

石炭の直接液化

Direct Liquefaction of Coal

真 田 雄 三*

Yuzo Sanada

1 はじめに

エネルギーの安定供給は国の安全保障のうえからも絶対にかかせないところであり、かつ広くはエネルギーの不足は人間の生存にかかわるところの世界共通の重要な問題である。エネルギーの王座にある石油の供給が量的な面から、あるいは政治的な面からも不安定であり、とくにわが国では石炭、石油、水力、原子力などの一次エネルギーの海外依存度がきわめて高く、1980年度の例では実に88%であり、これは主要先進国の中でもずばぬけて大きい値であるところに根の深い問題がある。日本にとって当面やらなければならないことは、石油の輸入を抑制し、省エネルギーを徹底し、あわせて石油に替わるエネルギーを開発することである。

石油代替エネルギー源として核融合をはじめとする太陽、地熱、風力、潮力など非枯渇型の新エネルギーがある。これらのエネルギーを開発することは望ましいことではあるが、完全にわれわれの手中におさめ、かつエネルギーの主要な地位を占めるには、まだ多くの時間を要することといわざるをえない。2000年におけるエネルギー体系の想定によれば太陽、風力エネルギー、燃料ならびに農産廃物などの所得エネルギーの寄与率は15%、化石燃料ならびに原子燃料が80%寄与とされている¹⁾。

2 石炭液化の必要性

現在われわれの住んでいるのは石油文明の社会である。この消費構造を大きく変えずにガソリン、ジェット油、航空機燃料、灯油、船用燃料などの移動原動機へ用いる代替燃料としては石炭液化油が当面もっとも有望である。原子力、太陽エネルギーからは電力をうることができるが、上記のような炭化水素系燃料にはならない。現在エネルギーの最終需要に対する電力

の割合はたかだか30%程度であり、残りの大半は化石燃料の直接的寄与である。そこで石炭資源が再評価されてきた訳である。石炭の可採埋蔵量が石油や他の化石燃料資源に比べて圧倒的に多いこと、そして石炭資源が地球上に広く分布し、石油のように一部地域に偏在して、政治的武器となるおそれが少ない利点がある。さらに石油時代を迎えるまで石炭はエネルギーの大宗の地位を占めていた。現在も石炭を燃料として、また高炉方式の製鉄に鉄鉱石とともに石炭コークスを大量に使用している。石炭をガス化して水素やアンモニアなどの化学原料として用いたり、第2次世界大戦中「ガソリンは血の一滴」と呼ばれた時代に、ドイツをはじめ日本でも石炭を液化して人造石油がつくられていたことなど石炭には多くの実績がある。したがって石油の利用技術は復興の技術といえることができるし、詰めのある基であるといえよう。しかし日本のような高密度社会では、黒煙をもくもくあげるような燃焼は環境保全上からも許されない。また固体という取り扱い不便な形態のままでは現代社会にはマッチしない。将来は石炭液化石油は芳香族系の化学工業原料としてもきわめて有望であることも液化の意義の一つである。

3 石炭液化法の分類とその特徴

(a) 直接液化 (Bergius 法)

石炭を高圧、高温下で水素と反応させ1段で液状に転換する方法。本法の反応条件は400~500℃、100~300気圧のもとで反応時間は数分~数10分程度である。反応は一段でよいが高温、高圧を必要とする。末反応残さ、灰分、触媒など固形分の分離に有利なナフサ、軽質油がえられる。第2次世界大戦時にドイツ、日本で実規模の生産、技術開発がなされた。

(b) 溶剤処理液化

石炭を適当な有機溶媒で抽出し、無灰の抽出物をうる抽出液化方法。本法の反応条件は400~450℃、20~

*北海道大学工学部石炭系資源実験施設施設長教授
〒060 札幌市北区北13条西8丁目

線の外側にある、石炭液化油が石油と競争し、その技術が安全で確立されたものになるには多くの開発要素が残されている。高圧技術の歴史的発展経緯をみても、水素と窒素からアンモニアの合成(原料も製品もガス)、一酸化炭素と水素からメタノールの合成(原料はガス、製品は液体)、エチレンの重合によるポリエチレンの合成(原料はガス、製品は固体)というように製品は気体から液体、さらに固体となっているが出発原料はいずれも気体である。反応状態ではいずれも流体である。

石炭の液化は出発原料が固体であり、反応生成物は目的物である液体のほかに、反応残さである灰分や未反応チャー(いずれも固体)である。高圧系に固体を送入したり、高圧系の容器から固体反応残さを抜き取りねばならない。したがって石炭スラリーを高圧系に送入するためのプランジャーポンプ、逆流防止弁などの摩耗など解決すべき材料上の問題や機構的な問題は山積みしている。

SRC-IIプロセスにおいて6000 t/Dの容量の反応塔は自重1600tonとなるといわれている。高圧水素の環境にさらされる石炭液化と反応条件がよく似たものに重油の直接水素化脱硫プロセスがあるが、この反応塔1本の自重800tonといわれている。反応塔を構成する金属の材料の自重で組織が破壊されるのがおよそ3000tonといわれるから石炭の液化の反応塔は、かなり極限状態に近づいているといえよう。このようになる理由について以下に述べる。石炭の直接液化は過去に多くの実績があるので、1910~1978年の間における数多くの報告にもとづいて60以上の石炭直接液化プロセスを詳細に見てみると、まず大半のプロセスは反応塔での滞在時間は30分~1時間程度となっている。反応温度を高くして反応時間を短くしようとしてもガスの生成量が増えるのみである。反応温度を450℃以上にすると、液化反応の逆反応であるコークス化が起こり、生成したコークスが反応塔やその周辺の配管部分、弁などに沈積する。これは操業の安定性を妨害し、ひいては爆発などの事故に結びつく。したがって反応塔を大きくして処理量をかせがざるをえないのである。またこれらを解決するには反応速度を早める触媒を新しく開発し、できるだけ低温で反応を行わせることである。

