃度が高いので、上記の反応が進む可能性は十分に考えられる。ガス速度が低下することにより、 NH_3 と NO_x が増加し HCN と N_2O とが減少した先述の実験結果 (Fig.6) は、この反応の存在ならびに濃厚相内でのこの反応の進行を示唆するものといえる。

以上のように、反応中間体としての HCN から NH_3 への 2 次的な転換反応を考慮すれば、ピリジン型とピロール型の窒素化合物からも多量の NH_3 を検出した理由の定性的な説明は可能になる。しかし本実験によれば、Kambara ら²⁾ が主に NH_3 を生成すると指摘したアニリンからも多量の HCN が検出されており、従って、 NH_3 から HCN への転換反応も HCN から NH_3 へと同様の反応雰囲気下で起こっていると考えなくてはならない。このことは本実験結果と Kambara ら²⁾ の結果とを矛盾なく説明する上での障害になる。

他方、Hamalainen ら⁹⁾ は最近、Kambara らとは異なり、“石炭中の窒素は熱分解によりまず HCN として放出され、周囲のガス組成や温度などの条件に応じて、 H および OH ラジカルなどとの反応により NH_3 に転換する”との新しい知見を報告している。Hamalainen らと Kambara らの説のどちらが妥当性を持つかを本実験結果から判断することは困難であるが、いずれにせよ、本実験結果を合理的に説明するためには、“脱揮発により生成した反応中間体が流動層内で他の中間体に転換する 2 次的な反応が存在する”，と考えなければならない。このような 2 次的な反応の存在が、結果として本実験において窒素の結合形態の違いによる N_2O あるいは NO_x への転換率の明確な違いが現れなかった主な原因になっているものと考えられる。

ピリジンあるいはアニリンを石炭と混焼した場合も、

灯油との混焼の場合と同様に、ピリジンとアニリンの間で N_2O 発生量の有為な差は認められなく、従って上で述べた考察 (2 次的な反応の存在) はこの場合にも妥当性を持っている。しかし、本実験の場合、石炭との混焼場でのピリジンならびにアニリンからの N_2O への転換率は、灯油との混焼場よりも高く、一方で NO_x への転換率は著しく低くなった (Fig. 8 (b))。灯油との混焼場の方が N_2O への転換率が低い理由としては、灯油のように水素含有率が高い燃料では、水素や H , OH ラジカルなどが、一旦生成した N_2O を分解する³⁾ こと、および上述の HCN から NH_3 への転換反応により N_2O 生成を抑制することに加えて、本実験の場合フリーボードの温度が層温度よりも高かったことが考えられる。

一方、窒素化合物と灯油との混焼の方が石炭との混焼よりも NO_x への転換率が高くなった理由として、水素含有率が高い燃料では HCN から NH_3 への転換反応などにより結果として反応中間体としての NH_3 濃度が高くなり、 NH を通しての NO 生成が多くなることがまず考えられる。また笹岡ら¹⁰⁾ は、 HCN の酸化反応において水素濃度が高くなると NCO と OH の反応による NO 生成を著しく増加させると述べており、灯油との混焼場ではこの反応による NO_x 生成も考えられる。

さらに、石炭燃焼場では N_2O 生成に対して NO とチャー中窒素の反応¹¹⁾ も考えられ、この反応が窒素化合物と石炭との混焼場での相対的に高い N_2O への転換率と低い NO_x への転換率に寄与していることが考えられる。このように、本実験系では多くの反応が関与しているが、これらの反応因子の定量的な評価は今後の課題である。

5. 結 論

ピリジン型、ピロール型およびアミン型など窒素の化学結合形態が異なる 5 種類の窒素化合物を灯油および石炭と一緒に流動層内で燃焼し、化学結合形態と N_2O ならびに NO_x の生成との関連について検討した。結果として、化学結合形態と N_2O あるいは NO_x の発生量との間に直接的な相関関係は認められなかった。また、いずれの窒素化合物からも反応中間体としての HCN と NH_3 の両方の生成が確認された。これらの結果から、流動層燃焼炉内では熱分解によって生成した反応中間体が他の反応中間体に転換する 2 次的な反応が起こっており、これが N_2O と NO_x の生成過程において重要な役割を果たしているものと考えられた。また、水素含有率が高い灯油と窒素化合物との混焼の場合の方が、石炭との混焼の場合よりも燃料中の窒素から N_2O への転換率は低くなり、一方で、 NO_x への転換率は高くなった。

引用文献

- 1) 細田英雄, 平間利昌, 日本エネルギー学会誌, **73**, 128 (1994)
- 2) Kambara, S., Takarada, T., Yamamoto, Y. and Kato, K., *Energy & Fuel*, **7**, (6), 1013 (1993)
- 3) 例えば, Kilpinenn, P. and Hupa, M., *Combustion & Flame*, **85**, 94 (1991)
- 4) Aho, M.J., Hamalainen, J.P. and Tummavuori, J. L., *ibid*, **95**, 22 (1993)
- 5) Fujiwara, N., Yamamoto, M., Nishiyama, A. and Kimura, N., Proc. of the 5th Int. Workshop on Nitric Oxide Emissions, Tsukuba, 1992, p.369
- 6) 例えば, Oude Lohuis, J. A., Tromp, P. J. J. and Moulijn, J. A., *Fuel*, **71**, 9 (1992)
- 7) 清水忠明, 石須一也, 小林 定, 鹿田 等, 稲垣 眞, 日本エネルギー学会誌, **72**, 189 (1993)
- 8) 笠岡成光, 笹岡英司, 尾崎篤司, 燃料協会誌, **61**, 1086 (1982)
- 9) Hamalainen, J.P. and Aho, M.J., *Fuel*, 印刷中
- 10) 笹岡英司, 中川光司, 阪田祐作, 笠岡成光, 化学工学会第59年会研究発表講演要旨集, R - 117 (仙台, 1994.3)
- 11) 例えば, 堀尾正鞠, 塚田まゆみ, 小池淳一, 岩崎亜希子, 望月 瑞, 化学工学会第24回秋季大会研究発表講演要旨集, O - 303 (名古屋, 1991.9)

ベンチスケール石炭直接液化反応器の反応解析^{*1}

(キーワード：石炭液化、液化反応器、予熱器、反応速度定数、石炭転化率、ガスホールドアップ)

井戸川 清^{*2}, 佐々木正秀^{*2}, 池上真志樹^{*3}, 永石博志^{*2}, 成田英夫^{*2}, 佐々木皇美^{*2},
小谷川 毅^{*2}, 福田隆至^{*2}, 山本光義^{*2}, 吉田 忠^{*2}, 前河涌典^{*2}, 千葉忠俊^{*4}

1. 緒 言

ベンチあるいはパイロット規模の石炭液化連続式反応器による反応実験は、工業規模の反応器へのスケールアップに不可欠である。とくに、その操作性及びオートクレープ等の実験室的規模の研究との対応について知ることは、連続式反応器における反応特性を理解するうえできわめて重要である。さらに、連続式反応器での液化反応に及ぼす滞留時間、混合の影響などに関するデータの集積は、反応器の研究開発の進展に寄与する。このような状況を反映して、石炭の液化反応に関する研究は、近年、回分式反応器によるものばかりでなく、連続式反応器によるもの¹⁻¹⁷⁾も増えている。守富ら¹⁸⁾は回分式反応器における石炭粒子の昇温速度を連続式反応器の場合と同等にすれば、前者から決定した反応速度データを用いて後者の定常状態反応率を予測できることを示した。

他方、石炭液化反応では、反応物である石炭ばかりでなく生成物である液化油も非常に多くの複雑な成分から構成されるので、これらをすべて把握し、反応過程を記述することは不可能に近い。したがって、通常液化生成物は溶解力の異なった数種の溶剤によって順次抽出、分別した成分に基づいて評価されている^{19,20)}。そのため、現在まで提出されている石炭の反応速度モデルはすべて、この巨視的分類に基づいた成分によって表現されている。千葉ら²¹⁾はこの分類に基づいてそれまで公表されている反応速度データを統一的に説明するために、石炭を液化反応性が異なる 2 成分の反応種と考えた反応モデルを提案した。さらに Nagaishi ら²⁰⁾は同様のモデルにおいて、石炭は液化によって反応しない不活性成分、 I_0 、気相および溶媒からの外部水素の消費なしに直接油やガスに転化する成分、 CA_2 およびプレアスファルテン、アスファルテンを経由してオイルあるいはガスに転化する成分、 CA_1 の反応性の異なる三種類の成分から成っているとする液化反応モデルを提案し、各成分の比率を示した。このように、液化反応機構については

次第に明らかになり、これに基づく 2 反応種モデルが反応速度の解析に適用されるようになった。しかし、それらの研究は溶媒にテトラリンやナフタレンなどのモデル物質を使用しているものが大部分である。

そこで、本研究では、太平洋炭の液化反応を、溶媒に脱晶アントラセン油、触媒に赤泥／硫黄を用い、急速昇温操作の回分式反応器で行い、得られた結果を 2 反応種モデルで解析し、反応速度定数を得た。さらに、連続式液化反応装置の予熱器を用いた実験によっても速度定数を求め、両者の結果から連続装置の反応解析に適用可能な、液化反応速度定数を得た。つぎにこの反応速度定数を用い、ベンチスケール液化反応器の石炭転化率についてシミュレーションを行い、実測値との比較検討を行った。

2. 実験装置及び方法

2. 1 試 料

試料炭は100メッシュ以下に粉砕した太平洋炭で、その元素及び工業分析結果を Table 1 に示す。使用溶媒は脱晶アントラセン油 (DAO) であり、石炭スラリーは石炭：DAO が重量比で 4：6 になるように調製した。DAO の元素分析結果は Table 1 に、蒸留曲線を Fig. 1 に示す。また、100メッシュ以下に粉砕した赤泥と市販粉末硫黄を、石炭重量基準でそれぞれ 5 wt% および 0.5wt% 触媒として加えた。Table 2 に赤泥の性状を示す。

2. 2 液化実験

回分式反応器には内容積が50cm³の電磁攪拌式オートクレープを用い、太平洋炭 4 g、脱晶アントラセン油 6 g および赤泥／硫黄触媒0.2g を充填した。水素初圧を10MPa として昇温し、所定温度に達してから 0～90分間保持した。攪拌器の回転数は毎分600回転、昇温速度はベンチプラントの予熱器では、80～100K/min なので100K/min とした。また、反応中の圧力は圧力緩衝用の500cm³オートクレープを接続することにより、ほぼ一定に保った。

0.1t/d 石炭液化ベンチプラントの概要とその操作法は前報²²⁾とほぼ同様である。液化反応部は内径が 4 cm、高さが100cmの予熱器と内径が 8 cm、高さが100cmの反応

* 1 日本エネルギー学会誌, Vol.74, No.3(1995)
pp.161～169より転載 (日本エネルギー学会より転載許可)

* 2 資源エネルギー基礎工学部

* 3 極限環境材料部

* 4 北海道大学

Table 2 Properties of Taiheiyō coal and DAO used

	Ultimate analysis [wt%, d.a.f. base]				
	C	H	O	S	N
Taiheiyō	72.55	6.57	18.05	0.32	1.58
DAO	91.22	5.95	1.41	N.D.	0.61
	Proximate analysis [wt%, wet base]				
	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon	
Taiheiyō	5.90	12.55	44.64	36.91	

Table 2 Elements of red mud catalyst used

[wt%, dry base]							
Al	Si	S	Cl	P	Ca	Ti	Fe
14.05	7.71	0.32	2.81	0.32	2.20	7.67	64.92

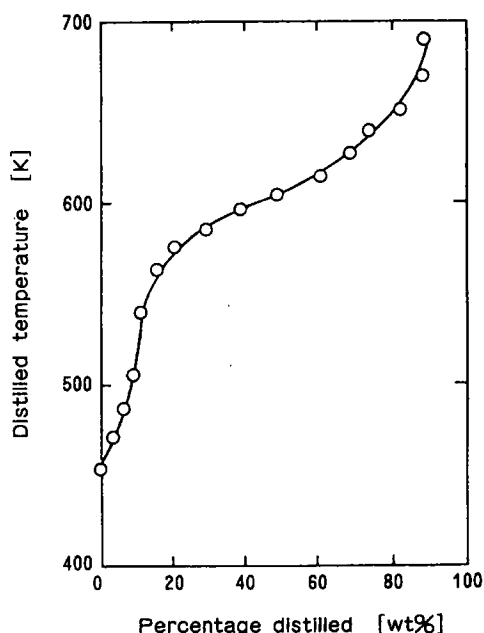


Fig. 1 Distillation curve for decrystallized anthracene oil

器とから成る。ただし、本実験では反応器のスラリー抜き出し高さは、底部から80cmとした。高压水素ガスとスラリーは予熱器下部入口直前で合流し、所定反応温度近くまで加熱後、反応器に送入了。流通式反応器による液化反応速度の測定は、液化反応部から反応器を分離し、予熱器のみを用いて行った。予熱器および反応器内の温度は、高さ方向の3ヶ所(塔底部からそれぞれ19, 49, 79cm)に挿入した熱電対により測定した。また、予熱器入口の温度は水素、スラリーの合流点での温度とした。予熱器と反応器の温度はそれぞれ673Kと723Kに設定し、オートクレーブ実験に用いたスラリーと同一成分、同一比率のスラリーの滞留時間を変数として石炭の反応率を求めた。ガス状生成物の収率は、オフガス流量とガ

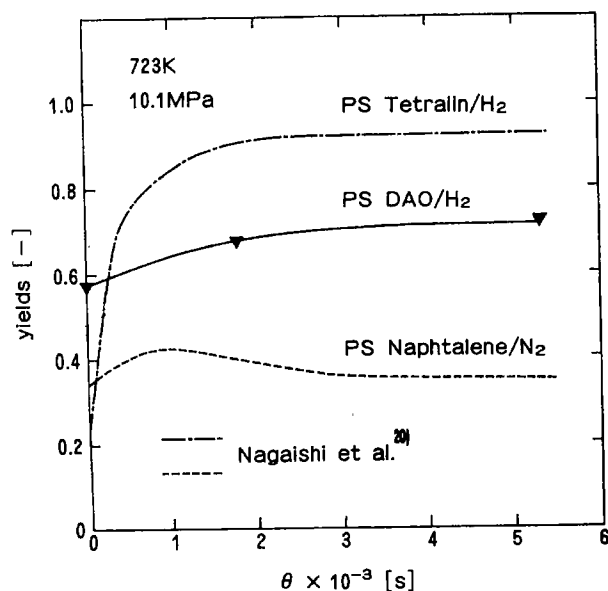


Fig. 2 Change with time of pyridine soluble yields for Taiheiyō coal with DAO and red mud/sulfur

スクロマトグラフによる組成分析によって求めた。水素消費量は入口水素流量とオフガス中の水素流量の差として算出した。

反応後の試料は溶剤にトルエンとテトラヒドロフラン (THF) あるいはピリジンを用いた溶剤沸点抽出分別法²⁰⁾によった。トルエン不溶成分, TI, THF 不溶成分, THFI, ピリジン不溶成分, PI は触媒, 灰分を含んだまま測定し, 各成分の収率は残存する触媒, 灰分分率で重量減少率を補正して無水無灰基準で求めた。

石炭の転化率は原炭中と TI 中の灰分及び添加触媒重量割合から次式によって求めた。

$$\text{Conv.} = (a_r - a_0) / a_r (1 - a_0) \quad (1)$$

ここで, $a_0 = W_{\text{Ash}}/W_0$

$$a_r = (W_{\text{Ash}} - W_{\text{Cat.}}) / (W_{\text{TI}} - W_{\text{Cat.}})$$

3. 結果と考察

3.1 回分式反応器による反応速度解析

Fig. 2 にピリジン可溶分収率, y_{PS} の経時変化を示す。これをみると, y_{PS} は反応の初期の段階で急激に増加するが, その後はあまり増加しない。比較のために, 溶媒に水素供与性のテトラリンと水素非供与性のナフタレンを用いたときの $y_{\text{PS}}^{20)}$ も示したが, 溶媒に脱晶アントラセン油 (DAO) を用いた本結果は, 両者の中間にあることがわかる。

未反応石炭をトルエン不溶成分とし, それと無水無灰の原炭との比, C_A を反応時間, θ に対して片対数プロットしたのが Fig. 3 である。各温度において太平洋炭の水素化分解反応は, 直線にならないことが明らかである。なお, 図には吉田ら²³⁾ の 673K における未反応炭をベンゼン不溶分とした結果も合わせて示す。かれらの結果は本実験とは異なり, おおよそ直線で表すことができる。これは昇温速度の違いに起因しており, かれらの昇温速

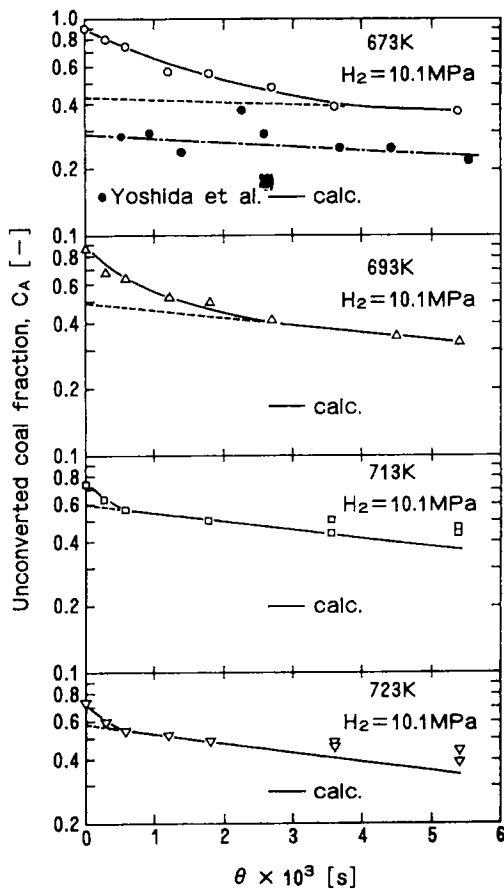


Fig. 3 Changes of organic toluene-insolubles remained with time for Taiheiyō coal with DAO and red mud/sulfur

