溶剤抽出水添液化反応における石炭粒径の経時変化モデル[†]

城 塚 正・尾 上 薫
村 松 紀 久

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

従来、石炭液化反応の速度論的解析は主に残渣の重量基準でとらえられてきたが、実際のプロセスにおいては残渣粒子の粒径変化に関する知見が、固液分離プロセスの選定、設計のために重要である。そこで、本研究では 16/20 mesh の太平洋炭を原料とした溶剤抽出による水添液化反応を行い、密度変化を伴う残渣の重量と粒径の経時変化を測定した。その結果、Ⅰ．密度変化が顕著に生じ粒子が膨潤する領域、Ⅱ．みかけ密度のみが一定となる領域、Ⅲ．真密度、みかけ密度の両者が一定となる領域の 3 段階に分けられることを確認した。そこで、ⅡおよびⅢの領域に注目し、残渣重量と粒径の両者を考慮した速度論的解析を行い、Ⅱでは反応性の異なる 2 成分系のダブル・シュリンキング・コア・モデルを、また、Ⅲにおいては、単一成分のシュリンキング・コア・モデルを適用したところ、実験結果と良い一致を見た。

緒 言

従来、石炭の液化反応の速度論的解析は残渣の重量基準でとらえられてきた。しかし、実装置では反応後のスラリーからの未反応物の回収(固液分離)が重要なプロセスであるが、その設計のための基礎データとなる残渣粒子の挙動については、定性的な報告は見られるものの、速度論的解析を試みた報告はほとんどない。残渣固体は有力な情報源であり、残渣粒子径、密度、組成など、残渣の経時変化から引き出せる情報は多い。これらは重量基準の整理では無視されてきた情報であるが、特に、固相の消失という点に注目すれば、残渣重量変化と粒径変化は同時に説明されるべきものであり、粒径の経時変化についても速度論的研究が必要である。そこで、本研究では残渣固体の粒径変化に焦点を当てた。実験としては、粒径変化が明確に測定可能である 16/20 mesh の石炭を原料として液化反応を行い、残渣重量および粒径の経時変化を測定し、液化反応特性に関して検討を加えたので報告する。

1. 実 験

1・1 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示す。内容積 $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の電磁攪拌式オートクレーブを用い、電気炉および送風機・熱交換器の組み合わせによって $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ の等速昇温、 673 K の反応温度保持、 $-30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ の等速冷却の温度制御を行った。冷却に際しては、オートクレーブを熱

交換器に設置して、冷却水の流量を徐々に上げ、送風量の調節と組み合わせることにより、等速冷却を行った。

反応時間の取扱いを Fig. 2 に示した。図中の τ_h [min] は 298 K から 673 K までの等速昇温に要した時間である。また、 τ_c [min] は等速冷却に要した時間である。一方、 τ [min] は 673 K の反応時間である。これらは熱電対により記録した時間-温度関係のチャートから求める。Fig. 2 は昇温初期、降温末期における若干の非等速性を示しているが、この温度範囲では反応がほとんど進行しないと考えられるため、これを等速の温度履歴に近似して解析を行った。 τ_h と τ_c は、非等温段階であるため、 τ と同等には扱えない。そこで等温 (673 K) の反応時間 Δt [min] に換算したところ³⁾、 $\Delta t = 8 \text{ min}$ と求まった。以降のグラフにおける t [min] は、このようにして求めた補正時間で、 $t = \Delta t + \tau$ である。

1・2 実験条件

1) 石炭 試料は 16/20 mesh にスクリーニングした太平洋炭 $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ である。分析値を Table 1 に示す。反応初期における細孔内への溶剤の拡散抵抗を除くために、石炭を溶剤に浸漬し、 298 K で溶剤の飽和蒸気圧まで減圧して細孔内の気体を抜いた。浸漬時間は $\tau = 0$ の場合の初期反応速度に対する影響のない、1 時間とした。

