溶剤抽出水添液化における反応温度が石炭粒径変化に及ぼす影響[†]

城塚 正・尾上 薫・藤井高司

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

石炭液化反応において、固液分離操作の最適条件を決定する際には、残渣粒子の粒径および密度の反応中の挙動に関する情報が不可欠である。そこで、前報⁴⁾において、両者を考慮した速度論的解析を行い、液化反応が三段階の領域を経て進行し、領域Ⅱに対しては、反応性の異なる二成分系のダブル・シュリンキング・コア・モデル（以下DSCモデル）を、また、領域Ⅲに対しては、反応の遅い単一成分のシュリンキング・コア・モデル（以下SCモデル）を、さらに、領域Ⅰに対しては、DSCモデルを反応初期に拡張した修正DSCモデルを、それぞれ適用可能であることを報告した。ここで、これらの領域が成立する範囲は液化反応条件により大きく異なることが予想される。また、操作条件が各領域の滞留時間、コアの反応速度、粒径の増大を伴う領域Ⅰでの反応性に及ぼす影響に関しては不明な点が多い。そこで、本研究では、16/20 meshの太平洋炭を用い、操作因子として反応温度を変化させた場合について、残渣重量、粒径および密度の測定結果を基にⅠ～Ⅲの領域の選定を行うとともに、石炭の仮想初期粒径を算出し、コア・モデルの速度論的因子および反応初期における粒径変化に及ぼす反応温度の影響に対して検討を加えた。

実験装置および方法

実験装置、操作条件（太平洋炭 16/20 mesh, 5×10^{-3} kg, テトラリン 0.15 kg）は、前報⁴⁾と同様である。反応温度は 648 K, 673 K, 698 K とし、反応圧が一定 (10 MPa) となるように水素初圧を各温度毎に設定した。水素初圧範囲は 4.5～5.5 MPa である。昇温速度は反応温度によらず $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で一定とした。ここで、本実験における非当温段階での反応の進行を等温の反応時間 $\Delta t [\text{min}]$ に換算した結果、 Δt は反応温度によらず昇温に要した時間の約 1/4 に相当する 7～9 min と求まった。また、解析に際しては、非等温過程を考慮した補正時間 $t (= \Delta t + \tau) [\text{min}]$ を用いた。

実験結果および考察

液化反応で得られた無次元残渣重量 $\omega [-]$ および粒径 $R [\text{m}]$ の測定値を基に、反応性の低い成分 Coal 1, 高い成分 Coal 2（以下 C_1 , C_2 成分）が SC モデルで整理可能

な範囲の確認を行った。たとえば、 C_1 成分が SC モデルに従って進行するためには、以下の Eqs. (1), (2) を同時に満たす必要がある。

$$-d\tau_1/dt = k_1 \cdot \omega_{10}^{-1/3}/3 \quad (1)$$

$$-d\omega_1^{1/3}/dt = k_1/3 \quad (2)$$

ここで、 C_1 成分が Eq. (1) を満たす領域はⅡまたはⅢであり、Eq. (2) を満たす領域はⅢのみである。これらの領域の選定は、粒径および重量残渣の経時変化から直接確認が可能である。また、DSC モデルは、 C_1 , C_2 成分の両者とも SC モデルを満たす場合であり、その際には C_2 成分に関しても Eqs. (1), (2) の関係が成立する必要がある。

a) C_1 成分の SC モデルの確認 反応温度 648 K, 698 K における t と R_1 , t と $\omega^{1/3}$ の関係を Figs. 1, 2 に示す。Fig. 1 において、648 K では、粒径が一定速度で減少し始める $t = 70 \text{ min}$ が領域ⅠとⅡの境界であることが判明した。一方、698 K では粒径の増大現象が見られず、領域Ⅰは存在しないことが明らかとなった。ここで、 C_1 成分の仮想初期粒径 $R_{10} [\text{m}]$ は直線部分を $t=0$ に外挿することにより求めた。同様に、Fig. 2 において SC モデルが成立する領域は、 t と $\omega^{1/3}$ の直線関係が成立する部分である。この直線の傾きと切片より $k_1 [\text{min}^{-1}]$, $\omega_{10} [-]$ を算出した。これらの算出結果を Table 1 に示す。Eq. (2) より求めた k_1 , ω_{10} を用いて無次元粒径 $\tau_1 (= R_1/R_{10}) [-]$ の経時変化について Eq. (1) の計算値と比較した結果、良好な一致が得られ、 C_1 成分の SC モデルの成立を確認した。ここで、反応後期に認められる直線部分のずれは、重量変化よりも粒径変化に顕著に現れることから、領域Ⅲの適用限界は粒径の経時変化を基に判断した。また、真密度 $\rho_{re} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ の経時変化を測定した結果、単一成分 C_1 の真密度は反応後期において 648 K では一定値を示すのに対して、698 K で増加傾向を示した。これより、反応後期における R_1 の直線からのずれは、温度により原因が異なることが考えられ、698 K については、残渣の凝集が生じたり、高圧水素の存在が不十分になるため、平衡が脱水素側に移行しコークス化²⁾が生じたものと思われる。