度は 3 K/min と遅いので, 易反応成分の反応 (石炭 $\rightarrow$ O & G) は昇温過程で終了し, 難反応成分の反応 (石炭 $\rightarrow$ PA $\rightarrow$ A $\rightarrow$ O & G) のみが実測されたものと考えられる。以上の結果から, 本実験系の液化反応は, 反応性の異なる二つの成分の併発反応とみなせるので, 液化反応速度定数は, 2 反応種モデル²¹⁾に基づき, 無水無灰の原炭基準のトルエン不溶分 (未反応炭割合) の減少速度から算出した。2 反応種モデルでは, 難反応性成分, C_{A1} と易反応性成分, C_{A2} の併発反応を仮定する。両者の液化反応速度定数 k_1 , k_2 を千葉ら²¹⁾の方法で求め, これらの Arrhenius プロットを Fig. 4 に示す。データにばらつきはあるが, 直線とみなせるので, 次式から k_1 , k_2 の活性化エネルギーと頻度因子を得ることができる。

$$k_i = k_{i0} \exp(-E_i / RT), i = 1, 2 \quad (2)$$

図より DAO を用いたときの k_1 は k_2 に比べて約 1 桁小さい。比較のためにテトラリンを用いたときの結果²⁰⁾ も示したが, その場合の k_2 は本結果とほぼ一致している。しかし, テトラリンの水素供与能は DAO に比べて大きいので, 前者の k_1 が後者に比べて大きくなり, k_2

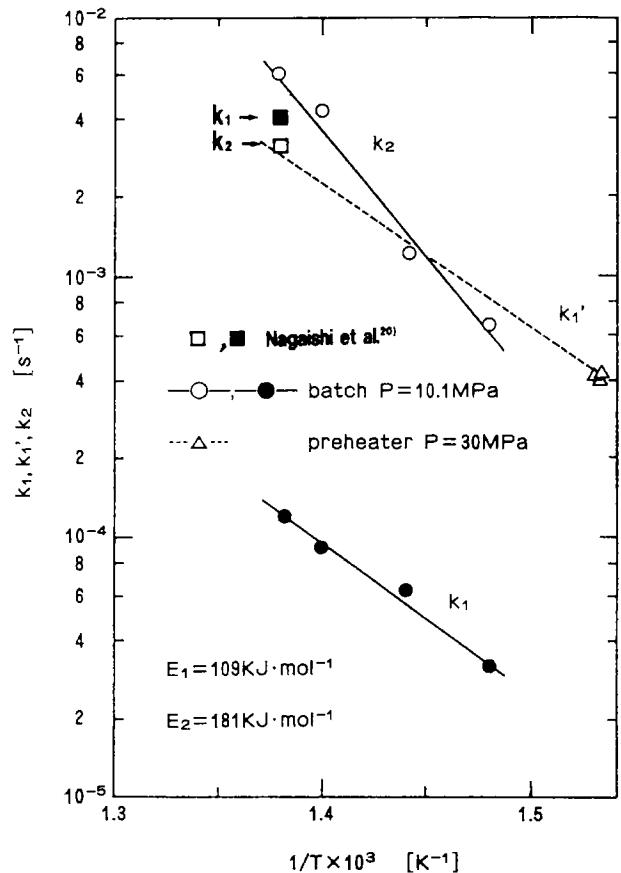


Fig. 4 Arrhenius plots of rate constants for Taiheiyō coal with DAO and red mud/sulfur catalyst

Table 3 Experimental conditions for measurements of the kinetics of Taiheiyo coal hydrogenation using the preheater

RUN number		RUN-1	RUN-2	RUN-3
<u>Experimental conditions</u>				
Temperature *	[K]	655	655	655
Pressure	[MPa]	30	30	30
Recycle gas rate	[Ncm ³ /s]	6555	8361	11667
Slurry feed rate	[g/s]	2.26	2.26	2.28
ϵ_{g1}	[-]	0.43	0.45	0.50
θ_{R1}	[s]	353	341	308
<u>Yield [wt%, d.a.f. base]</u>				
Gas		1.78	1.80	1.95
Water		1.45	1.82	2.33
TI ** (=C _A)		76.40	77.00	78.60
TS ***		24.60	23.00	21.40
Total		104.20	103.60	104.30
H ₂ consumption		3.66	3.59	3.42
<u>[wt%, d.a.f. base]</u>				

Table 4 Experimental conditions for the experiments of coal liquefaction

RUN number		RUN-4	RUN-5	RUN-6
<u>Experimental conditions</u>				
Temperature *	[K]	720	729	724
Pressure	[MPa]	30	30	30
Recycle gas rate	[Ncm ³ /s]	5639	8611	11250
Slurry feed rate	[g/s]	2.36	2.28	2.36
ϵ_{g1}	[-]	0.38	0.46	0.52
ϵ_{g2}	[-]	0.11	0.16	0.20
θ_{R1}	[s]	368	332	284
θ_{R2}	[s]	1835	1799	1656
<u>Yield [wt%, d.a.f. base]</u>				
Gas		6.69	6.48	6.09
Water		12.09	9.38	10.86
Oil **		35.31	44.97	38.08
Residue ***		47.46	40.14	42.14
Total		101.50	101.00	108.60
H ₂ consumption		4.96	5.99	6.08
<u>[wt%, d.a.f. base]</u>				

と同程度になる。すなわち、 k_1 は溶媒の水素供与能に強く依存するが、 k_2 は依存しないことが明らかである。さらに、触媒存在下では、気相水素による溶媒の水素化を経由した石炭への間接的な水素移動が主反応として起こる²⁴⁾ので、DAOのようにそれ自身が一旦水素化されてから液化反応に関与する溶媒の水素供与能は、溶媒の水素化の程度に大きく依存すると考えられる。以上の2点を考慮すれば k_1 、 k_2 は次式のように表すことができる。

$$k_1 = f(T, C_{H_2}) = k_{1T} C_{H_2}^m \quad (3)$$

$$k_2 = f(T) \quad (4)$$

ここで、 k_1 は見かけの速度定数であり、真の速度定数と水素供与性溶剤濃度（溶媒から石炭への移行可能な水素濃度）の積で表される。

3. 2 連続式液化反応装置における液化反応

3.2.1 予熱器による反応速度解析

回分式反応器で得られた k_1 、 k_2 が流通式反応器の反応解析に対しどの程度有用であるかを検証するため、予熱器出口の未反応炭濃度を後述の方法で推算したが、推算値は測定値に比べて10–12%大きい。したがって、この結果とEqs.(3)、(4)を考慮すれば、回分式反応器で得られた k_1 は流通式反応器の反応解析に対し、そのままでは適用できないことが明らかである。

そこで、本項ではベンチスケール予熱器による反応速度解析を行う。

k_1 が同一温度において圧力によって変化するのはEq.(3)から明らかのように、水素供与性溶剤濃度が変化するためであり、反応の本質は変わらない。さらに、温度が低い場合も高い場合と同種の反応が起こると考えられるので、予熱器における C_A を計算するにあたり、 k_1 の活性化エネルギーは回分式反応器の場合と同じと仮定する。すなわち、 k_1 において圧力にともない変化するのは頻度因子のみであり、予熱器 k_1 を k_1' 、その頻度因子を k_{10}' とすると、

$$k_1' = k_{10}' \exp(-E_1 / RT_X) \quad (5)$$

となる。ここで、 T_X は予熱器高さ方向の温度である。

他方、予熱器内のスラリー滞留時間は次式で与えられる。

$$\theta_R = V_1 (1 - \varepsilon_g) / (W_{S1} / \rho_{S1}) \quad (6)$$

ここで、 V_1 は予熱器体積、 ε_g はガスホールドアップ、

W_{S1} / ρ_{S1} はスラリーの体積流量である。本予熱器と反応器におけるガスホールドアップの実測結果は前報²²⁾で報告した。 ε_g および θ_R をTable 3に示す。

石炭液化反応のように、反応速度定数の小さい場合、反応率は混合状態に依存しない²⁵⁾ので、本研究では非等温反応器である予熱器の反応解析に、取扱が簡便な完全混合槽列モデルを適用した。その基礎式は次式で表される。

$$C_{A1} = C_{A10} / \{1 + k_1' (\theta_R / N)\}^N \quad (7)$$

$$C_{A2} = C_{A20} / \{1 + k_2 (\theta_R / N)\}^N \quad (8)$$

$$C_A = C_{A1} + C_{A2} \quad (9)$$

体積 V_1 の予熱器は、温度の異なる体積 V_1/N の完全混合槽が直列に N 個連結されているものと想定し、 $N = 10$ とした。予熱器高さ方向の平均温度は、温度分布を図積分して求めた。また、 C_{A10} 、 C_{A20} は石炭に固有の難および易反応成分の割合であり、太平洋炭では以下のようである²⁰⁾。

$$C_{A10} = 0.61, \quad C_{A20} = 0.31 \quad (10)$$

Table 3、4にベンチプラントの実験条件と物質収支を、Table 5に予熱器の高さ方向の温度分布を示す。予熱器高さ方向の未反応炭濃度、 C_A はこの温度分布に基づいて、第1槽よりEqs.(2)、(5)–(10)を順次適用して非定常計算を行い、予熱器出口($N = 10$)における C_A の値がTable 3に示した実測値と最もよく一致するときの k_{10}' を決定した。Fig.4にはこのようにして求めた k_{10}' と高さ方向の平均温度から求めた k_1' もプロットした。また、 k_{10}' に基づく各温度の k_1' の推算値を点線で示す。これを見ると k_1' は k_1 に比べて約1桁大きく、 k_2 に近い値になることがわかる。 k_1 、 k_1' のこのような差はEq.(3)から推察できるように、予熱器の水素圧力が回分式反応器に比べて約3倍大きいことによる水素供与性溶剤濃度の相違に起因すると考えられるが、これについての定量的な議論は、現在のこの分野の研究レベルでは困難である。しかし、定性的には次のように説明できる。石炭は液化条件下で熱分解し、ガスを生成するとともに、熱分解したフラグメントは溶媒や気相からの水素により水添されて安定化し、プレアスファルテン、アスファルテン、オイルへと次第に低分子化していき²⁶⁾、高圧になるほど液化油収率は増加する²⁷⁾。さらに水素を放出し、非水素供与性溶剤となった溶媒を触媒上で気相からの溶存水素により再生させる²⁶⁾。また、水素化反応は高温になるほど、脱水素側に平衡を移行する傾向にあるが、高圧になるとこれを抑制してガス状生成物を少な

Table 5 Axial distribution of temperature at the preheater

X* [-]	RUN No.	RUN-1	RUN-2	RUN-3	RUN-4	RUN-5	RUN-6
	Temperature [K]						
0		463	488	503	473	478	482
0.1		560	570	590	600	605	610
0.2		642	647	652	643	649	650
0.3		651	654	657	646	653	653
0.4		658	661	662	649	656	655
0.5		665	666	666	652	658	657
0.6		670	669	669	654	660	658
0.7		674	672	671	656	661	659
0.8		676	674	672	656	661	659
0.9		676	674	673	656	661	659
1.0		676	674	673	656	661	659

Table 6 Observed frequency factors and activation energies of Taiheiyō coal with DAO and red mud/sulphur

Frequency factor [s ⁻¹]		Activation energy [KJ/mol]	
k ₁₀ '	k ₂₀	E ₁	E ₂
2.33×10 ⁵	7.04×10 ¹⁰	109.0	181.0

く、液収率を増加させる²⁷⁾。本結果は、このような圧力効果の重畳により生じたものと考えられる。Table 6 に本反応系の k_1' 、 k_2 の頻度因子と活性化エネルギーを示す。

Fig. 5 に予熱器高さ方向の温度分布および未反応炭濃度、 C_A の分布を示す。Table 6 の頻度因子と活性化エネルギーを用いて計算した C_A は実測値とよく一致している。

次に上記速度定数を用いてベンチスケール液化反応器の石炭転化率のシミュレーションを行う。

3.2.2 連続式液化反応装置の反応解析

0.1t/d 連続式液化反応装置の反応部は予熱器と反応器とから構成されており、実験で得られた石炭転化率は両者の値を含んでいる。したがって、液化反応器における石炭転化率、 $Conv_2$ は実測値、 $Conv_T$ と Table 5 に示した高さ方向の温度分布に基づき、上述の手順で計算した予熱器中の石炭転化率、 $Conv_1$ から次式で求めた。

$$Conv_2 = \{(1 - Conv_1) - (1 - Conv_T)\} /$$

$$= (1 - Conv_1) \quad (11)$$

$Conv_2$ の推算値は次のようにして求めた。すなわち、

予熱器出口の C_A が反応器入口の C_A とみなすことができるから、この値を用いて反応器出口の C_A を計算し、石炭転化率を求めた。なお、反応器は高さ方向の温度分布がほぼ均一なので、完全混合槽型反応器として取り扱った。反応器のスラリー滞留時間、 θ_R は Eq.(6) から求めた。 ε_g および θ_R を Table 4 に示す。

Fig. 6 に石炭転化率と θ_R との関係を示す。これを見ると、計算値は実測値とほぼ一致している。したがって、 k_1' の活性化エネルギーは圧力および反応器種には依存しないとした仮定は妥当であることがわかる。なお、スラリー滞留時間、 θ_R は、溶媒の蒸発量を測定していないので、ガスホールドアップのみから算出した。上述の結果から、スラリー滞留時間に対する溶媒蒸発の影響は、本実験では無視できる。以上の結果から、石炭中の難反応成分の速度定数は圧力や反応器種に依存することが明らかになったが、今後、反応前後の DAO 中での水素の挙動を検討し、本結果との関連を調べる必要がある。

4. 結 論

太平洋炭の液化反応を、溶媒に脱晶アントラセン油、触媒に赤泥/硫黄を用い、急速昇温操作の回分式反応器で行い、得られた結果を 2 反応種モデルで解析し、

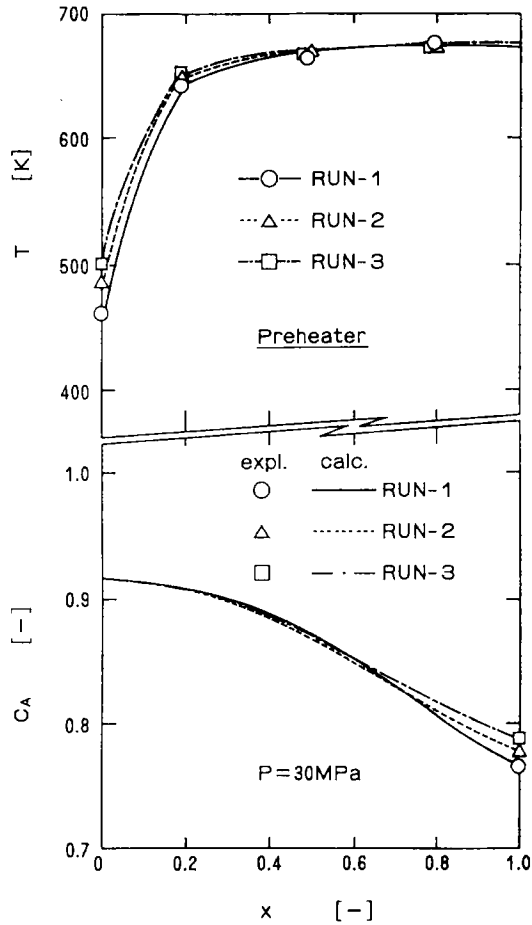


Fig. 5 Longitudinal distribution of temperature and dimensionless concentration of unconverted coal at the preheater

反応速度定数を得た。さらに、連続式液化反応装置の予熱器を用いた実験によっても速度定数を求め、両者の比較から連続装置の反応解析に適用可能な、液化反応速度定数を得た。つぎに0.1t/d 連続石炭液化反応器を運転して得られた石炭転化率が、連続式反応器の石炭スラリーの滞留時間と反応速度の実測値からどの程度予測できるかについて、完全混合槽モデルを用いて検討した。

1. 溶媒に脱晶アントラセン油を用いた場合、石炭中の難反応成分の反応速度は回分式反応器と流通式反応器では異なった。これは両反応器の圧力が3倍異なることによる溶媒中の水素供与性溶剤濃度の相違に起因するものと考えられる。
2. 石炭転化率の計算値は実測値とほぼ一致した。したがって、難反応性成分の液化反応速度定数において頻度因子は圧力や反応器種に依存し変化するが、活性化エネルギーは変化しないことがわかった。また、本反応条件下では、スラリー滞留時間は、ガスホールドアップのみから算出した値で代替でき、溶媒蒸発の影響は無視できる。

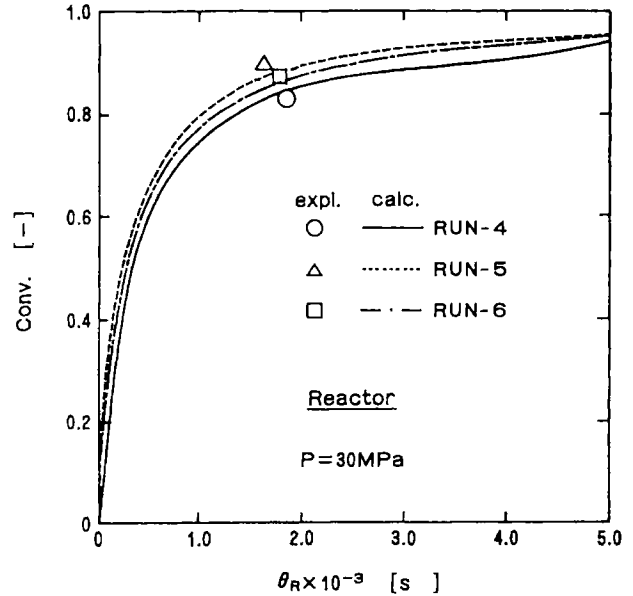


Fig. 6 Effect of residence time of slurry on coal conversion for Taiheiyo coal at the reactor