2) 溶剤 溶剤としては、テトラリンを用い、石炭 (d.a.f.)/溶剤の重量比は 1/30 とし、攪拌速度は 500 rpm とした。テトラリンは水素供与体としては石炭の 3 倍の重量程度で充分な量とされている⁹⁾。ここで、テトラリン大過剰領域で実験を行った理由は、攪拌中の石炭粒子の衝突による破碎を防ぎ、また、生成物による液相の物

[†] 1985 年 12 月 7 日; 化学工学協会第 19 回秋季大会 (名古屋, 1985 年 10 月) にて一部発表

^{††} 〒160 新宿区大久保 3-4-1

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Definition of τ_h , τ and τ_c

性変化が反応に及ぼす影響をできるだけ少なくするためである。

3) 圧力 充填ガスとして水素を用い、673 K で反応圧が 10 MPa となるように設定した。反応温度に達してからは、時間によらず圧力は一定値を示し、生成ガスの影響は無視しうる程度であった。

4) 重量、粒径および密度の測定法 反応後の残渣粒子をテトラリン洗浄し、窒素気流中で 483 K のもと 1 時間乾燥して重量測定に供した。残渣重量 W [kg] の測定後、光学顕微鏡写真の撮影を行い、投影面積基準の円相当半径 R [m] を求めた。ここで、 R は約 4000 個の粒子の平均値を用いた。原料炭の粒径分布は Rosin-Rammler 分布⁷⁾ で整理すると、次数が 10.5、代表直径は 1.03 mm であった。

密度の求め方は以下のとおりである。あらかじめ未反応炭の 1 個当りの平均重量を測定しておき、無次元残渣重量 ω [—] を掛ければ単一粒子の重量 W_p [kg] が求ま

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Taiheiyō coal

Proximate	[wt%]	Ultimate	[wt% d.a.f.]
Moisture	4.98	C	76.8
Volatile matter	30.16	H	6.1
Fixed carbon	57.93	N	0.8
Ash	6.93	S	0.9
		O	15.4

Fig. 3 Relation between reaction rate and ω

る。原料炭 W_{p0} は 773 μg であった。これに対して R を用いて算出した球相当体積 V_{ap} [m^3] は $V_{ap} = 4\pi R^3/3$ である。したがって、みかけ密度 ρ_{ap} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] は $\rho_{ap} = W_p/V_{ap}$ として求める。一方、真密度 ρ_{re} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] は、原料炭および残渣をトルエンに浸漬し充分脱気した後、ピクノメータを用いて測定を行った。

2. 実験結果および考察

2.1 ω 基準の反応次数の変化

残渣重量基準の反応速度を Eq. (1) で整理した。

$$-d\omega/dt = k\omega^n, \quad \omega = W/W_0 \quad (1)$$

結果を Fig. 3 に示した。図中の曲線における接線の傾きが局所的な反応次数 n [—] を表す。Fig. 3 を見ると、 $\omega \geq 0.5$ で $n=5$ 程度、 $\omega \leq 0.5$ ではほぼ $n=0.6$ と、 $\omega=0.5$ を境にして急激に n の値が減少することが明らかとなった。したがって、 $\omega \leq 0.5$ では反応種が単一であると見なせるが、 $\omega \geq 0.5$ では複数の反応種が存在すると思われる。

2.2 R , ρ_{re} , ρ_{ap} の経時変化

R の経時変化を Fig. 4 に示した。 R は一度増大し、

Fig. 4 Time course of average radius change

その後減少することが判明した。また、 R の減少速度は $t=25$ min 以降で $-2.35 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ と一定であった。Fig. 4 中の R_0 は $t \geq 25$ min の粒径変化を $t=0$ に外挿した仮想的な初期粒径で、 $R_0=0.63$ mm である。また、 ρ_{re} と ρ_{ap} の経時変化を Fig. 5 に示した。 ρ_{re} は初期に増加し、 $t=2$ h 程度から一定値を示した。また、 ρ_{ap} は $t \leq 25$ min で急激に減少し、それ以降は一定値を示した。すなわち、 R と ρ_{ap} の経時変化は共に $t=25$ min を境として、その前後で傾向が異なった。なお、 $t > 10$ h においては粒径分布が広がり、平均粒径変化のみでは明確な論議ができないため、以下のモデル化の範囲は $t \leq 10$ h とした。