b) C_2 成分 SC モデルの確認 重量変化に着目した C_2 成分に対しての SC モデル成立の確認は以下のように

[†] 1986年9月6日受理

^{††} 〒160 新宿区大久保3-4-1

Table 1 Estimated values for Double Shrinking Core model

T [K]	ω_{10}^* [-]	ω_{20}^{**} [-]	$R_{10} \times 10^3$ [m]	$k_1 \times 10^4$ [min ⁻¹]	$k_2 \times 10^2$ [min ⁻¹]	$\rho_{a1} \times 10^3$ [kg·m ⁻³]	ζ [-]	t_{F1} [min]
648	0.76	0.23	0.57	5.08	1.86	0.836	54.6	5390
698	0.60	0.41	0.57	18.8	5.08	0.655	30.7	1350

* based on a) treatment, ** based on b) treatment

Fig. 1 Time course of R_1 change

行った。すなわち、 C_2 成分の無次元残渣重量 ω_2 [-]は、Fig. 2において、実線部分を $t=0$ まで外挿して ω_1 の値を計算し、 $\omega_2 = \omega - \omega_1$ として求めた。こうして得られた ω_2 の値を用いて、 t と $\omega_2^{1/3}$ の関係を示したのがFig. 3である。ここで、領域IIをFig. 1の結果を基に実線部分で表すと、反応温度によらず t と $\omega_2^{1/3}$ の関係は直線で整理可能であった。また、その傾きより k_2 を、切片より ω_{20} を算出した結果もTable 1に示した。

一方、粒径に着目した場合、 C_2 成分は、 C_1 成分の内部に存在しているため R_2 [m]の測定は困難である。そこで、 C_2 成分の粒径変化はみかけ密度の経時変化より算出した。すなわち、 C_1 、 C_2 成分のみかけ密度 ρ_{a1} 、 ρ_{a2} [kg·m⁻³]が領域IIにおいて一定である場合、残渣粒子のみかけ密度 ρ_{ap} [kg·m⁻³]は、Eq. (3)として表される。

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_{a1} R_1^3 + \rho_{a2} R_2^3}{R_1^3} \quad (3)$$

ここで、 ρ_{a2} は実験的に直接測定することは困難であるが、 ρ_{a1} は $R_2=0$ である領域IIIでは、 $\rho_{a1} = \rho_{ap}$ となる。そこで、 $t=0$ における R_2 の仮想初期粒径 R_{20} が R_{10} と一致する場合、 ρ_{a2} は、

$$\rho_{a2} = \rho_{ap0} - \rho_{a1} \quad (4)$$

として求められる。ここで、 ρ_{ap0} [kg·m⁻³]は石炭の初期みかけ密度を示し、982kg·m⁻³である。Eq. (3)を R_2 について解くとEq. (5)が得られる。

$$R_2 = \left\{ \frac{\rho_{ap} - \rho_{a1}}{\rho_{a2}} \right\}^{1/3} \cdot R_1 \quad (5)$$

Fig. 2 Confirmation of SC model applied to C_1 in region III Fig. 3 Confirmation of SC model applied to C_2 in region II