〈使用記号〉

a_0	= ash fraction of coal	[-]
a_r	= ash fraction of toluene insolubles	[-]
C_{A1}	= unreacted coal fraction of less active coal component	[-]
C_{A2}	= unreacted coal fraction of active coal component	[-]
C_{H_2}	= dimensionless concentration of hydrogen in the bulk slurry	[-]
Conv.	= coal conversion	[-]
E_1	= activation energy of k_1	[J·mol ⁻¹]
E_2	= activation energy of k_2	[J·mol ⁻¹]
I_0	= inactive fraction of coal	[-]
k_1	= reaction rate constant for less active coal component	[s ⁻¹]
k_{1T}	= true reaction rate constant for less active coal component	[s ⁻¹]
k_1'	= reaction rate constant for less active coal obtained using a continuous reactor	[s ⁻¹]
k_2	= reaction rate constant for active coal component	[s ⁻¹]
k_{10}	= frequency factor of k_1	[s ⁻¹]
k_{10}'	= frequency factor of k_1'	[s ⁻¹]
k_{20}	= frequency factor of k_2	[s ⁻¹]
m	= reaction order	[-]
N	= number of mixed reactors in series	[-]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	= temperature	[K]

T_X	= temperature at the height of the preheater [K]
V	= volume of reactor [m^3]
W_{Ash}	= weight of ash [g]
$W_{cat.}$	= weight of catalyst [g]
W_{sl}	= mass flow rate of slurry [$kg \cdot s^{-1}$]
w_0	= weight of coal load [g]
w_{TI}	= weight of toluene insolubles fraction [g]
x	= dimensionless axial distance from nozzle [-]
y_{PS}	= yields of pyridine-soluble fraction [-]
ε_g	= gas holdup [-]
θ	= time [s]
θ_R	= residence time of slurry [s]
ρ_{sl}	= density of slurry [$kg \cdot m^{-3}$]

<添字>

0	= initial conditions
1	= preheater
2	= reactor

文 献

- 1) Kang, C. C., Norgbri, G. and Stewert, N., AC S. Div. Fuel Chem. Prep., 21, 19 (1976)
- 2) Han, K. W., Dixit, V. B. and Wen, C. Y., : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 16 (1978)
- 3) 大嶋 哲, 湯村守雄, 島田和夫, 武松敏式, 鈴木守夫, 吉留 浩, 栗木安則: 第18回石炭科学会議論文集, 138 (1981)
- 4) idem: 第19回石炭科学会議論文集, 247 (1982)
- 5) 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, 187 (1981)
- 6) 角南好彦, 早川恵一, 白藤民雄, 高橋幸司, 南 良平: 第21回石炭科学会議論文集, 68 (1984)
- 7) 矢内俊一, 大隅 修, 村越浩二, 前 一広, 斉藤海三郎, 中子敬夫: 第21回石炭科学会議論文集, 60 (1984)
- 8) 上田幹夫, 村田勝英, 福寿芳雄, 橋本孝雄, 角 誠之: 第21回石炭科学会議論文集, 77 (1984)
- 9) 伊藤秀伸, 三上公一, 汐崎真之佑, 村田勝英, 上田幹夫: 第21回石炭科学会議論文集, 171 (1984)
- 10) Exxon Reserch and Engineering Co., "EDS Coal Liquefaction Process Development Phase V. 1982", EPRI AP-3128, Annual Report, p.212-216 (1983)
- 11) 稲葉 敦, 三木啓司, 佐藤芳樹, 山川敏雄: 燃協誌, 63, 877 (1984)
- 12) 大嶋 哲, 栗木安則, 湯村守雄, 大森隆夫, 河村光隆: 第24回石炭科学会議論文集, 175 (1987)
- 13) 三枝 等, 橋本孝雄, 津久井 裕, 松尾和芳: 第24回石炭科学会議論文集, 194 (1987)
- 14) 矢内俊一, 大隅 修, 平野龍夫, 斉藤海三郎, 松村哲夫: 第25回石炭科学会議論文集, 64 (1988)
- 15) 碓 秀文, 早川恵一, 越後格之, 山田健彦: 第25回石炭科学会議論文集, 72 (1988)
- 16) 山浦純治, 井口憲二, 山本久敬, 佐藤孝志, 望月通晴, 小林正俊: 第27回石炭科学会議論文集, 72 (1990)
- 17) 吉田祥治, 野上義信, 山浦純治, 井口憲二, 山本久敬, 望月通晴, 寺下靖司, 小林正俊: 第28回石炭科学会議論文集, 113 (1991)
- 18) 守富 寛, 黒氏昭仁, 真田雄三, 千葉忠俊: 燃協誌, 62, 199 (1983)
- 19) 千葉忠俊: 燃協誌, 63, 156 (1984)
- 20) Nagaishi, H., Moritomi, H. Sanada, Y. and Chiba, T., : Energy & Fuels, 2, 522 (1988)
- 21) 千葉忠俊, 真田雄三: 燃協誌, 57, 259 (1978)
- 22) Idogawa, K., Nagaishi, H. Narita, H. Fukuda, T. Kotanigawa, T. Yoshida, R. Yoshida, T. Yokoyama, S. Yamamoto, M. Sasaki, A. Sasaki, M. Hiram, T. Maekawa, Y. Ueda, S. Chiba, T.: J. Chem. Eng. Japan: 27, (6), 95 (1994)
- 23) 吉田諒一, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿: 日化誌, 1885 (1972)
- 24) 守富 寛, 永石博志, 成瀬雅彦, 真田雄三, 千葉忠俊: 燃協誌, 62, 254 (1983)
- 25) Levenspiel, O. : "Chemical Reaction Engineering", p.136-137, Wiley-International Edition (1972)
- 26) Han, K. W. and Wen, C. Y., : Fuel, 58, 779 (1979)
- 27) 伊藤博徳, 大内公耳: 燃協誌, 58, 158 (1979)

Addition Effects of Coal-Derived Oil and Coal on Upgrading of Oil Sand Bitumen ^{*1}

(Key Words: Coal, Bitumen, Coprocessing, Synergism, Hydrogen transfer)

Tadashi YOSHIDA ^{*2}, Hiroshi NAGAISHI ^{*2}, Masahide SASAKI ^{*2}, Mitsuyoshi YAMAMOTO ^{*2}, Takeshi KOTANIGAWA ^{*2}, Akiyoshi SASAKI ^{*2}, Kiyoshi IDOGAWA ^{*2}, Takashi FUKUDA ^{*2}, Ryoichi YOSHIDA ^{*2} and Yosuke MAEKAWA ^{*2}

1. Introduction

The coprocessing of oil sand bitumen with coal has been considered as a promising process in terms of advantages such as (1) the utilization of hydrogen-rich bitumen, (2) the removal of high content of sulfur and heavy metals present in bitumen, (3) the reduction of capital cost and/or operation cost by the lowering or elimination of recycle solvents, (4) the production of higher yield of light oil, etc. It is further reported that the additional enhancement of oil yield, namely synergistic effects, is sometimes observed in the coprocessing.¹ The detailed mechanism of synergy caused by the addition of coal is not well understood yet. Curtis et al.^{2,3} have reported that the hydrogen must be available as molecular H₂ or transferable hydrogen, and the type of donor compounds and solvent composition affected coal conversion and oil production in the coprocessing. These results suggest that the hydrogen transfer between coal and solvent played an important role in the coprocessing, although the effect of addition of coal-derived oil on coal conversion and oil production showed no definite trends. The objective of the present work is to elucidate the mechanism of synergistic interaction in the coprocessing in conjunction with hydrogen transfer between coal and bitumen. These works were studied in two types of reaction systems: the upgrading of bitumen and coal-derived oil, and the coprocessing of bitumen with either coal-derived oil or coal. It is well-known that coal-derived oil is a good hydrogen donor, and the role of transferable hydrogen in the coprocessing would be elucidated by the addition of coal-derived oil instead

of coal. Based on these experimental results, the role of coal in the coprocessing of bitumen/coal would be also revealed.

2. Experimental Section

2.1 Feedstocks

The analytical data of the feedstocks used in this work are shown in Table 1. The coal-derived oil was a recycle solvent fraction of Yallourn brown coal liquid, which was obtained from a 50 t/d Brown Coal Liquefaction Process (BCL Process) pilot plant operated in Australia, and was used as received. The reaction conditions for the production of Yallourn brown coal liquid were as follows: coal feed rate, 50 t/d; coal concentration of slurry, 28 wt%; hydrogen pressure, 19.6 MPa; first hydrogenation temperature, 452°C; residence time for the first hydrogenation, 50min; second hydrogenation temperature, 380°C; LHSV for the second hydrogenation, 1.0 h⁻¹. Athabasca tar sand bitumen was shipped from Alberta Research Council in Canada and was used as received. Taiheiyo subbituminous coal, mined in Hokkaido, Japan, was pulverized to pass through a 100 mesh screen and then dried in nitrogen atmosphere at about 80°C overnight before use. The catalyst and promotor used were red mud and sulfur, respectively.

2.2 Coprocessing

The coprocessing of bitumen with either coal-derived oil or coal was performed by use of a 0.1 t/d continuous bench scale test plant. A block flow diagram of coprocessing is shown in Figure 1. The capacity of tubular reactor (8cm i.d. × 100cm) used is 5 L. The reaction conditions were as follows : LHSV, 1.3–1.4 h⁻¹ (6.5–7.0kg/h) for the coprocessing with coal-derived oil and 1.6–1.7h⁻¹ (8.0–8.5 kg /h) for the coprocessing with coal (see Table 2); preheating tempera-

* 1 This paper was reproduced from Energy & Fuels, Vol.9, No.4 (1995) pp.685-690 by the permission of the American Chemical Society.

* 2 Resources and Energy Division

Table 1. Analysis of feedstocks used

feedstock	Taiheiyo coal	Yallourn coal oil	Athabasca bitumen
ultimate analysis (wt %, daf basis)			
carbon	74.3	87.9	82.9
hydrogen	6.1	9.2	10.6
oxygen	18.8	2.3	0.6
nitrogen	0.9	0.5	0.9
sulfur	0.1	0.1	4.9
H/C	0.98	1.25	1.52
ash	15.1		0.5
solvent extraction (wt %)			
pentane solubles	—	94.5	84.4
saturates		12.2	21.1
aromatics		82.3	63.3
f_a of pentane solubles	—	0.58	0.32
distribution of distillates			
naphtha (IBP–177 °C)	—	3.1	0.4
middle (177–343 °C)	—	65.8	16.4
heavy (343–538 °C)	—	21.8	56.5
pitch (538– °C)	—	9.3	26.7

Table 2. Results of coprocessing test (wt %, daf feed base)

	R4101	R4102	R4104	R4105	R4106	R4110	R4111	R4112	R4113	R4114
additive	oil	—	—	—	—	coal	—	—	—	—
concentration (wt %)	0	13	25	50	100	5	10	20	30	40
reaction temp (°C)	450	—	—	—	—	450	—	—	—	—
LHSV (1/h)	1.39	1.39	1.35	1.29	1.35	1.60	1.66	1.72	1.68	1.58
hydrogen consumpn	1.7	1.2	1.8	1.5	0.8	1.7	1.5	1.6	2.2	2.5
gas	4.8	4.9	3.7	4.2	0.9	3.9	4.4	4.4	5.5	6.0
oil	60.2	76.2	79.7	72.6	91.2	68.2	73.9	63.2	52.3	61.3
naphtha	3.7	3.7	3.4	1.8	0.7	3.9	3.5	4.1	5.4	3.6
middle	25.9	41.7	46.5	61.3	73.8	30.1	26.7	27.2	28.6	28.4
heavy	30.7	30.7	29.8	9.5	16.7	34.1	43.7	31.9	18.2	29.4
pitch (538 °C-PS)	33.0	13.8	13.8	22.2	7.2	22.3	10.5	20.0	28.1	15.2
asphaltene (PI-TS)	4.3	1.0	1.0	0.1	0.6	4.6	4.8	7.1	8.8	8.4
org residue (TI)	0	0	0	0	0	1.1	2.2	3.2	5.4	6.1
wt loss	0.9	6.7	6.7	5.2	1.3	2.5	5.6	4.8	3.6	7.3
total	103.2	102.6	102.6	103.5	101.2	102.6	101.4	102.7	103.7	104.3
coal convn (wt %)	—	—	—	—	—	69.2	73.7	78.5	76.7	78.5

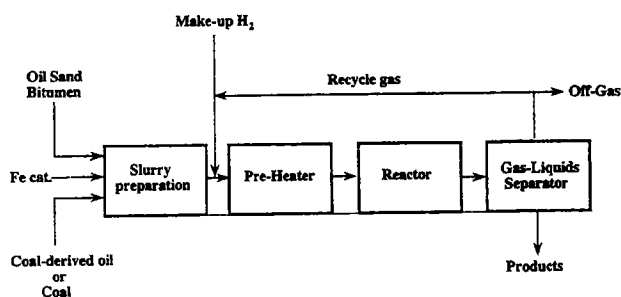


Fig. 1 A block flow diagram of coprocessing

ture, 400°C; reaction temperature, 430 and 450°C; hydrogen pressure, 19.6 MPa; hydrogen make-up flow rate, 5.6 Nm³/h; recycle gas flow rate, 21.0 Nm³/h. The concentration of coal-derived oil in the feed was in a range of 0–100 wt% and the concentration of coal in the slurry feed was in a range of 0–40 wt%. The amount of red mud catalyst added was 3.0 wt% relative to the weight of feed. The material balance of the reaction was based on the data of 3 h operation after 5 h operation until the reaction system was reached to a steady state.

2.3 Coal Conversion

The conversion of coal was determined by a calcination method of organic residue (toluene insolubles). Namely, about 45 g of reaction products was precisely weighed, followed by extraction with 200 mL of toluene and then decantation. The extraction and decantation were repeated twice and finally the mixture was filtered to recover the toluene insolubles. The toluene insolubles, which was a mixture of organic residue and mineral matter, were calcined at 850°C for 2h. The coal conversion was calculated from the decrease in the weight of toluene insolubles by the following equation:

$$\text{conversion (wt\%)} = [1 - \{(\text{cat} + \text{ash})/\text{coal}\} \times \{ \text{organic resid}/\text{mineral matter} \}] \times 100$$

The formation of coke from bitumen was negligibly small in the upgrading of bitumen alone and hence all of the organic residue (toluene insolubles) in the coprocessing was regarded as the residue from coal.

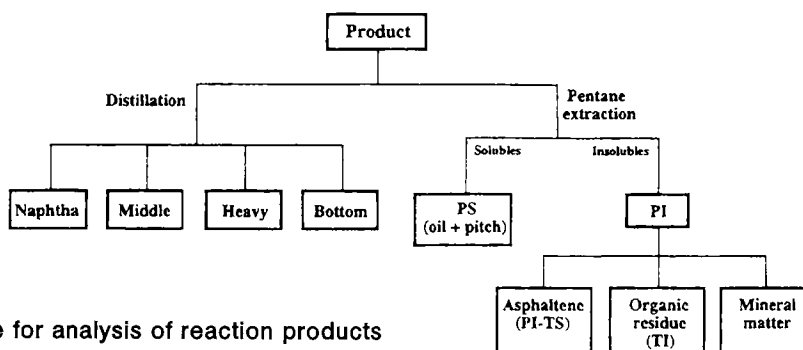


Fig. 2 Procedure for analysis of reaction products

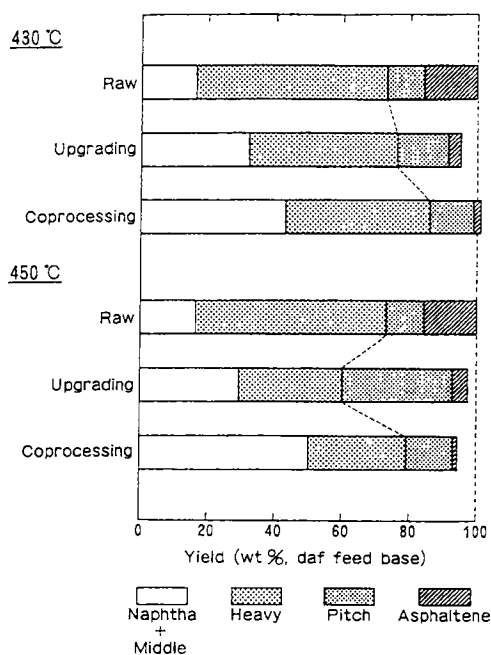


Fig. 3 Change in composition of bitumen by upgrading and coprocessing with coal-derived oil at 430°C and 450°C

2.4 Analysis of Products

The procedure for the analysis of reaction products is shown in Figure 2. A part of the products was fractionated into naphtha including water (IBP–177°C), middle (177–343°C), heavy (343–538°C) and bottom fractions (> 538°C) by vacuum distillation and each fraction was weighed. Another part of the products was separated into pitch (pentane solubles beyond boiling point 538°C), asphaltene (pentane insoluble-toluene soluble, PI-TS), and organic residue (toluene insolubles, TI) by solvent extraction.

3. Results and Discussion

3.1 Upgrading Characteristic of Bitumen

In this work, a relatively high reaction

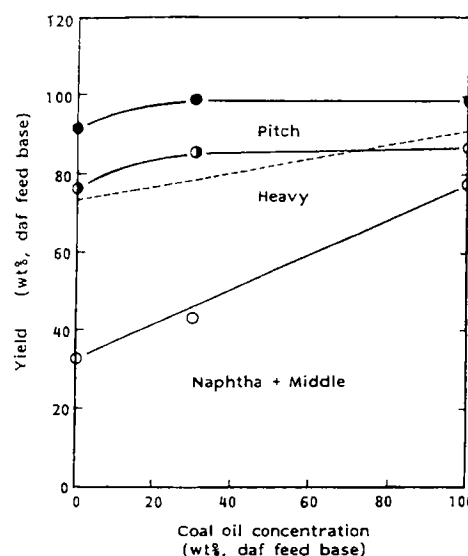


Fig. 4 Change in composition of products with concentration of coal-derived oil in coprocessing at 430°C

temperature of 450°C for the upgrading of bitumen was used to investigate the retrogressive reaction of bitumen and the addition effect of coal-derived oil or coal on the suppression of the reaction. Figure 3 shows the change in the composition of bitumen by upgrading and coprocessing with coal-derived oil, respectively, at 430 and 450°C. As shown in Table 1, the amounts of naphtha plus middle fractions (light oil fraction) and heavy fraction in the raw bitumen were 16.8 wt% and 56.5 wt%, respectively, and the amount of distillable oil (boiling point < 538°C) was 73.3 wt%. When the bitumen was upgraded at 430°C under hydrogen pressure, the heavy and asphaltene fractions were decreased and the light oil fraction was increased double (33 wt%) although the yield of distillable oil in the product was almost unchanged. This shows that the composition of bitumen was

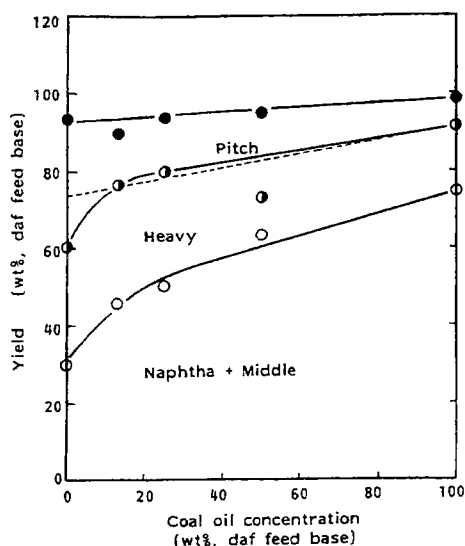


Fig. 5 Change in composition of products with concentration of coal-derived oil in coprocessing at 450°C

shifted to lighter products by the upgrading. At 450°C, however, the yield of distillable oil in the upgraded bitumen was reduced from 73.3 wt% to 60 wt% and the pitch fraction was remarkably increased. This result strongly suggests that the retrogressive reaction which is very sensitive to reaction temperatures occurred considerably in the upgrading of bitumen at 450°C.