2・3 密度の経時変化における3つの領域

Fig. 5 における密度の経時変化から、 $t=2$ h 以降では ρ_{ap} および ρ_{re} が共に一定であるのに対し、 $t=25$ min から $t=2$ h の間では、 ρ_{ap} は一定値を示し、 ρ_{re} は増加している。また、粒径も $t=25$ min を境にして、増大から減少過程に移行している。そこで、 $t=25$ min、2 h を区切りとして経時変化を次の3つの領域に分けた。

I. 密度変化が顕著に生じ、粒径が増大する領域 ($t=0 \sim 25$ min)

II. ρ_{ap} が一定である領域 ($t=25$ min $\sim$ 2 h)

III. ρ_{ap} , ρ_{re} 両者とも一定である領域 ($t=2 \sim 10$ h)

ここで、粒径が増大から減少に移る I から III までの全領域の粒径変化を統一的に説明するのは困難であるため、本研究では、領域 II、III で生じる粒径の減少に注目した。各々の領域における n 、 $-dR/dt$ 、 ρ_{re} 、 ρ_{ap} の経時変化の様子を示したのが Table 2 である。2・1 で述べたとおり、本実験において、原料炭は複数反応種から成るので、並発反応が生じていると考える従来の解析結果^{1,3)}を参考にして、反応性の低い成分 (Coal 1) と反応性の高い成分 (Coal 2) の2種類の存在を仮定して、重量変化および粒径変化を同時に説明しうるモデルについて検討を行った。

Fig. 5 Time course of ρ_{re} and ρ_{ap}

Table 2 Change of measured and calculated values in each region

Region	n	$-dR/dt$	ρ_{re}	ρ_{ap}
I	slow increase	rapid increase	rapid increase	rapid decrease
II	slow increase	constant	increase	constant
III	constant	constant	constant	constant

Fig. 6 Determination of the rate controlling step in region III

2・4 領域 III における律速段階の確認

Fig. 5 の領域 III において一定となった ρ_{ap} の値は $0.48 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ である。これは Coal 1 の密度と考えられる。この値と $R_0=0.63$ mm を用い、原料炭における Coal 1 の1個の粒子重量 W_{p10} は $503 \mu\text{g}$ と求まる。さらに、 $W_{p0}=773 \mu\text{g}$ であるから、 $\omega_{10}=W_{p10}/W_{p0}$ より $\omega_{10}=0.65$ と求まる。この値を用いて律速段階の推定を行った⁵⁾。

乱流域での液境膜内拡散律速 (f_s)、または反応律速 (g_s) と仮定した場合の点綴を Fig. 6 に示した。この図より t 対 g_s が原点を通る直線関係を示したことから、反応段階が律速であると判明した。反応律速のシュリンキング・コア・モデルの場合、粒径は一定速度で減少す

Fig. 7 Determination of the rate controlling step in region II

Fig. 8 Scheme of Double Shrinking Core region II and Shrinking Core region III

る。これは領域Ⅲの粒径実測値が反応時間に対して直線的に減少していることと一致する。

2・5 領域Ⅱにおける律速段階の推定

領域Ⅱは2成分の並発反応領域である。Fig. 4より R の経時変化が求まり、これとCoal 1の ρ_{ap} から W_{p1} の経時変化が計算される。 $\omega_1 = W_{p1}/W_{p10}$ であるから、 $\omega_2 = 1 - \omega_1$ として、 ω_2 の経時変化が求まる。