Eq. (5)より ρ_{ap} の経時変化から R_2 を算出した後、無次元粒径 $r_2 (= R_2 / R_{10})$ [-]を求めた。こうして得られた r_2 の経時変化をFig. 4に示した。また、Fig. 3より求めた k_2 、および ω_{20} の値をEq. (1)の C_2 成分の場合に適用し、得られた r_2 の経時変化をFig. 4の一点鎖線で示した。これより、みかけ密度を用いて計算した r_2 の経時変化は一点鎖線と良好な一致を示し、さらに $t=0$ で $r_2=1$ となることから粒径変化の面においても、 C_2 成分のSCモデルでの進行が確認された。

c) 速度定数の評価 速度定数 k_1 、 k_2 に対してア

Fig. 4 Relation between r_2 and t

レニウス型に整理した結果、両者とも直線性を有し、活性化エネルギーは、 $\Delta E_1 = 98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta E_2 = 86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求まった。これより、コア・モデル自体の反応機構は反応温度によらず同一であると考えられる。 ΔE は、従来の溶剤ランピングに基づく重量基準の解析で算出された値¹⁾とほぼ同様な結果が得られた。

d) 反応初期における石炭粒径の経時変化に及ぼす反応温度の影響 a)~c)で得られた結果を基に、各反応温度において実験的に求めた C_1 成分の粒径変化に関し検討を加えた。Fig. 5 は、増大、減少を伴う³⁾ 仮想初期粒径基準の r_1 (実線)、 r_2 (一点鎖線) の無次元反応時間 θ [-] に対する変化を示したものである。ここで、各反応温度における r_1 の反応終了時間 t_{F1} [min] は、Eq. (1) を初期条件 $t=0$ で $r_1=1$ として積分し、 $r_1=0$ とすると Eq. (6) として表される。そこで、Table 1 に示した t_{F1} を用いると θ は、Eq. (7) として表され、 r_1 が直線的に減少する領域 II、III は、反応温度によらず (θ, r) の $(0, 1)$ と $(1, 0)$ を結んだ直線の一部となる。

$$t_{F1} = 3 \omega_{10}^{1/3} / k_1 \quad (6)$$

$$\theta = t / t_{F1} \quad (7)$$

また、Fig. 1 および前報⁴⁾ の結果より、領域 I の 648 K、673 K における r_1 の経時変化は、曲線部分で示される。698 K では領域 I が認められないことから、 r_1 は $\theta = 0$ から直線的に減少する。そこで、反応温度に対する r_1 の経時変化に対する要因を、① 仮想初期粒径 R_{10} と実際の初期粒径 R_{p0} [m] との比較、② 領域 II の開始点および領域 I での r_1 の変化に注目して考察した。

まず、① に関しては、実際の無次元初期粒径 $r_{p0} (= R_{p0} / R_{10})$ [-] と 1 の大小関係より、領域 II、III における石炭の内部構造の情報が得られる。すなわち、 $r_{p0} = 1$ の場合は、領域 II、III で存在する成分に膨潤、収縮現象が認められず、 $r_{p0} < 1$ の場合は、成分の膨潤により内部構造が疎であることが考えられる。ここで、 r_{p0} は、648 K、

Fig. 5 Relation between r and θ

698 K では、Fig. 5 中の A 点から、673 K では、B 点から出発していることから、673 K においては、内部構造が疎であるが、c) の結果を考慮すると、反応が表面積基準で進行するため、速度定数はアレニウス型に整理可能であると考えられる。

次に②を考察する際、 C_1 成分の粒径変化を以下に示す増大と減少の総合的な結果であると考えた。すなわち、増大する要因として、1) 溶剤の石炭粒子内への侵入、一方、減少する要因としては、2) C_2 成分の消失に伴う収縮作用、および、3) C_1 成分の消失が挙げられる。ここで、 r_1 の経時変化に対して r_2 の影響を考慮する必要があるため、領域 II、III の開始点に注目すると、領域 II の開始点は、648 K、673 K、698 K において各々 C、D、A 点であり、反応温度が高いほど θ に対し速く出現する傾向がある。また、 C_2 成分の消失 (領域 III の開始) する点の θ を、Eq. (8) に示すとおり C_2 成分の C_1 成分に対する減少速度の相対比 ζ [-] の逆数として 648 K、673 K、698 K に対して各々求めると E、F、G 点と求まり r_2 の経時変化は $(0, 1)$ と各点とを結んだ一点鎖線の直線として示される。

$$\zeta = k_2 \omega_{20}^{-1/3} / k_1 \omega_{10}^{-1/3} \quad (8)$$

これらの結果より、 $-dr_2/d\theta$ の値は低温ほど大きくなり、 $-dr_2/dt$ の温度依存性と逆の傾向を示す。これより、領域 II は、 C_2 成分は存在しているものの、 C_1 成分が C_2 成分の消失の影響を受けずに、 r_1 が直線的に減少する範囲として表される。領域 II の範囲を Fig. 5 の上方に示したが、648 K では C、D、673 K が D、F、698 K においては A、G 間となることから、高温ほど領域 II の経過時間の θ に対する割合が大きくなる。これを ζ の温度依存性から判断す