The difference in the upgrading behavior of bitumen between 430 and 450°C is probably related to both thermal decomposition rate of bitumen and the diffusion rate of hydrogen from bitumen itself. Rincon et al.⁴ have reported that bitumen provides some amounts of transferable hydrogen from its naphthenic rings during heat treatment. However, the supply rate of hydrogen would not be high enough to stabilize thermal fragments produced more abundantly at higher temperatures and therefore the retrogressive reaction of bitumen was observed.

3.2 Coprocessing of Bitumen with Coal-Derived Oil

Figure 3 shows that, when the bitumen was coprocessed with a given amount of coal-derived oil at 450°C, the yield of distillable oil in the product was restored to almost the same level as that in the raw bitumen and the pitch fraction was significantly decreased. In order to investigate the addition effect of hydrogen donor solvent on the suppression of retrogressive reaction of bitumen quantitatively, the

bitumen was coprocessed with different concentrations of coal-derived oil. Also included in these experiments were the upgrading of bitumen and coal-derived oil. The experimental results of these reactions are summarized in Table 2. Figures 4 and 5 show the changes in the composition of products with the concentration of coal-derived oil in the feed when the bitumen is coprocessed at 430 and 450°C, respectively. If there are no interactions between bitumen and coal-derived oil, an additivity of oil yield would be observed for the coprocessing. The data of coprocessing can be calculated from both the blending ratio of bitumen and coal-derived oil and the oil yields in their upgradings. As discussed in a preceding section, however, the yield of distillable oil in the upgrading of bitumen at 450°C has already been underestimated as a result of retrogressive reaction and hence the upgrading data of bitumen can not be used for the calculation of additivity. In this work, the addition effect of coal-derived oil on the upgrading of bitumen was evaluated by the comparison with the broken line in the figure which showed the sum of distillable oil fraction from the raw bitumen and coal-derived oil present in the feed. If the coprocessing data is lower than the broken line, it means that the retrogressive reaction of bitumen still occurs even in the presence of hydrogen donor solvent. Figure 4 shows that the yield of distillable oil in the coprocessing at coal oil concentration of 30 wt% is slightly higher than the broken line. The result indicates that no retrogressive reaction took place in the coprocessing of bitumen with coal-derived oil at 430°C. At 450°C, on the contrary, the yields of distillable oil at coal oil concentrations of 13 and 25 wt% were in fair agreement with the broken line in spite of the considerable decrease in oil yield observed at coal oil concentration of 0 wt%, as can be seen in Figure 5. The result shows that the addition of coal-derived oil which is a good hydrogen donor solvent is very effective for the suppression of retrogressive reaction of bitumen and at least approximately 10 wt% of coal-derived oil is necessary to avoid the retrogressive reaction of bitumen under the present coprocessing conditions. The reduced yield of heavy oil fraction and the increased yield of pitch fraction at the coal oil concentration of 50 wt% would be probably due to the retrogressive reaction of bitumen, because the coal-derived oil which is more volatile than the

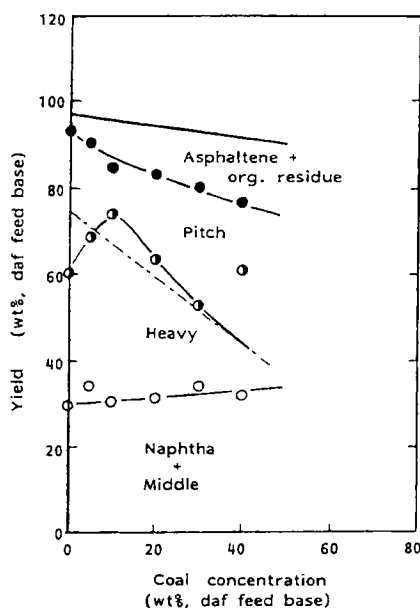


Fig. 6 Change in composition of products with concentration of coal in coprocessing at 450°C

bitumen is readily taken away from the reactor by the flow of recycle gases and hence the residence time of heavier fractions remaining in the reactor becomes longer in the presence of less amount of hydrogen donor solvent.⁵ Another possibility is that the phase split which might be occurred under certain reaction conditions by low compatibility between coal-derived oil and bitumen reduces the diffusion rate of hydrogen from coal-derived oil and results in the formation of heavier fractions.⁶ The yield of light oil fraction was also enhanced in the coprocessing, indicating that the addition of coal-derived oil promotes the decomposition of heavy fraction of bitumen to produce lighter oil fraction.

3.3 Coprocessing of Bitumen with Coal

Figure 6 shows the change in the composition of products with the concentration of coal in the slurry feed of bitumen/coal. Here, the amount of distillable oil in the slurry feed was calculated from its original amount in the raw bitumen added and was illustrated by the broken line in the figure. The yield of distillable oil in the coprocessed products was increased by the addition of coal up to 10 wt% and then decreased with the increase in the concentration of coal. These values were comparable or slightly higher than the broken line at any coal concentration except for 40 wt%. The result shows that the retrogressive reaction of bitumen is effectively suppressed by the addition

of coal and the gap between the yield of distillable oil and the broken line corresponds to the amount of oil formed by the decomposition of bitumen pitch or coal. However, the production of oil from coal is considered to be small, because the gap between the broken line and the yield of distillable oil would be enlarged with an increase in the concentration of coal if some amounts of oil is produced by the decomposition of coal. Actually, the yield of distillable oil came close to the broken line with the increase in the concentration of coal. It is therefore concluded that the apparent enhancement of distillable oil in the coprocessing is mainly due to the suppression of retrogressive reaction which occurred in the upgrading of bitumen alone and/or to the promotion of decomposition of bitumen pitch by the addition of coal, not due to the formation of oil from coal.^{7,8} The coal as well as coal-derived oil probably acts as a hydrogen donor or shuttler in the coprocessing. The reason for higher yield of distillable oil at the coal concentration of 40 wt% is perhaps due to the change in the flow pattern of slurry feed in the reactor, but the details are not clear.

A noteworthy result on the amount of transferable hydrogen in a mixture of coal and bitumen has been previously reported by Miyake et al.⁹ The change in the amount of transferable hydrogen with the concentration of coal was very similar to the pattern of distillable oil yield curve in Figure 6 of the present work, suggesting that the yield of distillable oil was closely related to the amount of transferable hydrogen measured in a mixture system. In their data, the amount of transferable hydrogen was virtually equal to the sum of those from bitumen and coal, respectively, at any coal concentration except for 10 wt%. The reason why the amount of transferable hydrogen was enhanced at coal concentration of 10 wt% is not clear, but it is considered that the promotion of transfer of hydrogen from bitumen by the addition of aromatic compounds⁴ and the change in the diffusion rate of hydrogen with the variation of slurry viscosity are associated with the above phenomenon observed. In summary, the coprocessing of bitumen with 5–30 wt% of coal was superior or comparable to the upgrading of bitumen alone in terms of production of distillable oil.

On the other hand, the yield of light oil (boiling point <343°C) should be also decreased in proportion to the concentration of bitumen in the slurry feed if there is no interaction be-

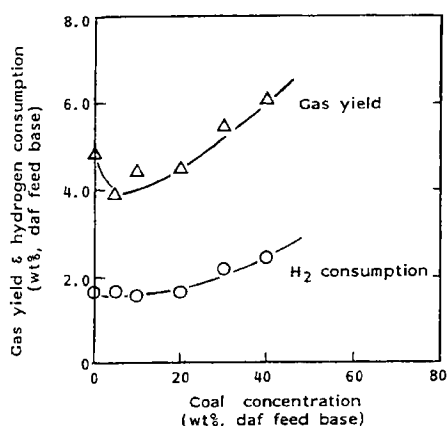


Fig. 7 Change in gas yield and hydrogen consumption with concentration of coal in coprocessing at 450°C

tween bitumen and coal. Actually, the yield of light oil was almost unchanged in spite of the decrease in the concentration of bitumen in the slurry feed and the ratio of light oil to distillable oil was increased at coal concentrations of more than 10 wt%. As the presence of coal hardly contributes to the formation of light oil as described previously, the increase in the yield of light oil is considered to result from the decomposition of bitumen. In conclusion, either coal itself or coal-derived products formed during the coprocessing was found to act as hydrogen donors or shuttlers in the decomposition of bitumen to promote the production of light oil.

This consideration is strongly supported by Hodek's results.¹⁰ He has reported that coal suppressed the formation of olefin in the coprocessing of polyethylene and enhanced the formation of styrene monomer and the selectivity of ethylbenzene in the coprocessing of polystyrene. We have also observed that the transferable hydrogen from hydroaromatic structures in coal was easily abstracted by oxygen atoms such as OH group to form water and aromatic rings.¹¹ Therefore, if hydrogen acceptors such as bitumen radicals are present around coal particles, transferable hydrogen from coal would be readily transferred to bitumen.

The changes in gas yield and hydrogen consumption with coal concentration in the slurry feed are shown in Figure 7. The gas yield and hydrogen consumption of bitumen were much higher than those of coal and they, on the whole, increased with the increase in the concentration of coal. The drop in the gas yield at coal concentration of 5 wt% shows some reduction in gas formation from bitumen

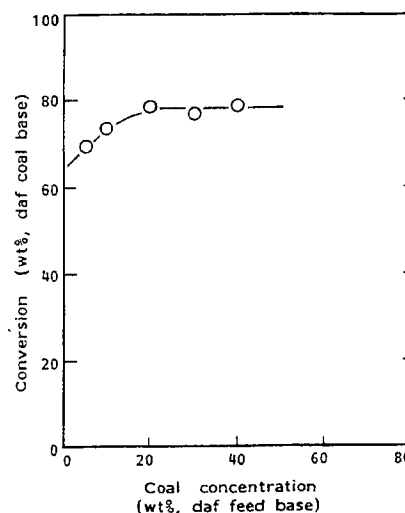


Fig. 8 Change in coal conversion with concentration of coal in coprocessing at 450°C

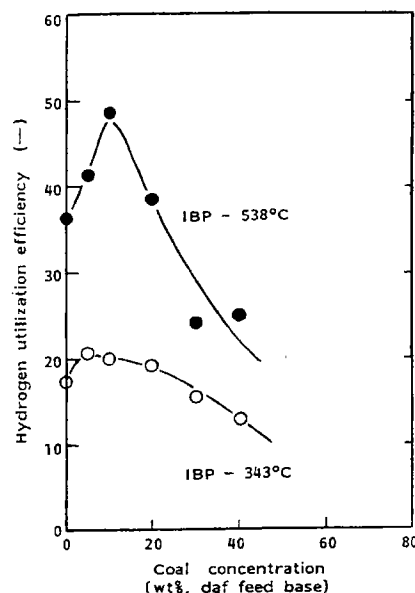


Fig. 9 Change in hydrogen utilization efficiency with concentration of coal in coprocessing at 450°C

as a result of the suppression of retrogressive reaction observed in the upgrading of bitumen alone. This result agrees with the previous discussion that the coal or coal-derived oil acts as hydrogen donors in the coprocessing.

The change in the conversion of coal to toluene solubles with coal concentration in the slurry feed is shown in Figure 8. The coal conversion was gradually increased and went up to about 80 wt% at coal concentrations of more than 20 wt%. Curtis et al.³ have reported that coal conversion was greatly influenced by the composition of solvent and was increased with an increase in the concentration of coal-derived oil in the bitumen and Nagaishi et al.¹² have

also shown that the presence of coal-derived oil improved coal conversion in the coprocessing. The behavior of coal conversion observed in this work agreed with their results. When the concentration of coal is small, most of the transferable hydrogen from coal or coal-derived products such as coal pitch and asphaltene which are also good hydrogen donors or hydrogen shuttlers would be consumed for the hydrocracking of bitumen and hence the transferable hydrogen is less available for the decomposition of coal. When the concentration of coal is higher, more amounts of coal-derived products are produced in the reaction system. These products provide more transferable hydrogen than the amount to secure the hydrocracking of bitumen and excess transferable hydrogen would result in higher coal conversion and higher yield of light oil.

Finally, the hydrogen utilization efficiencies for the production of light oil and distillable oil are shown in Figure 9. The efficiency for the light oil fraction was essentially decreased with the increase in the concentration of coal, whereas the efficiency for the distillable oil fraction was the highest at coal concentration of 10 wt%. For both fractions, the efficiencies at coal concentrations of less than 20 wt% were comparable or higher than that in the upgrading of bitumen alone. It is therefore concluded that the coprocessing of bitumen with less than 20 wt% of coal is more economical than the upgrading of bitumen alone in terms of the production of oil.

4. Conclusion

In order to elucidate the mechanism of synergy in the coprocessing, Athabasca tar sand bitumen was coprocessed with two kinds of additive, namely coal-derived oil and coal, in a 0.1 t/d continuous bench scale test plant. Considerable retrogressive reaction was observed in the upgrading of bitumen alone at 450°C, but was inhibited by the addition of either coal-derived oil or coal. Both coal-derived oil and coal acted as a good hydrogen donor or shuttler in the coprocessing and therefore suppressed retrogressive reaction of bitumen. The upgrading of bitumen was improved and higher yields of light oil and distillable oil were obtained in the presence of coal-derived oil or coal. This is the reason why the so-called synergy was sometimes observed in the co-

processing. The conversion of coal into toluene solubles was influenced by the concentration of coal itself in the slurry feed and the formation of distillable oil from coal seemed to be negligibly small in the coprocessing. The compatibility between coal and bitumen, which greatly affects the reaction performance of the coprocessing, is often reported. The mechanism of compatibility might be also closely related to the hydrogen donating abilities of coal itself or coal-derived products and therefore their determination will be essential for a comprehensive understanding of the chemistry of coprocessing.

Reference

- 1) Fouda, S.A.; Kelly, J.F.; Rahimi, P.M. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 1988, 33(1), 178-184.
- 2) Curtis, C.W.; Cassell, F.N.; Cahela, D.R. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 1986, 31(4), 161-168.
- 3) Curtis, C.W.; Tsai, K.J.; Guin, J.A. *Fuel Process. Technol.* 1987, 16, 71-87.
- 4) Rincon, J.M.; Angulo, R. *Fuel* 1986, 65, 899-902.
- 5) Strobel, B.O.; Schubert, H.; Clark, K.N. *Proc. 1991 Int. Conf. Coal Sci., Newcastle-upon-Tyne, UK*, 1991, 853-856.
- 6) Dukhedin-Lalla, L.; Rahimi, P.M.; Shaw, J.M. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 1990, 35(4), 1040-1047.
- 7) Winschel, R.A.; Burke, F.P.; Lancet, M.S. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 1990, 35(4), 1032-1039.
- 8) Curtis, C.W.; Hwang, J.S. *Fuel Process. Technol.* 1992, 30, 47-67.
- 9) Miyake, M.; Takahashi, K.; Higashine, J.; Nomura, M. *Fuel Process. Technol.* 1992, 30, 205-213.
- 10) Hodek, H. *Proc. 1991 Int. Conf. Coal Sci., Newcastle-upon-Tyne, UK*, 1991, 782-785.
- 11) Yoshida, T.; Maekawa, Y. *Fuel Process. Technol.* 1986, 14, 57-66.
- 12) Nagaishi, H.; Kotanigawa, T.; Maekawa, Y. *Proc. 27th Coal Sci. Conf. Jpn.* 1990, 321-324.