Coal 2はCoal 1の内部に存在するので、領域Ⅱにおいては、通常のコア・モデルと同様に、上述のようにして求めた ω_2 の経時変化によって律速段階の推定を行い、Fig. 7に示すように反応律速を確認した。

2・6 粒径変化と残渣重量変化を考慮したモデル化

以上の結果より、領域Ⅲでは、シュリンキング・コア・モデル (Shrinking Core model 以下 SC モデル) の適用が考えられる。一方、Ⅱの領域を満たすモデルとして、反応が二重のコアを形成して進行すると仮定したダブル・シュリンキング・コア・モデル (Double Shrinking Core model 以下 DSC モデル) の適用が考えられる。また Fig. 7において、 $t = 8 \text{ min}$ のプロットが外挿ライン (破線) に乗ることから、 ω の経時変化は領域Ⅰでも DSC モデルによって説明可能とみなせるので、 ω に関しては DSC モデルを領域Ⅰに拡張した。

Table 3 Analytical solutions

	$0 \leq t < 3\omega_{20}^{1/3}/k_2$ (Region II)	$3\omega_{20}^{1/3}/k_2 \leq t < 3\omega_{10}^{1/3}/k_1$ (Region III)
ω_1	$(\omega_{10}^{1/3} - k_1 t/3)^3$	$(\omega_{10}^{1/3} - k_1 t/3)^3$
ω_2	$(\omega_{20}^{1/3} - k_2 t/3)^3$	0
γ_1	$1 - k_1/3\omega_{10}^{1/3}t$	$1 - k_1/3\omega_{10}^{1/3}t$
γ_2	$1 - k_2/3\omega_{20}^{1/3}t$	0

Table 4 Estimated values for Double Shrinking Core model

	Coal 1	Coal 2
$k_m [\text{min}^{-1}]$	9.50×10^{-4}	3.25×10^{-2}
$\omega_{m0} [-]$	0.65	0.35

モデルの概念図を Fig. 8 に示す。

ここで、Ⅰ～Ⅲ領域における ω 、 γ の経時変化を表す基礎式を Eqs. (2)～(7) に、また解析解を Table 3 に示す。ここで、Eq. (6) の R_0 は仮想的初期粒径を用いた。

$$-d\omega_m/dt = k_m \omega_m^{2/3} \quad (2)$$

$$-d\gamma_m/dt = k_m/3\omega_{m0}^{1/3} \quad (3)$$

$$\omega = \omega_1 + \omega_2 \quad (4)$$

$$\gamma = \gamma_1 \quad (5)$$

$$\omega_m = W_m/W_0, \quad \gamma_m = R_m/R_0 \quad (m=1, 2) \quad (6)$$

$$\text{I.C. } t=0: \omega_1 = \omega_{10} = 0.65$$

$$\omega_2 = \omega_{20} = 0.35 \quad (7)$$

$$\gamma_m = 1$$

2・7 速度定数および ω_{m0} の算出

パラメータの推定に際しては、非線形最小二乗法の Marquardt 法⁹⁾を用いた。結果を Table 4 に示したが、 k_2 は k_1 の約 34 倍の値と求まった。この比の値は、従来の並発1次解析の結果¹⁾と比較すると大きい。これは実験条件や ω に対する反応次数の相違が複合的に影響を及ぼしたためであると考えられる。

また、Table 4 の数値を用いて ω と $-d\omega/dt$ の関係を数値解析した結果を Fig. 3 の破線に示した。ここで、 $0.54 \leq \omega \leq 1.0$ はダブル・シュリンキング・コアの領域 (Ⅰ, Ⅱ)、 $0.54 \geq \omega$ はシュリンキング・コアの領域 (Ⅲ) であり、全領域において実験値と良好な一致を得た。