ると、Table 1の結果より、速度定数の活性化エネルギーを比較した場合、 C_1 成分が C_2 成分に比べ大きいこと、さらに反応温度が低いほど ω_{10} が ω_{20} に比べ大きいことから $(\omega_{20}/\omega_{10})^{-1/3}$ が増加するため、結果として ζ は大きくなり、領域Ⅲの開始点は $\theta = 0$ に近づくことがわかる。これより、 r_1 と r_2 の減少速度の差が反応初期において低温ほど大きくなり、648Kの領域Ⅰの極端な粒径減少は、3)よりも2)の影響が顕著に現れた結果と考えられる。一方、698Kの粒径変化は、1)の増大要因に比べ C_1 成分の減少に関与する3)の影響を大きく受けるため粒径の増大がみかけ上測定されないものと思われる。さらに、648Kと673Kについて領域Ⅱの開始する点での r_2 の大小関係を比較すると、 C_2 成分の体積比で考えた場合、 $r_d^3 > r_c^3$ (r_c , r_d は、648Kの◎点、673Kの㊦点における r_2 の値を示す。)であることから、673Kの場合は648Kに比べて2)の影響が小さいと考えられる。ここで、673Kでの①と②の関連性に基づく、内部構造が疎となる理由は、2)の影響が小さいため1)の粒径増大が生じたままの状態、領域Ⅱ、Ⅲ以降の反応が進行した結果と考えられる。したがって、粒径の経時変化に対する反応温度の影響としては、実際の無次元初期粒径 r_{p0} 、領域Ⅱの開始点、 C_2 成分の C_1 成分に対する減少速度の相対比 ζ の三つの要素を考慮すれば、領域Ⅰの過渡現象、および領域Ⅱ、Ⅲの粒径の減少が評価可能なものになると考えられる。

Nomenclature

ΔE = activation energy	[kJ·mol ⁻¹]
k = rate constant	[min ⁻¹]
R = average radius of coal particles	[m]
R_{10} = assumed initial radius of coal particles	[m]
R_{p0} = real initial average radius of coal	

particles	[m]
T = reaction temperature	[K]
t = reaction time	[min][h]
t_F = apparent reaction time of each component based on assumed initial radius	[min]
Δt = calculated reaction time in nonisothermal conditions	[min]
r = dimensionless radius of coal particles (= R/R_{10})	[-]
r_{p0} = dimensionless radius of R_{p0} (= R_{p0}/R_{10})	[-]
$\zeta = k_2 \omega_{20}^{-1/3} / k_1 \omega_{10}^{-1/3}$	[-]
θ = dimensionless reaction time (= t/t_{F1})	[-]
ρ_a = apparent density of reactive species	[kg·m ⁻³]
ρ_{ap} = apparent density of coal particles	[kg·m ⁻³]
ρ_{re} = real density of coal particles	[kg·m ⁻³]
τ = reaction time in isothermal conditions	[min]
ω = dimensionless weight of d.a.f. coal residue	[-]

<Subscripts>

- 0 = initial
1, 2 = reactive species

Literature cited

- 1) Ishii, T., Y. Maekawa and G. Takeya : *Kagaku Kōgaku*, **29**, 988 (1965)
- 2) Itoh, H. and K. Ouchi : *Nenryo Kyokai-shi*, **58**, 158 (1979)
- 3) Richard, C. N. : *Fuel*, **55**, 237 (1976)
- 4) Shiotsuka, T., K. Onoe and Y. Muramatsu : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 569 (1986)

Effect of Temperature on Particle Size Change of Coal in Coal Liquefaction with Donor Solvent

Tadashi Shiotsuka, Kaoru Onoe and Takashi Fujii

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

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

In the previous paper, it was demonstrated that the reaction could be divided into three regions, and the modified double shrinking core model, the double shrinking core model and the shrinking core model were applied to regions I, II and III respectively. However, the influence of different conditions on coal particle size change is not fully understood.