石炭とオイルサンドピチューメンとのコプロセッシング^{*1}

(キーワード: コプロセッシング, 石炭, オイルサンドピチューメン, 反応溶剤, 触媒)

吉田 諒一^{*2}, 石黒 秀美^{*3}, 宮沢 誠^{*3}, 成田 英夫^{*2}, 吉田 忠^{*2}, 前河 涌典^{*2}

1 緒 言

石炭エネルギーは、我が国のエネルギー需要の16.1% (1992年度実績, 1億1630万 t) を占め、1994年6月に改訂された総合エネルギー調査会の「長期エネルギー需給見通し」では、2000年における石炭依存度は16.4% (1億3000万 t) であり、2010年においては15.4% (1億3400万 t) と、需要量の増加が見込まれている。世界の3分の1の石炭貿易量を占める我が国は、海外炭に対する依存度が高く、1993年度実績では1億1200万 t を輸入し、海外依存率は約94%に達しているのが現状である。石炭エネルギーは世界のエネルギー消費の約30%を占め、その供給安定性、中長期的経済性などの面から、石油への過度の依存を低減するための石油代替エネルギーの一つとして石炭の液化、ガス化によるクリーンな流体エネルギーへの転換技術並びに石炭の効率的燃焼技術などの石炭利用技術開発が我が国においては先進国の責務として推進されてきている。

このような現状を背景として、北海道工業技術研究所においては、環太平洋炭の基礎性状^{1)~3)}と液化反応特性⁴⁾との相関に関する研究を進めてきている。

石炭液化プロセスにおいては、石炭は乾燥、粉碎され、溶剤と混合してスラリー化し、高圧水素とともに液化反応系へ送られ液化される。溶剤は従来の石炭液化プロセスでは、液化生成物から蒸留により分留された比較的重質な留分が再循環されて使用されている⁵⁾。本研究は、従来の石炭液化プロセスにおいて上述のように液化生成物の一部を循環し使用しているプロセス溶剤を非石炭系の重質油で代替した場合の液化プロセス (ここではコプロセッシングと呼ぶ) に関する研究である。コプロセッシングは石炭の液化と同時に非石炭系の重質油を高品質化でき、原料の組み合わせに柔軟性を有し、溶剤循環をしないため反応器効率が高く、once through (非循環型) であるためプロセス構成が簡単であることなどの利点が考えられている^{6)~8)}。一方、重質油の高品質化の面からは、留出油留分の収率改善、コークス生成の抑制、脱メタル反応の促進などの利点が考えられている⁹⁾。これまでコプロセッシングに関する研究としては、重質油の種

類および性状^{10)~15)}、炭種および石炭濃度^{7)16)~18)}、および触媒^{19)~22)}などの主な反応因子の影響について検討がなされてきている。

本報では、カナダ産亜瀝青炭 Battle River 炭と Cold Lake オイルサンドピチューメンとのコプロセッシングの3種類の触媒存在下における反応挙動を主として反応生成物の構造変化に基き生成油の高品質化の面から考察した。

2 実 験

実験に使用したカナダ産 Battle River 炭および Cold Lake オイルサンドピチューメンの元素分析値および工業分析値を表1に示した。

反応装置としては内容積500mlの振とう式オートクレーブを用い、これに乾燥石炭10g、オイルサンドピチューメン15gおよび触媒1gを装入した。触媒としては、American Cyanamid HDS-3 (3.2wt% NiO-15.4wt% MoO₃ / Al₂O₃) および American Cyanamid HDS-2 (3.2wt% CoO-15.4wt% MoO₃/Al₂O₃) を用いた。水素は反応圧力が22~23MPaになるように初圧を調整し装入した。反応温度は400℃および450℃とし、反応温度に到達後の反応時間を10分、60分および120分とし、所定時間保持した後放冷した。反応生成物については、ソックスレー抽出を行い、ヘキサン可溶分をオイルとし、ヘキサン不溶トルエン可溶分をアスファルテンとして、分離、定量し、転化率はトルエン不溶有機質残留物量に基づいて算出した。

ヘキサン可溶生成物 (オイル) については、元素分析、¹H-NMR 分析、薄層クロマトグラフィー/水素炎イオン化検出器法 (TLC/FID 法) によるタイプ分析²³⁾²⁴⁾ および電界電離型質量分析 (FIMS 法)²⁵⁾を行った。

3 結果および考察

Ni-Mo 触媒 (HDS-3) および Co-Mo 触媒 (HDS-2) 存在下でのコプロセッシングの反応結果を既報¹²⁾の赤泥・硫黄触媒存在下での反応結果とともに図1に示した。この反応結果は溶剤単独の反応結果をブランクとして差し引き石炭基準の値として示したものである。水素消費率は同一反応温度では触媒間の差は少なく、反応温度400℃では2%前後および反応温度450℃では5%前後

* 1 日本化学会誌 1995, No.12 pp.1013~1017より転載 (日本化学会より転載許可)

* 2 資源エネルギー基礎工学部

* 3 日本鋼管 (株)

Table 1 Analysis of Battle River coal and Cold Lake oil sand bitumen

Coal and vehicle oil	Ultimate analysis (wt%)					Atomic ratio			Proximate analysis (wt%)			
	C	H	N	O	S(diff)	H/C	N/C	O/C	Moisture	Ash	V.M ^{b)}	F.C ^{c)}
Battle River coal	70.0 ^{a)}	4.7 ^{a)}	1.7 ^{a)}	23.1 ^{a)}	0.5 ^{a)}	0.80	0.021	0.247	11.9	10.1	34.7	43.3
Cold Lake oil sand bitumen	83.7	11.4	0.3	0.6	4.0	1.64	0.003	0.005	—	—	—	—

a): d.a.f. coal basis, b): Volatile matter, c): Fixed carbon

である。しかしながら、転化率およびオイル収率は赤泥・硫黄触媒に比べ Ni-Mo 触媒の方が高い値を示し、とくに反応温度400℃では初期段階においてその差が大きく、Ni-Mo 触媒は赤泥・硫黄触媒よりも初期段階において触媒効果を顕著に示すことが明らかである。反応温度450℃ではその差が少なくなるが、Cold Lake オイルサンドピッチューメンを反応溶剤として用いた場合の Ni-Mo 触媒存在下における450℃、121分の転化率は97.1%であり、既報¹²⁾のアントラセン油／赤泥・硫黄触媒存在下における450℃、120分の転化率95.7%を上回っており、Cold Lake オイルサンドピッチューメンが反応溶剤として有効であることがわかる。また、アスファルテン収率は赤泥・硫黄触媒に比べて Ni-Mo 触媒の方が低く、Ni-Mo 触媒がアスファルテンの低減に対して触媒効果があることを示している。

コプロセッシング反応生成物であるヘキサン可溶分(オイル)の元素分析値を表2に示した。反応温度400℃では両触媒の存在下において反応時間60分程度までは、硫黄含量が多く、出発物質のオイルサンドピッチューメンと類似した性状を示している。反応温度450℃では赤泥・硫黄触媒に比べて Ni-Mo 触媒を用いた方が、オイルの水素含量が幾分高く、硫黄、窒素、酸素などのヘテロ元素含量が低く、生成油の改質が進行している。とくに、反応時間121分では硫黄含量が著しく減少し、このような傾向は Co-Mo 触媒存在下での450℃、59分の反応条件下でも認められている。

オイル生成物の TLC/FID 法によるタイプ分析結果を図2に示した。赤泥・硫黄触媒と Ni-Mo 触媒はほぼ同様の傾向を示すが、反応温度450℃における Ni-Mo 触媒存在下ではレジジン分の減少傾向が著しく、脱ヘテロ元素化反応がより進行しており、上述の元素分析の結果と合致する。Co-Mo 触媒は Ni-Mo 触媒と同様の傾向を示している。

表3にはオイル生成物の¹H-NMR 分析による水素分布、Brown-Ladner 法²⁶⁾に基づき算出した各種構造指数および FIMS 法から求めた平均分子量を示した。反応温度400℃では両触媒の存在下においてオイル生成物の構造特性は出発物質のオイルサンドピッチューメンと類似している。一方、反応温度450℃では両触媒存在下に

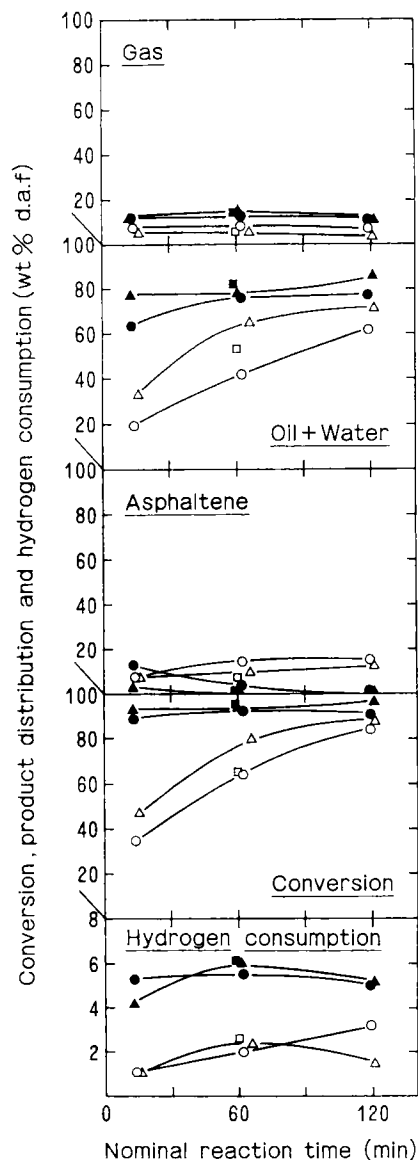


Fig. 1 Conversion, product distribution and hydrogen consumption of Battle River coal hydrogenated with Cold Lake oil sand bitumen vs. nominal reaction time

Temp(°C)	Catalyst	Temp(°C)	Catalyst
○	400 red-mud	●	400 red-mud
△	400 Ni-Mo	▲	400 Ni-Mo
□	400 Co-Mo	■	400 Co-Mo

Table 2 Elemental analysis of Cold Lake oil sand bitumen and hexane solubles from Battle River coal hydrogenated with Cold Lake oil sand bitumen

Sample	Ultimate analysis(wt%, d.a.f.)					Atomic ratio
	C	H	N	O	S(diff)	H/C
Cold Lake oil sand bitumen	83.7	11.4	0.5	1.2	4.0	1.64
Hexane solubles	84.1	11.8	0.4	1.0	2.7	1.69
Hexane insoluble/toluene solubles	81.3	8.7	1.0	1.9	7.1	1.28
Red-mud/sulfur catalyst						
400 °C, 14 min	81.5	10.8	0.8	1.9	5.0	1.6
400 °C, 62 min	82.4	10.8	0.8	1.4	4.6	1.6
400 °C, 119 min	85.6	11.0	0.8	1.5	1.1	1.5
450 °C, 13 min	85.4	10.3	1.0	1.5	1.8	1.4
450 °C, 62 min	87.0	9.9	1.1	1.5	0.5	1.4
450 °C, 119 min	86.5	9.8	1.1	1.6	1.0	1.4
Ni-Mo catalyst						
400 °C, 16 min	82.5	10.6	0.9	2.0	4.0	1.5
400 °C, 66 min	83.4	10.5	0.7	1.9	3.5	1.5
400 °C, 121 min	84.8	10.8	1.0	1.3	2.1	1.5
450 °C, 13 min	85.9	10.3	1.0	1.3	1.5	1.4
450 °C, 61 min	87.7	10.1	0.8	1.2	0.2	1.4
450 °C, 121 min	87.9	10.4	0.9	1.1	—	1.4
Co-Mo catalyst						
400 °C, 60 min	84.3	11.0	0.9	1.7	2.1	1.6
450 °C, 59 min	88.3	10.5	1.0	1.1	—	1.4

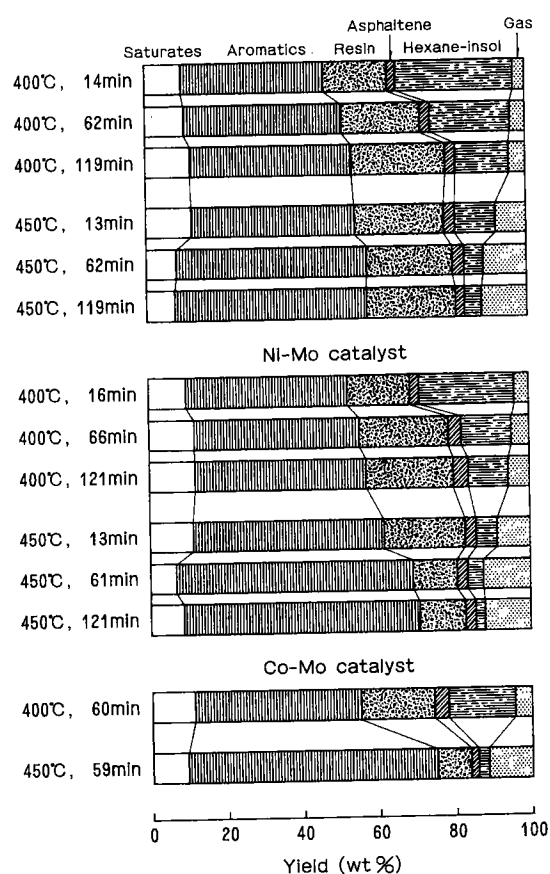


Fig. 2 TLC/FID type analysis of hexane solubles from Battle River coal hydrogenated with Cold Lake oil sand bitumen

において反応温度400℃の場合に比べて芳香族性水素 Ha (赤泥・硫黄触媒存在下: 0.116-0.161, Ni-Mo 触媒存在下: 0.117-0.151) および全炭素数中に占める芳香族炭素数の割合を示す芳香族性 fa (赤泥・硫黄触媒存在下: 0.36-0.43, Ni-Mo 触媒存在下: 0.36-0.41) が増加しており, またオイルサンドピチューメン単独の場合のオイル生成物²⁷⁾の Ha (赤泥・硫黄触媒存在下: 0.060-0.110, Ni-Mo 触媒存在下: 0.032-0.039) および fa (赤泥・硫黄触媒存在下: 0.29-0.38, Ni-Mo 触媒存在下: 0.18-0.20) に比べて高い値を示しているところから, 反応の進行とともに石炭由来の成分が次第にオイル生成物へと転換しているものと考えられる。FIMS 法から求めた平均分子量は両触媒存在下においていずれも反応温度400℃より反応温度450℃の場合が低い値を示し, 低分子化が進行していることを示している。

4 ま と め

カナダ産 Battle River 炭と Cold Lake オイルサンドピチューメンとのコプロセッシングにおける450℃, 121分 (Ni-Mo 触媒存在下) の転化率は97.1%に達し, 既報¹²⁾のアントラセン油/赤泥・硫黄触媒系での450℃, 120分の95.7%を上回っており, Cold Lake オイルサンドピチューメンが反応溶剤として有効であることを示している。

また Battle River 炭の Cold Lake オイルサンドピチューメンとのコプロセッシングにおいて, Ni-Mo 触媒

Table 3 Hydrogen distribution and structural parameters of Cold Lake oil sand bitumen and hexane solubles from Battle River coal hydrogenated with Cold Lake oil sand bitumen

Sample	Hydrogen distribution			Structural parameter				MW (FIMS)
	Ha	H α	Ho	fa	σ	H α /Ca	(Ho/H α) + 1	
Cold Lake oil sand bitumen	0.058	0.168	0.755	0.26	0.64	1.17	5.6	
Hexane solubles	0.057	0.165	0.778	0.20	0.63	1.27	5.7	
Hexane insoluble/ toluene solubles	0.062	0.182	0.756	0.40	0.69	0.64	5.2	
Red-mud/sulfur catalyst								
400 °C, 14 min	0.070	0.172	0.758	0.26	0.63	1.13	5.4	
400 °C, 62 min	0.086	0.186	0.728	0.28	0.58	1.13	4.9	
400 °C, 119 min	0.078	0.198	0.724	0.29	0.60	1.02	4.7	324.5
450 °C, 13 min	0.116	0.220	0.664	0.36	0.53	1.00	4.0	
450 °C, 62 min	0.158	0.250	0.592	0.43	0.48	0.97	3.4	
450 °C, 119 min	0.161	0.252	0.587	0.43	0.48	0.97	3.3	277.8
Ni-Mo catalyst								
400 °C, 16 min	0.080	0.173	0.747	0.29	0.59	1.04	5.3	
400 °C, 66 min	0.085	0.191	0.725	0.31	0.59	1.02	4.8	
400 °C, 121 min	0.086	0.195	0.719	0.30	0.58	1.04	4.7	325.5
450 °C, 13 min	0.117	0.215	0.668	0.36	0.67	0.97	4.1	
450 °C, 61 min	0.151	0.250	0.599	0.41	0.49	0.99	3.4	
450 °C, 121 min	0.145	0.248	0.607	0.40	0.48	1.00	3.4	258.2
Co-Mo catalyst								
400 °C, 60 min	0.087	0.181	0.723	0.29	0.56	1.08	5.1	
450 °C, 59 min	0.133	0.225	0.642	0.38	0.49	0.97	3.9	

は水素消費率が赤泥・硫黄触媒と同程度であるにもかかわらず、赤泥・硫黄触媒に比べ反応初期段階において転化率に対する効果が大きく、アスファルテンの低減に効果を示し、ヘテロ元素の除去に対しても優れた活性を有し、水素利用効率の面でも優れている。さらに反応温度450℃では、オイル生成物の水素化、脱ヘテロ元素化および低分子化が進み、生成物の高品質化が進行している。

引用文献

- 吉田諒一, 宮沢誠, 成田英夫, 前河涌典, 燃協誌, 63, 871 (1984)
- 吉田諒一, 成田英夫, 伊藤三郎, 長谷川義久, 前河涌典, 網島 群, 燃協誌, 69, 180 (1990)
- R. Yoshida, T. Yoshida, H. Narita, Y. Maekawa, J. Coal Quality, 11(3-4), 38 (1992)
- 成田英夫, 吉田諒一, 横山慎一, 吉田 忠, 前河涌典, 日本エネルギー学会誌, 71, 454 (1992)
- 吉田諒一, 化学工学協会関東支部編 “最近の化学工学38: 石炭化学工学”, 化学工業社 (1986) p.174
- J. G. Speight, S. E. Moschopedis, Fuel Process. Technol., 13, 215 (1986)
- S. A. Fouda, J. F. Kelly, P. M. Rahimi, Energy & Fuels, 3, 154 (1989)
- 齊藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 燃協誌, 66, 433 (1987)
- A. V. Cugini, R. C. Lett, I. Wender, Energy & Fuels, 3, 120 (1989)
- R. Yoshida, M. Miyazawa, Y. Maekawa, Chem. Lett., (1984), p.1113
- 宮沢誠, 吉田諒一, 吉田忠, 横山慎一, 中田善徳, 前河涌典, 燃協誌, 64, 107 (1985)
- R. Yoshida, M. Miyazawa, Y. Maekawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 369 (1987)
- C. W. Curtis, K. Tsai, J. A. Guin, Fuel Process. Technol., 16, 71 (1987)
- R. Yoshida, H. Ishiguro, S. Yokoyama, Y. Maekawa, Fuel Science & Technol., Int'l., 6, 109 (1988)
- Y. Sato, Y. Yamamoto, T. Kamo, A. Inaba, K. Miki, I. Saito, Energy & Fuels, 5, 98 (1989)
- P. M. Rahimi, S. A. Fouda, J. F. Kelly, R. Malhotra, D. F. McMillen, Fuel, 68, 422 (1989)
- J. M. Rincon, J. Ramirez, S. Cruz, Fuel, 69, 1052 (1990)
- C. W. Curtis, J. Hwang, Fuel Process. Technol., 30, 47 (1992)
- C. W. Curtis, K. Tsai, J. A. Guin, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 12 (1987)
- 稲葉 敦, 山本佳孝, 三木啓司, 佐藤芳樹, 齊藤郁夫, 燃協誌, 70, 1003 (1991)
- V. R. Pradhan, D. E. Herrick, J. W. Tieney, I. Wender, Energy & Fuels, 5, 712 (1991)
- Y. Inukai, Fuel Process. Technol., 43, 157 (1995)
- 宮沢誠, 吉田諒一, 前河涌典, 燃協誌, 62, 779 (1983)

- 24) R. Yoshida, M. Miyazawa, T. Yoshida, K. Ishizaki,
N. Shinriki, Y. Maekawa, Fuel, **65**, 421 (1986)
- 25) R. Yoshida, T. Yoshida, H. Narita, Y. Maekawa,
Fuel, **65**, 425 (1986)
- 26) R. Yoshida, T. Yoshida, Y. Nakata, Y. Hasegawa,
M. Hino, Y. Ikawa, M. Makabe, D. M. Bidily, Fuel
Process. Technol., **7**, 161 (1983)
- 27) R. Yoshida, M. Miyazawa, H. Ishiguro, S. Itoh, H.
Narita, T. Yoshida, Y. Maekawa, Fuel, 投稿中

Studies on the Fusibility of Coal Ash ^{*1}

(Key Words: Coal ash, Chemical composition, Thermal history)

D.L. PUGAL ^{*2}, A.B. HERRERA ^{*2}, T.A. QUILAO ^{*2}, W.A. BALAIS ^{*2},
F.I. ABARQUEZ ^{*2}, H.H. BION ^{*2}, C.G. MAGPANTAY ^{*2}, F.D. VINLUAN ^{*2}
Katsutoshi YAMADA ^{*3}, Takashi TSURUE ^{*4}, Shohei TAKEDA ^{*4} and Kozo ISHIZAKI ^{*3}

1. Introduction

Worldwide awareness for a clean and better environment is increasing everyday. In the Philippines, the government is also becoming aware of keeping its environment free from hazardous and toxic pollutants, hence, environmental regulations are slowly being imposed. Among the detrimental pollutants being looked into, the government is focusing its attention to the hazardous emissions from coal-fired power plants, in particular, to the reduction of sulfur emissions.