2・8 領域Ⅰにおける石炭粒径の増大

領域Ⅰでは、反応によって重量が減少しつつ ρ_{re} が増大する。この理由としては、反応の初期においては石炭中の軽質成分が除去されるためであると考えられる。Coal 1 と Coal 2 の初期重量比は 0.65 対 0.35 であるが、これは同一体積についての重量比なので密度比としても 0.65 対 0.35 となる。Table 4 に示したように、軽質成分である Coal 2 の反応性は高く、先に消失する。Fig. 3 の $\omega \approx 0.54$ における変曲点は Coal 2

が消失したことを示す点である。したがって、反応初期においては両成分の消失によって重量は減少するが、2成分の比率としては相対的に軽質成分が少なくなるので、平均密度としての ρ_{re} は増加するものと考えられる。

石炭粒径の変化については、Curtis ら²⁾ が4種類の石炭を用いて、SRC 反応を行った結果、原料炭によって粒径変化の様子が異なることを見出している。この報告によれば、減少のみを起こすもの、本実験結果と同様に一度増大したのち減少に転ずるもの、粒径変化を起こさないものの3通りに分かれる。また、増大・減少を示した Western Kentucky 炭は溶剤に対する溶解が速く、ガム状の粘着質の残渣が残るとしており、堅い粒子が残る他の3種類との違いを強調しているが、吉田ら¹¹⁾の報告によると太平洋炭は673 K 付近で軟化状態を示し、報告された挙動と一致する。したがって、増大を経て減少する過程が太平洋炭に特異な現象ではないことがわかる。

また、太平洋炭に関する粒径変化の記述としては、山田ら¹⁰⁾が溶剤としてアントラセン油を用い、ソルボリシス液化反応のピッチを偏光顕微鏡で観察し、残渣石炭粒子が膨潤したと報告している。その理由として、芳香族系の溶剤では、芳香族分子が石炭中に浸透し、石炭を構成するミセル構造の表面に吸着されて、その結果、石炭が膨潤するためであると述べており、テトラリンを用いた本実験結果においても同様の現象が考えられる。

2・9 領域 II, III における石炭粒径の減少

坂木ら⁹⁾は4種類の溶剤を用いた液化反応の残渣粒子を比較して、芳香族成分の多い溶剤ほど、石炭由来の成分を溶解する能力が高いため、粒径は減少してゆくとしている。芳香族系の溶剤では石炭構造への浸透や生成物の溶解が容易に起こり、粒径の減少を引き起こすものと推定される。本実験で用いた溶剤は芳香族系で水素供与能の高いテトラリンである。テトラリンの溶解力を示す溶解度パラメータ δ は $19.4 \times 10^3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2}$ であり、抽出溶剤としてはベンゼン ($\delta = 18.7 \times 10^3 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2}$) と同程度である⁴⁾。したがって、2・8の論議と総合すると、テトラリン分子の浸透と生成物の抽出によって粒径の増大、減少が起こったものと解釈される。

以上より、反応初期においては、石炭粒子の緻密な構造内に亀裂が生じてテトラリン分子が侵入し、粒径の増大を引き起こす。また、テトラリン分子の侵入が飽和に達すると増大が止まり、以後は反応・抽出による減少に転ずるものと考えられる。

結 言

16/20 mesh の太平洋炭を用いて 液化反応を行い、残

渣重量変化と残渣の円相当平均径変化および密度変化を測定した。その結果、以下の3点が明らかになった。

- 1) 粒径は一度増大した後、一定速度で減少する。
- 2) 反応の経時変化は、Ⅰ．密度変化が顕著に生じ粒径が増大する領域、Ⅱ．みかけ密度のみが一定となる領域、Ⅲ．真密度、みかけ密度の両者が一定となる領域の3段階に分かれる。
- 3) 領域Ⅱ、Ⅲにおける重量、粒径の経時変化を説明するために、仮想初期粒径を設定し、反応性の異なる二重のシュリンキング・コアが存在するモデルを適用したところ、実験結果と良好な一致を得た。