In the present paper, the influence of reaction temperature on changes in residue weight, particle size and density was examined, using Taiheiyo coal screened to 16/20 mesh as the starting materials. It was found that the effect of reaction temperature on coal particle change is very great in region I. Moreover, by assuming initial particle size using the double shrinking core model, the relation between reaction temperature and particle size change was clarified.

単一石炭チャー粒子の燃焼に伴うChar NOの生成[†]

二宮善彦*・横井公二**・新井紀男・架谷昌信

名古屋大学工学部 化学工学科^{††}

石炭の燃焼過程において石炭中のN分に起因するFuel NO_xは、揮発分の気相燃焼に基づくVolatile NO_xとチャーの燃焼によって生成するChar NO_xとに分けられ、気相還元反応、チャーによる還元反応などを含め、非常に複雑な反応経路を経るため^{2,5,6,7)}、いまだ不明な点が多い。

このうちChar NO_xの生成に関しては、Beérら²⁾、古沢ら³⁾、Songら⁸⁾などによる流動層炉や気流層炉を用いた燃焼場での研究があり、Char NO_x転化率に及ぼす空気比などの影響が詳細に検討されている。一方、チャー燃焼に際してのChar NO_x転化率を決定する因子が反応工学的解析から調べられており、Fuel NO_xの生成反応機構¹⁾とともに粒径や細孔構造の影響^{4,9)}が検討されている。しかし気相およびチャーによるNO_x還元反応などがChar NO_xの生成過程に極めて複雑な影響を与えるため、従来、単一チャー粒子からの純粋なChar NO_x生成挙動を実験的に検討された例はほとんど見あたらない。

したがって、本研究ではチャー1個粒子の燃焼に伴うChar NO_x生成に関する基本的因子を実験的に明らかにすることを目的とし、燃焼温度より高い温度で乾留したチャーを用い上述の揮発分の影響、ならびに巨視的な流体混合等の影響を取り除いた条件における燃焼実験を行い、炭種によるNO_x生成特性の相違等について検討を加えた。

1. 実験試料

本実験で使用した石炭は中国産大西炭(無煙炭)、太平洋炭(非粘結炭)で、比較のため余剰活性汚泥を加え

た。これらの試料を電気加熱炉により、無酸素雰囲気下で、1273, 1373および1473K, 30分間乾留後、チャーを平均粒径で65, 115, 180, 460および1125 μmに粉碎、篩分けた。原炭の燃料比ならびに各温度で乾留したチャーの元素分析結果をTable 1に示すが、粒径による分析値の偏りはほとんど認められなかった。

本実験では、多品種の石炭というよりむしろ燃料比が大きく異なる石炭という点に主眼を置き実験試料を選び、上記3種類の試料の燃料比は表に示すように0.1, 1.1, 4.2と大きく異なっている。しかし、N分含有率はいずれのチャーも大差なく、同一乾留温度ではほぼ同程度の値となっている。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。主反応部は全長1500 mm、外管(ステンレス製)内径60 mmφ、内管(石英製)内径41 mmφの2重管からなっており、内管底部には石英製焼結板が取り付けられている。石英製反応管および焼結板がNO_x生成・分解に対して触媒効果を示さないことは予備実験の段階で確認されている。この2重管型反応管はSiC発熱体を10本設置した耐火・耐熱レンガ製電気炉の中心部に位置し、焼結板直上温度を実験中一定に保つようにした。

実験は試料チャー0.02~5gを焼結板上に充填し、Thermal NO_xの生成を防ぐため、Arガス(2000 Ncm³/min)雰囲気下で所定の燃焼温度まで昇温後、全ガス量一定で酸素濃度5%になるようにArガスの一部をステップ状にO₂ガスに切り換え実験を開始した。燃焼反応に伴う発熱のため、チャー粒子温度は初期設定値より高くなっていると考えられるが、実験に用いた試料量は主に0.04 g以下で、チャー粒子が焼結板上に一層(δ ≤ 0.08; 後述)にも満たない状態になっている。このため、燃焼中の粒

[†] 1986年7月4日受理; 化学工学協会第17回秋季大会(仙台, 1983年9月)にて一部発表

^{††} 〒464 名古屋市千種区不老町

* 東京農工大学

** 日本碍子 ㈱