The Industrial Technology Development Institute (ITDI) of the Department of Science and Technology (DOST) through its Fuels and Energy Division (FED) has entered into a joint collaboration with the Hokkaido National Industrial Research Institute (HNIRI), Agency of Industrial Science and Technology (AIST), Ministry of International Trade and Industry (MITI), Japan. The joint research project entitled "Research on the Preparation of High Quality Adsorbent for SO_x from Coal Ash" is being implemented within the framework of the Institute for Transfer of Industrial Technology (ITIT) Program organized by the International Research and Development Cooperation Division of AIST, MITI, Japan.

This 4-year project, which started in April 1994, aims to develop a technology for the preparation of a high quality adsorbent for SO_x using coal ash to control air pollution caused by coal-fired thermal power plants in the Philippines.

At present, there are two (2) coal-fired power plants in the Philippines which are sources

of coal ash. These power plants are located in Naga and in Calaca. The Naga Coal Thermal Plant, located in Cebu, has a capacity of 55 MW designed to burn 550 tons of coal a day. For every ton of coal burned, 0.19 ton of ash is produced consisting of about 15% bottom ash and 85% fly ash. The Calaca Coal Thermal Plant, located in Batangas, is a 300 MW power plant that requires 3,000 tons of coal per day and produces about 200,000 tons of ash per year. Some of these coal ash are being disposed to cement manufacturers and used as a raw material in cement production.

Currently, these coal-fired power plants do not have a means for controlling its sulfur emissions. Since coal-fired thermal power plants are the main sources of sulfur emissions, efforts should be made by the government to reduce these harmful emissions in the country. In the Philippine Energy Plan (1993-2000), it has been projected that an additional 2800 MW of coal-fired thermal power plants will be installed in the year 2000. Although this would mean an increase in the utilization of indigenous coal, this would also increase potential sulfur emissions in the country. Therefore, technologies on sulfur reduction should be developed.

Coal ash, which contains some free lime, can act as a sorbent to "fix" sulfur as calcium sulfate. The quantity of sulfur that is retained in coal ash is usually too small to satisfy air pollution limits. With the use of coal ash to produce a high quality sorbent for SO_x, additional reduction in sulfur emissions can be realized.

2. Materials and Methods

2.1 Collection of Coal Ash Samples

Three (3) coal ash samples from the Philippines, three (3) from Japan and a standard reference sample of coal fly ash were used in the experiments.

The Philippine coal ash samples were collected from Calaca thermal power plant while

* 1 This paper was reproduced from Philippine Technology Journal, Vol. 20, No.1 (1995) pp. 14-35 by the permission of Science and Technology Information Institute, DOST, Philippines.

* 2 Industrial Technology Development Institute, DOST, Philippines

* 3 Bioscience and Chemistry Division.

* 4 Materials Division

Table 1 Chemical composition of coal ash samples

Coal Ash Samples	Components										
	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	CaO, %	MgO, %	Na ₂ O, %	K ₂ O, %	TiO ₂ , %	C, %	S, %	Moisture, %
Calaca Fly Ash	47.07	30.01	4.87	4.50	1.37	1.15	0.79	1.45	5.25	0.16	0.30
Calaca Cinder Ash	48.66	24.83	7.89	5.89	1.81	1.21	0.77	1.20	11.00	0.17	0.37
Calaca Clinker Ash	48.07	26.12	7.92	6.47	1.60	1.28	0.63	1.33	4.02	0.07	0.22
Naie Fly Ash	57.56	23.25	4.06	2.42	1.56	0.96	3.17	1.05	0.95	0.06	0.02
Naie Clinker Ash	60.10	22.76	4.62	2.65	1.61	0.95	2.94	0.78	4.49	0.02	0.14
Tomato Fly Ash	53.31	23.67	6.31	3.62	1.17	0.50	1.01	1.56	1.12	0.16	0.08
Standard Coal Ash	48.78	27.02	13.44	1.55	0.75	0.23	2.26	1.33	-	0.18	-

the Japanese coal ash samples were collected from Naie and Tomato power plant stations. The standard reference coal ash sample was obtained from the National Institute of Standards and Technology, U. S. Department of Commerce.

2. 2 Chemical Composition

The chemical composition of the coal ash samples was determined using an atomic absorption spectrophotometer. In addition, the moisture content and surface area of the coal samples were also determined.

2. 3 X-ray Powder Diffraction

To determine the mineral constituents of the coal ash samples, X-ray powder diffraction analysis was carried out. X-ray diffraction profiles were determined by the use of a Rigaku X-ray Diffractometer Model HV21.

2. 4 Scanning Electron Microscope

The microstructure of the coal ash samples was observed through a JEOL Scanning Electron Microscope Model JSM-TSO using an acceleration voltage of 20 kV. Through this microscope, the surface phenomena of the coal ash samples was observed.

2. 5 Thermal Analysis

Thermal analysis was carried out for the seven (7) coal ash samples using a Rigaku Thermoflex unit with α -Al₂O₃ as reference sample. The coal ash sample was heated up to 1500°C at a heating rate of 10°K/min under air atmosphere, TG range of 20 mg full scale and DTA range of ± 50 μ V.

Both thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) were conducted. The TG curve shows the weight loss pattern of

the sample as temperature is increased while DTA shows a series of peaks, the position of which is determined by the chemical composition and crystal structure of the substance and the area of which is related to the energy involved in the occurring reaction.

From the DTA curves, the sintering, softening, melting point and fluidization temperatures were read.

2. 6 Melting Point Determination

The melting point was determined according to Japan Industrial Standard (JIS) M-8801 and American Society for Testing Materials (ASTM) D-271-48. Finely ground coal ash samples were pressed into a standard mold to form a slender triangular cone or pyramid, 19 mm in height with 6.4mm in the edges of base regular triangle. The cones were set vertically upon a ceramic base and inserted into an electric furnace and heated at 10°C/min from room temperature to 900°C. After about 90 minutes, heating rate was changed to 5°C/min from 900 to 1600°C, the furnace maximum temperature. Temperatures are measured by a thermocouple.

Using the JIS method, softening, melting point and fluidization temperatures were recorded while for the ASTM method, initial deformation, softening, hemisphere and fluidization temperatures were recorded.

The ASTM method defines the initial deformation temperature (IDT) as the temperature at which a standard pyramid of ash just begins to fuse or show evidence of deformation at the top as it is being heated. The softening temperature, usually called the fusion temperature of an ash, corresponds to an observed condition between initial deformation and fluidity where the height of ash cone is equal to the

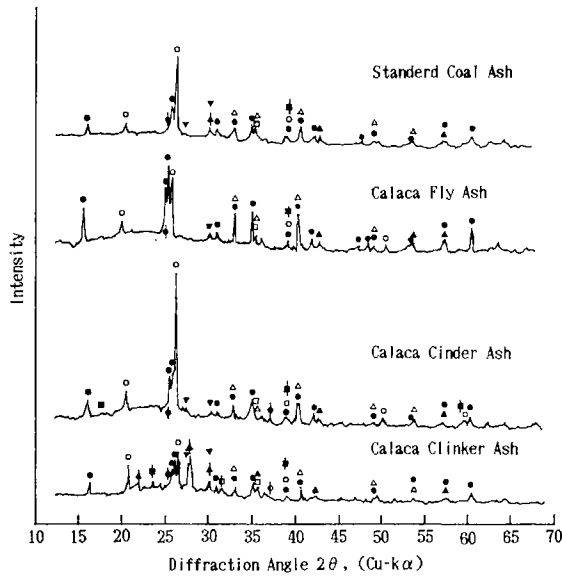


Fig.1a X-ray diffraction pattern for standard coal ash, Calaca fly ash, Calaca cinder ash and Calaca clinker ash

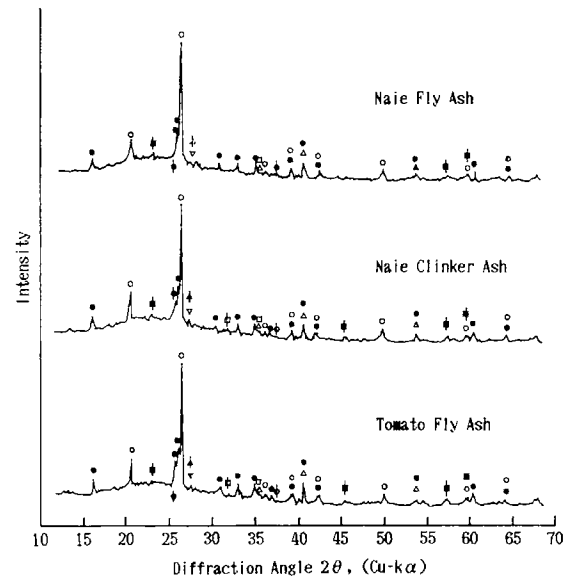


Fig.1b X-ray diffraction pattern for Naie fly ash, Naie clinker ash and Tomato fly ash

width of the sample. The hemisphere temperature is read when the cone has further deformed to the point where it assumes a hemispherical shape and its height equals half its width. Both softening and hemisphere temperatures are related to conditions at which the ash shows a greatly accelerated tendency to mass together and stick in large quantities to heat-exchange surfaces. The fluid temperature is the temperature at which the test cone flattens out to a pancake shape. For the JIS method, the softening temperature is similar to that of IDT and melting point to hemisphere temperature. Fluidization temperature is the same for both JIS and ASTM methods.

3. Results and Discussion

3.1 Chemical Composition

The chemical composition of the different coal ash samples is shown in Table 1. It can be seen that Japanese coal ash samples contain relatively larger amounts of the oxides of Si, Al and Fe but smaller amounts of CaO and MgO compared to the Philippine coal ash samples. Minor trace elements such as Na₂O, K₂O and TiO₂ are found in the range of 4.76-4.99% for Philippine coal ash and 4.24-6.74% for Japanese coal ash.

It can also be observed that Philippine coal ash samples contain large amounts of the total

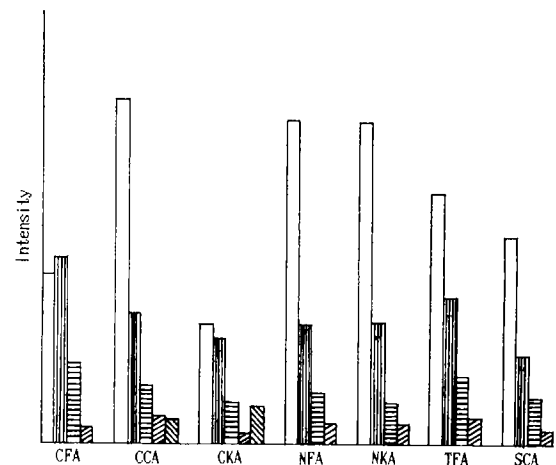


Fig. 2 X-ray diffraction intensity of major elements in coal ash

□ : Quartz, ▨ : Mullite, ▤ : Hematite,
▧ : Lime, ▩ : Gehlenite

CFA: Calaca Fly Ash NKA: Naie Clinker Ash
CCA: Calaca Clinker Ash TFA: Tomato Fly Ash
CKA: Calaca Clinker Ash SCA: Standard Coal Ash
NFA: Naie Fly Ash.

carbone ranging from 4.02 to 11.00% while total carbon for Japanese coal ash samples range from 0.93 to 1.24% except for Naie clinker ash which contains about 4.49%C. The amount of sulfur is quite low ranging from 0.02 to 0.17% for both Philippine and Japanese coal ash samples.

Table 2 Major, minor and trace elements identified in the coal ash samples

Coal Ash Samples	Major Elements	Minor Elements	Trace Elements
Calaca Fly Ash	Quartz, Mullite, Hematite, Corundum	Calcite, Feldspar, Wollastonite, Portlandite, Lime, Magnetite, Larnite	Plagioclase, Spinel, Ferrian, Brucite
Calaca Cinder Ash	Quartz, Mullite, Magnetite, Lime, Wollastonite	Hematite, Calcite, Plagioclase, Corundum, Feldspar, Portlandite, Anhydrite	Melilite, Larnite, Brucite, Barite, Spinel, Metakaolinite, Witherite, Ferrian, Periclase
Calaca Clinker Ash	Quartz, Mullite, Plagioclase, Calcite, Melilite, Hematite, Barytocalcite, Metakaolinite, Cristobalite, Feldspar	Anhydrite, Lime, Magnetite, Gypsum, Monticellite, Wollastonite	Barite, Witherite, Corundum, Larnite, Ferrian, Tridymite
Naie Fly Ash	Quartz, Mullite, Hematite	Calcite, Feldspar, Gypsum, Portlandite, Plagioclase, Lime, Metakaolinite	Wollastonite, Magnetite, Anhydrite
Naie Clinker Ash	Quartz, Mullite, Hematite	Calcite, Feldspar, Gypsum, Portlandite, Plagioclase, Lime, Metakaolinite	Wollastonite, Larnite, Magnetite, Anhydrite
Tomato Fly Ash	Quartz, Mullite, Hematite, Lime, Periclase	Wollastonite, Larnite, Tridymite, Magnetite, Corundum	Geothite, Monticellite, Plagioclase, Rutite, Anhydrite, Feldspar
Standard Coal Ash	Quartz, Mullite, Hematite, Corundum, Magnetite	Wollastonite, Lime, Periclase, Calcite, Monticellite	Metakaolinite, Larnite

Considering the classification established by Voina and Todor (1978), the Philippine coal ash samples and the standard coal ash sample are of the silicocaluminous type while that of the Japanese coal ash samples are of the aluminosiliceous ashes. The classification established by Voina and Todor (1978) considers the ratio between SiO_2 and Al_2O_3 as well as the quantities of CaO and SO_3 .

Aluminosiliceous ashes are those with $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 2$ and $\text{CaO} < 15\%$ while silico aluminous ashes are those with $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 2$ and $\text{CaO} < 15\%$.

3. 2 X-ray Powder Diffraction

Figure 1a, 1b shows the x-ray diffraction pattern for the coal ash samples. The occurrence of the major and minor elements are shown in this figure and are numbered as follows:

- Quartz
- Mullite
- △ Hematite
- ▲ Corundum
- Magnetite
- Portlandite
- ▽ Feldspar
- ▼ Wollastonite
- ⊕ Lime
- Anhydrite
- ⊕ Plagioclase
- ▲ Cristobalite
- Melilite
- Metakaolinite

It has been observed that the common major elements found in coal ash samples include quartz, mullite and hematite. This is confirmed in Figure 2 where a comparison of the intensity of five (5) major elements such as quartz, mullite, hematite, gehlenite (melilite) and lime found in the coal ash samples is shown.

Table 2 enumerates the major, minor and trace elements identified in the coal ash samples.