Nomenclature

k	= rate constant	$[\text{min}^{-1}]$
n	= reaction order in Eq. (1)	$[-]$
R	= average radius of coal particles	$[\text{m}]$
R_0	= assumed initial radius of coal particles	$[\text{m}]$
t	= reaction time ($=\tau + \Delta t$)	$[\text{min}]$
Δt	= calculated reaction time in non-isothermal conditions	$[\text{min}]$
V_{ap}	= apparent volume of single particle	$[\text{m}^3]$
V_p	= average volume of single particle	$[\text{m}^3]$
W	= weight of d.a.f. coal residue	$[\text{kg}]$
W_p	= average weight of single particle	$[\text{kg}]$
γ	= dimensionless radius of coal particles ($= R/R_0$)	$[-]$
δ	= solubility parameter	$[\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2}]$
ρ_{ap}	= apparent density of coal particles	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ_{re}	= real density of coal particles	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
τ	= reaction time in Fig. 2	$[\text{min}]$
τ_c	= colling time in Fig. 2	$[\text{min}]$
τ_h	= heating time in Fig. 2	$[\text{min}]$
ω	= dimensionless weight of d.a.f. coal residue ($= W/W_0$)	$[-]$
<Subscripts>		
m	= reactive species 1 or 2	
0	= initial value	
1, 2	= reactive species	

Literature cited

- 1) Chiba, T. and Y. Sanada: *Nenryokyokaishi*, **57**, 259 (1978)
- 2) Curtis, C. W., A. R. Tarrer and J. A. Guin: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **18**, 377 (1979)
- 3) Ishii, T., Y. Maekawa and G. Takeya: *Kagaku Kōgaku*, **29**, 988 (1965)
- 4) Krevelen, D. W.: *Fuel*, **44**, 229 (1965)
- 5) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., p. 357, John Wiley & Sons Inc., New York (1972)
- 6) Marquardt, D. W.: *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963)
- 7) Rosin, P. and E. Rammler: *J. Inst. Fuel*, **7**, 29 (1933)
- 8) Sakaki, T., S. Yasuda, Y. Adachi, Y. Inukai, S. Arita and H. Kakiyama: *Reports of the Gov. Ind. Res., Kyushu*, **31**, 2037 (1983)
- 9) Sato, H. and Y. Kamiya: *Nenryokyokaishi*, **56**, 103

- (1977)
10) Yamada, Y., S. Matsumoto and K. Takesue: *Reports of the Gov. Ind. Res., Kyushu*, **24**, 1426 (1980)

- 11) Yoshida, R., K. Ishida, T. Yoshida, S. Ueda, I. Sekiguchi, Y. Nakata, S. Yokoyama, T. Okutani, Y. Jomoto and Y. Yoshida: *Fuel Processing Technol.*, **3**, 1 (1980)

Modeling for Particle Size Change of Coal in Coal Liquefaction with Donor Solvent

Tadashi Shiotsuka, Kaoru Onoe and Yukihisa Muramatsu

Dept. of Applied Chem., Waseda Univ., Tokyo 160

Key Words: Chemical Reaction, Coal Liquefaction, Particle Size, Shrinking Core Model, Solid Reaction, Donor Solvent

Most conventional studies of the kinetics of coal liquefaction have been concerned only with the weight decrease of residue. However, it is important to study the coal particle size change to design the residue separation process. Therefore, liquefaction experiments were carried out with 16/20 mesh Taiheiyo coal, and the changes in residue weight, particles size and density were investigated.

It was demonstrated that the reaction could be divided into three regions on the basis of density change: I. Both apparent and intrinsic densities change considerably, and particles swell rapidly. II Only the apparent density becomes constant and particles shrink slowly. III. Both densities become constant, and particles shrink slowly and steadily.

Regions II and III were analyzed by new models, in which changes in both residue weight and particle size were considered: the double shrinking core model, which is combined with the shrinking core model and the parallel reaction model, was applied to region II, and the shrinking core model was applied to region III. The validity of these models was confirmed.