3. 3 Scanning Electron Microscope

The microstructures of the coal ash sam-

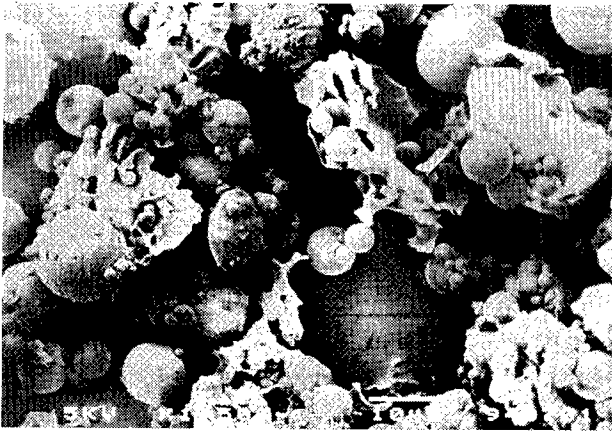


Fig. 3a Surface of the Calaca fly ash in SEM



Fig. 3d Surface of the Naile fly ash in SEM

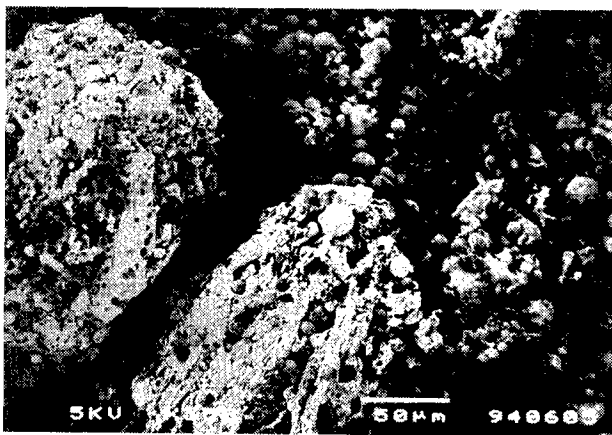


Fig. 3b Surface of the Calaca cinder ash in SEM

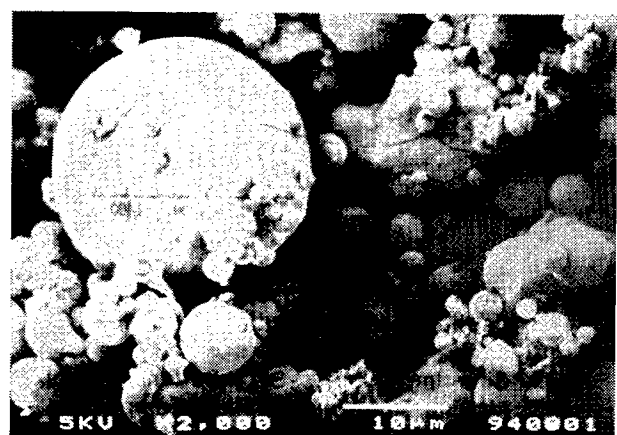


Fig. 3e Surface of the standard coal ash in SEM

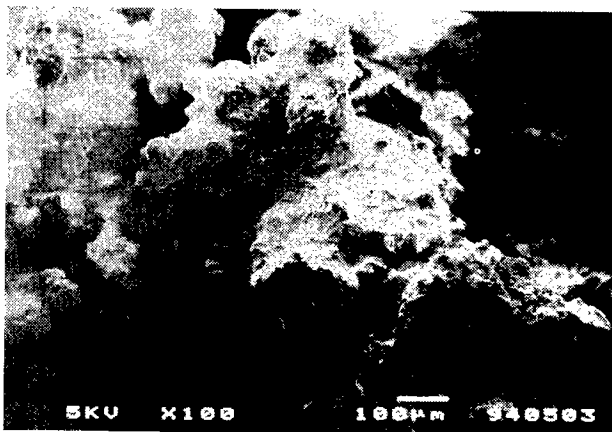


Fig. 3c Surface of the clinker ash in SEM

ples are shown in Figure 3a ~ 3e.

3.4 Thermal History

Figure 4a, 4b, 4c shows the TG-DTA curves obtained for the coal ash samples. It depicts the weight loss pattern and the different endothermic and exothermic reactions which occur during the heating of the coal ash samples.

For the Philippine coal ash samples, the total weight loss is observed to be in the range of 2 to 21.5% while for the Japanese coal ash samples, total weight loss ranging from 0 to 2% is observed. The standard coal ash samples has a total weight loss of about 2.2%. This shows that the Philippine coal ash samples contain a larger amount of organic substances, mainly unburned carbon, than that of the Japanese coal ash samples. The DTA curves for both the Philippine and Japanese coal ash samples exhibit the same pattern. At first, endothermic effects are observed in the temperature range between room temperature (24°C) to about 200°C for all coal ash samples except for Calaca clinker. This means that the coal ash samples contain water which is either physically absorbed or fixed in the tobermorite gels. Tobermorite gels are calcium silicate hydrates which are formed by the hydration of dicalcium or tricalcium silicate at or near ambient temperatures.

As the temperature is increased, oxidation,

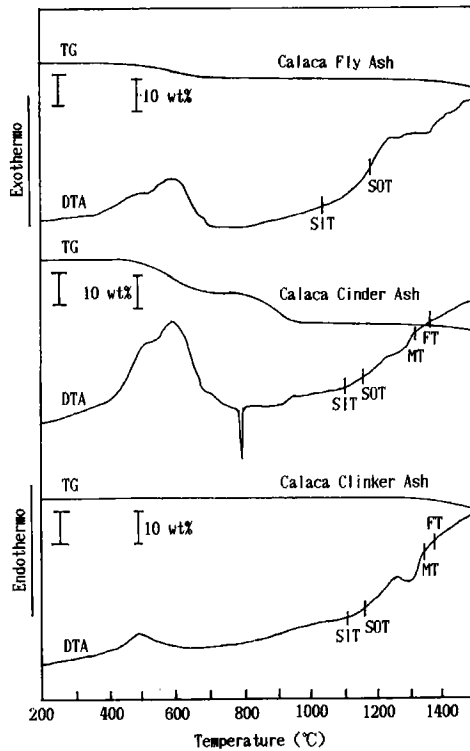


Fig. 4a Thermal analysis of Calaca fly ash, Calaca cinder ash and Calaca clinker ash

SIT: Sintering Temp. SOT: Softening Temp.
MT: Melting Temp. FT: Fluid Temp.
Reference Sample: α - Al_2O_3
Program Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Atmosphere: Air

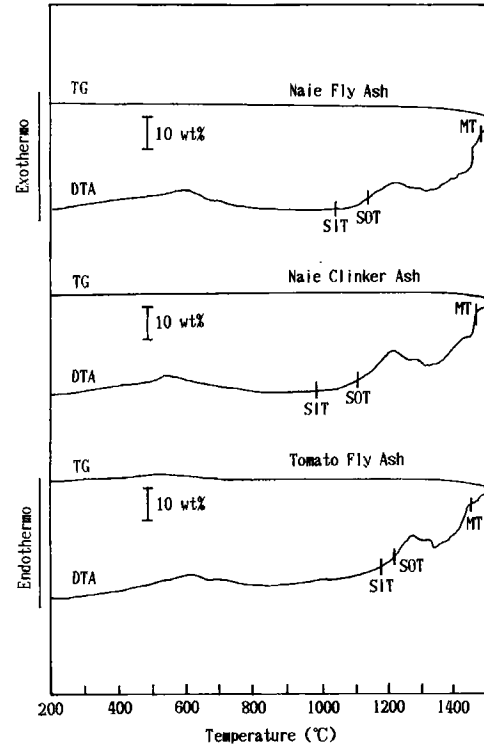


Fig. 4b Thermal analysis of Naie fly ash, Naie clinker ash and Tomato fly ash

SIT: Sintering Temp. SOT: Softening Temp.
MT: Melting Temp.
Reference Sample: α - Al_2O_3
Program Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Atmosphere: Air

thermal decomposition, transformation and reaction between components occurred.

In the temperature region of 300 to 700°C , exothermic effects due to the oxidation of organic substances are observed for all coal ash samples. Weight loss which corresponds to this burning of organic substances vary and their differences are attributed to the varying amount of noncombustibles that did not burn completely during combustion. Iron compounds such as pyrite and siderite are also oxidized at this temperature region producing hematite.

Lime (CaO), a compound significant in the capture of SO_x readily undergoes recarbonation in an atmosphere of carbon dioxide at a temperature slightly below the decomposition temperature of calcite (CaCO_3). Calcite begins to decompose thermally at a temperature greater than 700°C while anhydrite (CaSO_4), found in small quantities, thermally decomposes to CaO and SO_3 at a temperature greater

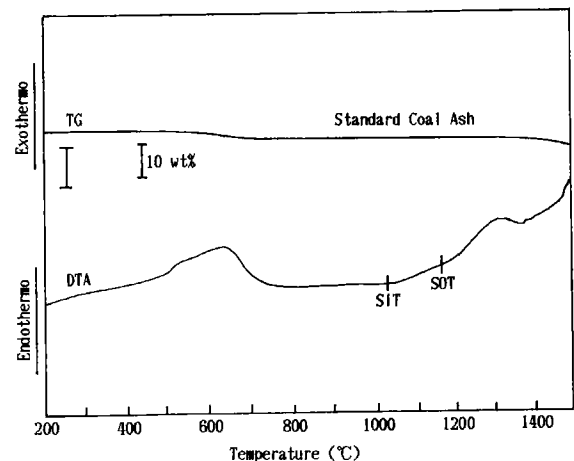


Fig. 4c Thermal Analysis of Standard Coal Ash

SIT: Sintering Temp. SOT: Softening Temp.
Reference Sample: α - Al_2O_3
Program Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Atmosphere: Air

Table 3 Temperatures results from TG-DTA curves

Coal Ash Samples	Sintering Temp. (°C)	Softening Temp. (°C)	Melting Temp. (°C)	Fluid Temp. (°C)
Calaca Fly Ash	1034	1190	>1500	>1500
Calaca Cinder Ash	1104	1160	1320	1365
Calaca Clinker Ash	1105	1155	1340	1373
Naie Fly Ash	1030	1130	1480	>1500
Naie Clinker Ash	980	1105	1490	>1500
Tomato Fly Ash	1168	1215	1455	>1500
Standard Coal Ash	1018	1160	>1500	>1500

Table 4 Temperatures results from electric furnace

Coal Ash Samples	IDT	Softening	Hemisphere	Fluid
	Sintering Temp. (°C)*	Temp. (°C)	Melting Temp. (°C)*	Fluid Temp. (°C)*
Calaca Fly Ash	1195	1483	1535	1556
Calaca Cinder Ash	1196	1317	1321	1363
Calaca Clinker Ash	1185	1412	1330	1375
Naie Fly Ash	1120	1400	1462	1530
Naie Clinker Ash	1216	1403	1430	1506
Tomato Fly Ash	1163	1489	1423	1463
Standard Coal Ash	1018	1160	1495	1510

*:JIS Method

than 1000°C.

The presence of periclase and brucite in the coal ash samples indicates that the oxide and hydroxide of magnesium do not readily carbonate. Likewise, the carbonation of the hydroxide of calcium (portlandite) does not readily carbonate. Once the decomposition of Ca(OH)_2 commences, which at about 600°C, the carbonation of CaO rapidly becomes dominant.

Polymorphic transformations of SiO_2 and

possibly the loss hydroxyl groups (OH) from kaolinite $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$, which is an endothermic reaction, occurs at a temperature range greater than 700°C.

From the DTA curves, sintering occurs at a temperature range of 1000 to 1110°C for Philippine coal ash samples and 980 to 1170°C for Japanese coal ash samples. Softening occurs at a temperature range of 1150 to 1190°C for Philippine coal ash samples and 1105 to 1220°C

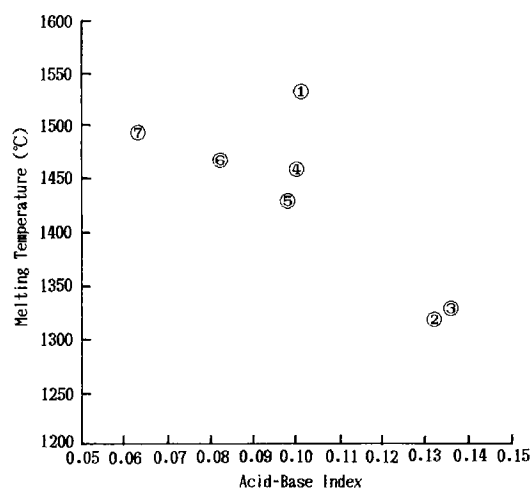


Fig. 5 Correlation between an acid-base index and melting temperature of coal ash

- 1: Calaca Fly Ash 5: Clinker Ash
 2: Calaca Cinder Ash 6: Tomato Fly Ash
 3: Calaca Clinker Ash 7: Standard Coal Ash
 4: Naie Fly Ash

for Japanese coal ash samples. Melting point occurs at a temperature range from 1320°C to greater than 1500°C. Fluidization temperature occurs at a temperature greater than 1500°C except for Calaca cinder and Calaca clinker which occurs at a lower temperature.

Table 3 shows the sintering, softening, melting and fluidization temperatures read from the DTA curves for all coal ash samples.

3.5 Melting Temperatures.

Table 4 shows the results of the melting point determination according to ASTM and JIS methods. All coal ash samples have melting point greater than 1320°C. Calaca fly ash has the highest melting point followed by the standard coal ash samples while Calaca cinder and Calaca clinker have the lowest melting point among the coal ash samples.

The correlation between the melting point and the chemical composition of the coal ash samples has been looked into by plotting the melting point against an acid-base index as shown in Figure 5. The acid-base index describes the ratio of the alkaline earth compounds to the acidic compounds and is computed as follows:

$$\text{acid-base index} = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO} + \% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}$$

From Figure 5, it is observed that a coal

ash samples having a low acid-base index will have a high melting point while high acid-base index would indicate low melting point.

4. Conclusions

In the preparation of a high quality adsorbent for SO_x using coal ash as the starting material, it is, indeed, important that the physical, chemical and thermal characteristics of the coal ash be known. From the foregoing results and discussion of the experiments conducted on the characterization of coal ash, the following were the conclusions reached:

- As compared to the Japanese coal ash samples, the Philippine coal ash samples contain relatively smaller amounts of the oxides of Si, Al and Fe but larger amounts of CaO and MgO. Minor trace elements of Na_2O , K_2O and TiO_2 are found in the magnitude of less than 5%.
- The Philippine coal ash samples are of the silicoaluminous type while that of the Japanese coal ash samples are of the aluminosiliceous type.
- There are three (3) common major elements found in all the coal ash samples and these are quartz, mullite and hematite.
- Sintering of all coal ash samples begin at about 1000°C while softening starts at about 1100°C.
- Melting point and fluid temperatures are highest for Calaca fly ash while lowest for Calaca cinder and Calaca clinker.
- The correlation between the melting point and chemical composition of the coal ash samples shows that the coal ash samples having a low acid-base index resulted in high melting points.

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge Mr. Elvin C. Alcoba of the Fuels and Energy Division for assisting in the preparation of the illustrations.

References

- "Coal Ash - Its Effect on Boiler Availability". Chemistry of Coal Utilization.

- b. _____. 1985. Final Report on Intensive Study on the Disposal of Commercial Fly Ash from NPC Coal-Fired Thermal Plants Located in Naga, Cebu and in Calaca, Batangas, National Power Corporation.
- c. JENKINS, R. G. and WALKER Jr. , P. L. , "Analysis of Mineral Matter in Coal".
- d. MACKENZIE, R. C., ed. 1970. Differential Thermal Analysis, Academic Press, U.S.A.
- e. Philippine Energy Plan, 1993-2000. Department of Energy, Manila, Philippine.
- f. "Sintering, Fusion and Slagging Propensities of Coal Ash", Mineral Impurities in Coal Combustion.
- g. TORREY, S., ed. 1978. Coal Ash Utilization: Fly Ash, Bottom Ash and Slag, Pollution Technology Review No. 48, Noyes Data Corporation, U. S. A.
- h. UNUMA. H., et al. 1986. Studies of the Fusibility of Coal Ash. Fuel 65: 1505-1510.
- i. VOINA, N. I. and TODOR, D.N. 1978. Thermal Analysis of Coal and Coal Ashes, Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol. II, Academic Press, Inc.

深夜電力で駆動するヒートポンプを用いた蓄熱式床暖房

(キーワード：床暖房，蓄熱，ヒートポンプ)

山口 宗宏^{*2}，佐山 惣吾^{*2}，米田 弘和^{*3}，岩本 欣也^{*4}，
原田 光博^{*5}，渡辺 悟^{*6}，深井 和夫^{*7}

緒 言

夜間の過剰電力の平準化を図るため，我が国においては夜間電力料金制度が導入されている。その時間帯はおおむね11PM - 7AMの8時間で，その金額は昼間の約1/3である。そこで夜間の8時間にヒートポンプを運転し，昼間の16時間のために蓄熱を行い温水床暖房を行うシステムが考えられる。適当な潜熱蓄熱材 (PCM) として融解温度32℃，凝固温度30℃の芒漿 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) がある (Saita *et al.*, 1986)。

実験に用いたヒートポンプは垂直型採熱管を有する直膨式地中採熱方式である (Ball *et al.*, 1980; Mei and Baxter, 1990)。このシステムでは採熱時8時間で24時間分の採熱を行わなければならない。すなわち，床面積100㎡の高断熱住宅を暖房する場合，採熱管1本当たり連続運転時の3倍の採熱を行う必要がある。それを可能にすることを目標にして，垂直型ポンプ内蔵濡れ膜式地中採熱管 (20cm×20mL) を開発した (Sayama *et al.*, 1994)。

床暖房実験室に温水パネル (26㎡) を敷設し，その上部にPCM (商品名スミターマル) を重ねて敷設した。そのシステムの概要の一部については既に報告した (Sayama *et al.*, 1994)。本報においてはヒートポンプから温水パネルへの供給水温は最高37℃とした。1994年3月本システムの運転を行い，その有効性と問題点を明らかにした。

1. ヒートポンプ

1・1 システム

本研究では8時間運転-16時間休止のサイクリック運転を行うため，採熱量のできるだけ大きい採熱管を必要とする。そのためポンプを採熱管内に設置し，このポンプを使って採熱管に溜まった冷媒のポンプアップを行い

，ノズルで管壁面に噴射させて管内面を液膜状に濡らし，地中から満遍なく採熱する構造の採熱管 (垂直型ポンプ内蔵濡れ膜式地中採熱管) を開発した。一般の直膨式やブライン循環方式と比較して冷媒保有量が少なく，比較的装置が簡単であり，また冷媒ポンプ動力をすべてヒートポンプの熱源として取り入れられるので効率が良くなる。Fig. 1 に本ヒートポンプシステムを示した。

1・2 圧縮機

圧縮機はレシプロタイプ電動機の出力が1.5kWのものを採用した。使用した冷媒はR22である。

1・3 採熱管

採熱管は外径216mmで，長さは約20mである。材質は圧力配管用炭素鋼鋼管 (STPG38)，厚さ8.2mmを使用している。採熱管は長さ約5mのパイプを溶接し全長を20mとした。冷媒液噴射ノズルは，冷媒ポンプ液出口配管 (内管) 最上部の同一円周上に直径1mmの穴を8個設けた。内管の外径は21.7mmであり，約5mの長さのものをフリンジで結合しポンプを含めた全長を約20mとしている。材質は圧力配管用炭素鋼鋼管 (STPG38)，厚さ3.7mmを使用している。

1・4 COP

本文におけるCOPとはヒートポンプのCOPであり，放熱量と所要仕事量の値熱当量の比と定義した。

1・5 温ブライン

ヒートポンプのコンデンサのブライン出口温度は37℃で取り出されるように，またコンデンサへの戻りのブライン温度は35.5℃になるように制御されている。その水系統をFig. 2に示す。図中の①の戻り水温が低いとき，②方向の温水パネル (冷却装置) に温水が流れ難くなるよう，3方弁③の開度は最大となる。一方①の温度が高いとき②の開度は小さくなり，③方向の温水パネルに温水が流れ易くなる。

2. 蓄熱型床暖房のモデル

一般住宅向けの本システムの設計モデルを考えてみる。

- (1) 総床面積：100㎡ (2階建て)
- (2) $U = 0.76 \text{ W}/(\text{㎡} \cdot \text{K})$ の高断熱住宅
- (3) 暖房負荷： $\Delta T = 23^\circ\text{C}$ として (後述)， $Q = 1.785 \text{ kW}$
(1日に必要なエネルギーは42kW・h)

* 1 化学工学論文集，Vol. 21, No.51 (1995) pp.853 ~ 858 より転載 (化学工学会より転載許可)
* 2 極限環境材料部
* 3 ㈱前川製作所
* 4 北海道融雪研究所
* 5 住友化学工業㈱
* 6 ベークライト商事㈱
* 7 横浜国立大学工学部

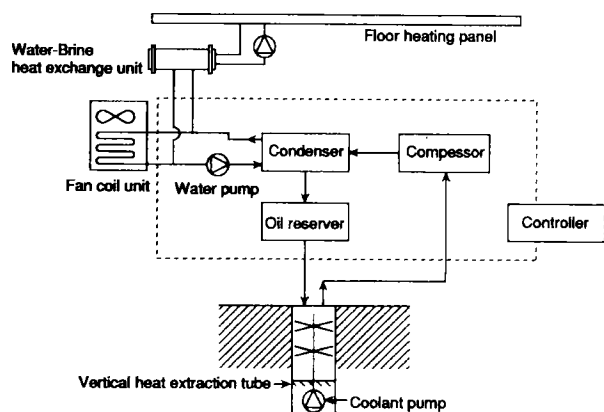


Fig. 1 Direct expansion ground-source heat pump system

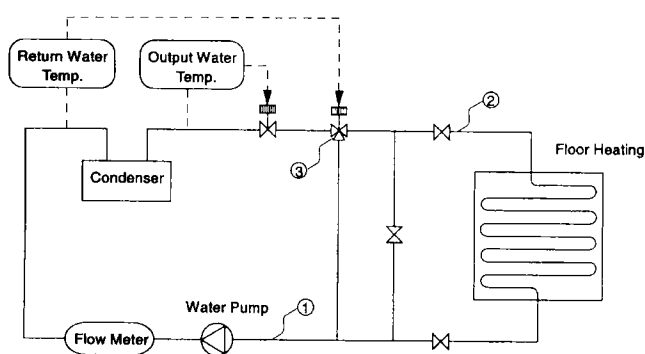


Fig. 2 Sketch of heat pump water line

- (4) 夜間 8 時間のヒートポンプ放熱量: $42\text{kW} \cdot \text{h} / 8 \text{ h} = 5.25\text{kW}$
- (5) 昼間 16 時間のための蓄熱量: $1.785\text{kW} \times 16 \text{ h} = 28.56\text{kW} \cdot \text{h}$
- (6) 土中管の目標採熱量: $150\text{W}/\text{m} \times 20\text{m} = 3 \text{ kW}$
- (7) 1.5kW の圧縮機を用い, COP 3 が達成されたとしたときの放熱量: $3 + 1.5\text{kW} = 4.5\text{kW}$
- (8) PCM への蓄熱効率は約 50% (後述)
- (9) 熱の不足分は補助暖房に頼る

3. 床暖房実験室

3. 1 構造

本実験室は可搬性のユニット ($2.5\text{m} \times 5.4\text{m} \times 2.5\text{m}$) を積み上げたもので、窓は無く、床面積は約 40m^2 ($5.0\text{m} \times 7.7\text{m}$) である。壁構造は外壁カラー鉄板、内壁 5 mm 木質材、断熱材 50mm グラスウールで、全厚は約 80mm である。また、天井及び床面の断熱材は 50mm グラスウールである。実験室内にプラスチック製温水パネル ($2401\text{mm} \times 600\text{mm} \times 5 \text{ mm}$) を 18 枚敷設した。温水パネルの敷設面積は約 26m^2 である。なお 2 階建て一般家屋の 1 階天井と 2

階床面の中間に温水パネルを敷設することを想定し、実験室の天井高さ 2.4m の中間 1.2m に中間ステージを設け、その上に温水パネルを敷設した。なおステージの断熱は行わなかった。

3. 2 熱損失

実験室の熱損失係数は次のような方法で測定した。測定期間は 93/2/6 ~ 20 の 15 日間で、実験室内に電気ストーブにより 1.2kW の熱を供給し、外気温と室内温度との関係を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。

この結果外気温は最高 4°C 、最低 -10°C で平均は約 -3°C になるのに対し、室内温度は最高 15°C 、最低 10°C で平均は約 12.5°C であった。外気温と室内温度は相関をもって変化し、その温度差は 15.5°C である。これをもとに熱損失係数 U を求めると、実験室床面積 40m^2 として、

$$U = \frac{1200\text{W}}{40\text{m}^2 \cdot 15.5\text{K}} \\ = 1.94\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$$

したがって実験室の暖房負荷 Q は平均外気温 -3°C 、室内温度 20°C 、温度差 (ΔT) 23°C として、

$$Q = 1.785\text{kW}$$

4. 断続採熱試験

ヒートポンプの運転を行い、8 時間運転 - 16 時間休止の最大放熱量を測定した。この結果 Fig. 4 に示した。なお、運転開始時の地中温度は別の実験終了後であり低い温度で安定している。運転日数は 2 月中の 4 日間とした。

この結果によると、放熱量は目標の 4.5kW に達しない約 2.5kW であった。Fig. 4 に地下 10m の採熱管外壁の地温の変化と放熱量をあわせて示したが、これによるとシミュレーション値では最低地温が約 -12°C になるのに対し (Yamaguchi *et al.*, 1994)、実測値では約 -10°C にしか下がっていない。これは予想よりも地中の伝熱抵抗が大きかったためで、その結果として地中からの採熱量が少なかったものと考えられる。また、他の原因は地中採熱管の採熱能力の限界のためと思われる。

ヒートポンプの放熱量は 2.5kW であるから 8 時間運転で $20\text{kW} \cdot \text{h}$ 、すなわち 24 時間平均 0.83kW の熱が利用できる。この熱量では前述した床暖房実験室の暖房負荷 1.785kW に満たない。そのため蓄熱式床暖房の実験は外気温が高くなる 4 月に行うことにした。平均外気温を 7°C とすると ($\Delta T = 13^\circ\text{C}$)、実験室の暖房負荷は 1.0kW である。

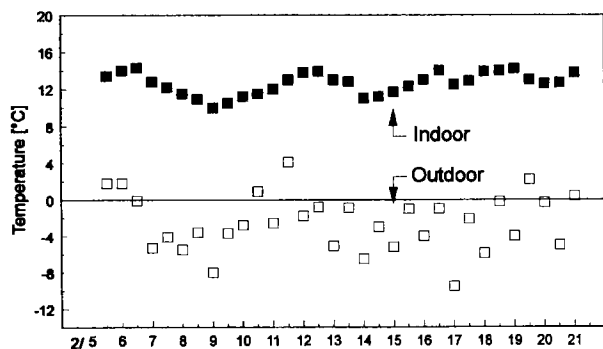


Fig. 3 Outdoor and indoor temperature changes under indoor heating by 1.2kW electric heater

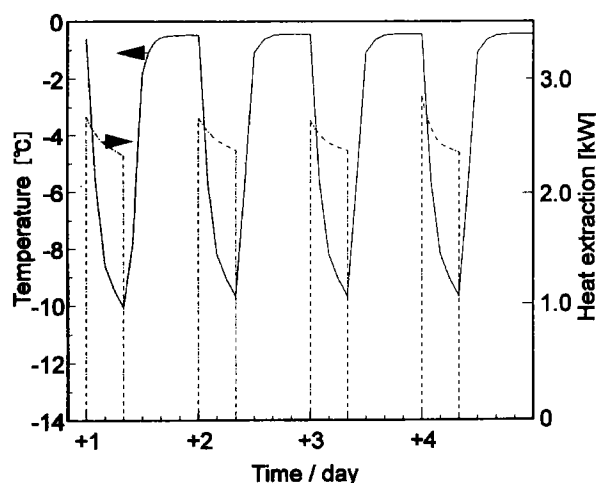


Fig. 4 Evaporation temperature and heat ejection of heat pump with 1.5kW compressor in 8 hrs ON-16 hrs OFF cyclic operation

5. 蓄熱材

深夜電力 (23:00-07:00) を 8 時間利用する蓄熱式温水暖房を考える。潜熱蓄熱材 (PCM) として芒漿 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) のパッケージを用いる。

PCM の性能は、融解温度: 32°C 、凝固温度: 30°C 、蓄熱量: $43\text{W} \cdot \text{h} / \text{kg}$ ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$) である。4 月に運転を行うとして ($\Delta T = 13^\circ\text{C}$)、PCM の枚数は次の通りである。暖房負荷 $\times 16\text{h}$ で蓄熱量: $16\text{kW} \cdot \text{h}$ 、蓄熱パネル $300\text{W} \times 600\text{L} \times 25\text{T}$, $197.7\text{W} \cdot \text{h} / \text{枚}$ ($197.7\text{W} \cdot \text{h} / 0.18\text{m}^2 = 1.098\text{kW} \cdot \text{h} / \text{m}^2$) を用いると、その必要枚数は 81 枚、敷設面積は 14.6m^2 が必要である。

暖房負荷が温度差 23°C の場合の 1.785kW とすると、同様な計算で PCM は 26.0m^2 ($1.785\text{kW} \times 16\text{h} / 1.098\text{kW} \cdot \text{h} / \text{m}^2$) 必要である。今回の実験室は、この値と施工上の理由から PCM の敷設面積は 26m^2 (PCM144枚) とした。

6. 床暖房運転試験

Fig. 5 にヒートポンプを立ち上げてから PCM に蓄熱終了まで 24 時間、ヒートポンプ休止から 37 時間の室温、パネル温度、気温を観測した結果を示した。なおコンデンサにおける 2 方弁及び 3 方弁による温度制御は出口温度 37.0°C 、戻り温度 33.5°C としている。

温水パネル温度が最高 37°C まで上昇するのに約 24 時間要したが、この理由は (1) 温水パネル下部の断熱がなされていない、(2) ヒートポンプの容量が小さいためと考えられる。

温水パネルへの水温が最高 (約 37°C) に達しヒートポンプを停止すると温水パネルの温度は一時急激に低下し、その後 PCM の凝固温度 (約 30°C) を保つ、ヒートポンプ停止から約 9 時間後からパネル温度は再び徐々に低下する。ヒートポンプ停止から 16 時間後の室温は約 22°C である。この時点で再びヒートポンプの運転が行われ PCM への蓄熱がなされる。今後、8 時間で PCM の融解 (蓄熱) が完了することができるようヒートポンプの改良を行うことが必要である。

7. 床暖房の熱収支

コンデンサの熱出力はその出口-戻り温度差 3.5°C と、ブラインの比熱 0.9 およびその平均流量 555 l/h から 2.035kW 。これを床パネル面積 26m^2 で割ると $78.3\text{W} / \text{m}^2$ 。この熱量で PCM の蓄熱 ($1.098\text{kW} \cdot \text{h} / \text{m}^2$) に必要な時間は約 14 時間となる。実際には今回の実験では暖房負荷が小さい時期 ($\Delta T = 13^\circ\text{C}$) を選んだため $16\text{kW} \cdot \text{h}$ の蓄熱でよいから、それに要する時間は約 8 時間となる。しかしながら温水パネルに供給された熱量が全て蓄熱材の融解のために用いられる訳ではないので、蓄熱に要する時間はさらに長くなる。

深井らは PCM 蓄熱式床暖房シミュレーションに関する研究で熱フローブロックダイアグラムを提示している (Fukai and Goto, 1986)。それにしたがって本実験の熱フローを計算し、そのダイアグラムを Fig. 6 に示した。この計算は次の手順で行ったものである。

- QH : 温水による供給熱量, $78.3\text{W} / \text{m}^2$
- QL : ステージ下への熱損失の割合 (Fukai and Goto, 1986), $0.3 [-]$
- QR2 : 直接室内に放熱する割合 (Fukai and Goto, 1986), $0.1 [-]$
- QS : PCM への蓄熱量, $QH (1.0 - QL - QR2)$
- QR1 : PCM に一度蓄熱された後に室内に流出する熱量, $PCM \text{ と室内の温度差 } (\Delta T) \times \text{熱貫流率 } (5.8\text{ W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K}))$ (Fukai and Goto, 1986), ΔT は Fig. 5 よりおおよそ 2.0°C とした
- QPCM : PCM の純蓄熱量, $QS - QR1$

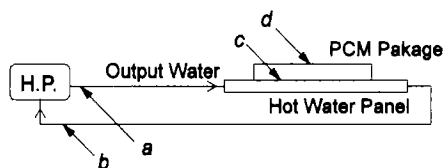
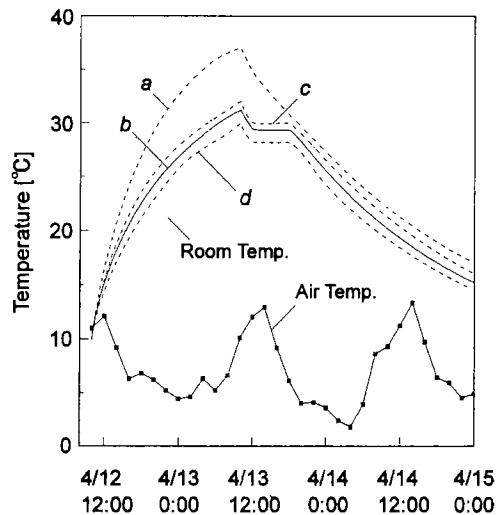


Fig. 5 Temperature profiles of floor heating operation

なおこの熱収支の値は実測値が少なく深井ら (Fukai and Goto, 1986) の経験に基づく推算値を用いて得られたものである。これによると $Q_{PCM}/Q_H = 0.42$, すなわち供給熱量の42%しか蓄熱に有効に使われていないという結果が得られた。

結 言

本研究では当所で開発した垂直型ポンプ内蔵濡れ膜式採熱管を備えた地中採熱ヒートポンプを用いて床暖房実験を行った。本ヒートポンプは地中採熱の試験用に製作されたため床暖房実験装置との適合性に問題点があり、所期の目的であるリサイクリック連続運転には適合しなかった。

本研究の結果は次の通りである。

- (1) 地中採熱ヒートポンプを用い、芒漿を潜熱蓄熱材として使用して、夜間電力を用いる8時間運転を想定した床暖房実験を行った。
- (2) 予想よりも地中の伝熱抵抗が大きかったため、地中からの採熱量は少なかった。そのため、厳寒期における床暖房実験には適合しなかった。
- (3) 外気温の高くなる4月にヒートポンプ床暖房システムの運転を行い、冬期間を通しての連続運転に対する指針を得た。

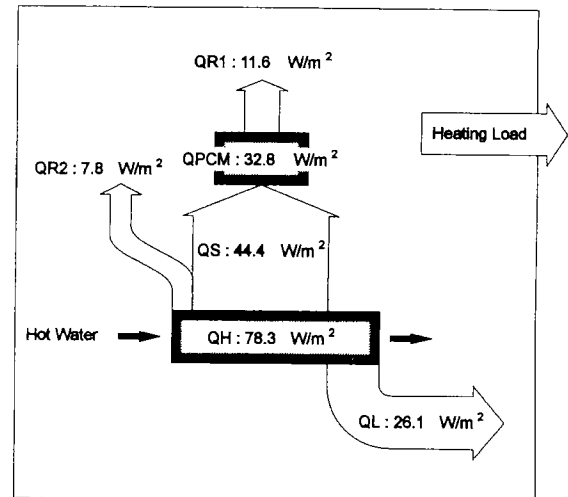


Fig. 6 Heat flow diagram of floor heating by hot water

Literature cited

- Ball, D. A., R. D. Fischer, S. G. Talbert, D. Hodgett and F. Auer: "State-of-the-art Survey of Existing Knowledge for the Design of Ground-Source Heat Pumps", *Energy Conservation*, 80, 1-75 (1980)
- Fukai, K. and S. Goto: "Study on Usage of Phase Change Material in Indoor Thermal Environment", Preprint of Annual Meeting of Soc. Air Conditioning and Sanitary Eng. Japan, 317-320 (1986)
- Mei, V. C. and V. D. Baxter: "Duidelines for Direct Expansion Ground Coils", Electric Power Research Institute Final Report, 1-63 (1990)
- Saita, K., S. Fujioka and T. Kuwahara: "Heat Storage Type Floor Heating System", *Sumitomo Kagaku*, 1, 48-55 (1985)
- Sayama, S., H. Takeuchi, M. Yamaguchi, H. Yoneda and K. Kasahara: "Heat Storage System for House Heating using Electricity in the Night", Extended Abstracts of 4 th Int. Sym. on Cold Region Development, 80 (1994)
- Sayama, S., M. Yamaguchi, H. Yoneda, S. Grandum, P. A. Schiefloe, M. Sandbakk and P. -E. Frivik: "Actual Proof Test of Direct Expansion Ground Source Heat Pump", *J. Mech. Eng. Japan*, 60 (577B), 222-227 (1994)
- Yamaguchi, M., S. Sayama, H. Yoneda, S. Grandum, P. A. Schiefloe, M. Sandbakk and P. -E. Frivik: "Computer Simulations of Heat Transfer in Soli for GroundSource Heat Pumps", Report of Hokkaido National Industrial Research Inst., 61, 1-14 (1994)

北海道工業技術研究所報告

第68号

平成8年12月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号

☎ 011(857)8400 (ダイヤルイン)

FAX 011(857)8900