現状の液化反応速度では重油の水素化脱硫プロセスの反応塔に比してはるかに大容量の反応塔を用意しないと同程度の原料を処理することはできない。反応塔を大きくして、いまおよそ300m³程度の内容積の反応器を考えてみよう。内径3.4mとすると33mも高い

塔となる。高温高圧で水素ふん囲気下の条件では、従来反応器に使用する材料は2¼ Cr-1Mo系の鋼材がもっとも実績が多いが、反応温度430℃、300気圧に耐えるには350mm以上の肉厚を必要とし、これが480℃、300気圧になると490mm以上の肉厚となる。このようになるともはや現在の製造技術を超えるものであるといわれる。そこでこのような問題点を解決するために現在技術開発中の液化プロセスは、図-2に示すように戦前のプロセスに比して低温、とくに低圧に反応条件が設定されている。

抽出液化法(EDS法)では石炭の溶解槽と溶媒の水素添加による再生塔の2段の反応を行わせるので、直接液化に比してそれだけ不利である。しかしより低圧で反応を進めうる利点があり、材料が現状のままとすれば大型装置建設の目標にもっとも早く到達する可能性がある。

これまでに石炭液化技術の現状を概括し、その問題点を抽出したのは以下に述べる大学の研究の位置づけを明確にするためである。

5 大学における石炭直接液化に関する研究

米国では現在技術開発中の液化プロセスは基礎研究の上に立ったものでないことが強く反省され、大学における基礎研究をいっそう重視すべきであると建議され、エネルギー省に大学契約部門が設けられ現在総計56件約2000万ドルの石炭関係の研究資金がふりむけられ、そのうち50件は液化関連研究である。

一方わが国については、大学におけるエネルギー研究の推進方策について学術審議会は昭和55年1月にその討議結果と文部大臣に答申している。この中に石炭液化研究の重要性が強調されており、国立大学関係の

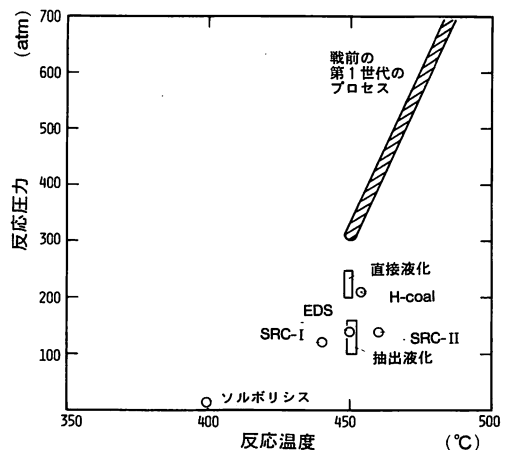


図-2 直接液化プロセスの反応温度—圧力の関係

施設が拡充整備されつつあり、また昭和56年度よりエネルギー特別研究が発足した。

エネルギー特別研究には化学エネルギー、太陽エネルギー、生物エネルギーなど10項目がとりあげられているが、石炭（タールサンド、オイルシェールなど重質炭素資源も含む）の液化、ガス化の研究も採択されている²⁾。特別研究が発足する以前に、昭和53年度から3ヶ年『特定研究エネルギーの有効利用に関する工学的研究』が計画実施された。その中の石炭の直接液化の研究テーマは表1に示すとおりであった。昭和56年度より特別研究として新しく発足した石炭の液化研究と計画研究と公募研究から構成されている。

計画研究班は下記のメンバーから構成されている³⁾。

研究分担者	所属機関・部局	研究テーマ
(1) 真田雄三	北大・工・石炭	石炭液化反応と液化系資源実験施設物の構造解析
(2) 大内公耳	北大・工・応化	石炭液化反応特性
(3) 田部浩三	北大・理・化学	石炭液化触媒の開発
(4) 持田 勲	九大・生研	石炭液化および一次液化油の軽質化精製
(5) 塚島 寛	富山大・工・工化	アルキル化による石炭の可溶性
(6) 加部利明	東農工大・工・化工	石炭液化油および重質油の水素化脱硫脱窒素反応
(7) 野村正勝	阪大・工・応化	石炭からクリーンな燃料油をうる溶融塩

表1 炭素系資源の高度利用に関する研究（特定研究）のなかの石炭の直接液化

石炭の液体化 (石炭液化反応と液化油の組成分析)	真田雄三, 横山 晋, 千葉忠俊, 守富 寛 (北大工)
石炭の液体化 (急速加熱高圧 DTA および小型連続液化装置の開発とアルコール・アルカリによる石炭の可溶性)	武谷 愿, 大内公耳 伊藤博徳, 牧野和夫, 真壁正孝, 加藤 隆 (函館高専, 北大工)
石炭の液体化 (石炭液化触媒の開発)	田部浩三, 服部 英, 山口 力, 飯塚時男 (北大理)
石炭及び重質油のクリーン燃料化	竹下健次郎, 持田 勲 (九大生研)
石炭の液体化およびクリーン化に関する研究 (石炭のアルカリ分解)	浅原照三, 木藤武利, 大田弘毅 (九工大)
石炭水素化分解油の構造決定およびクリーン化	長 哲郎 (東北大薬)
アルキル化による石炭の溶解	塚島 寛, 加藤 勉 (富山大工)
石炭からクリーンな燃料油を得る新技術の開発研究	吉川彰一 (阪大工)
石炭水素化分解油のクリーン燃料化に関する研究	竹内隆男, 高橋洋志 (室工大)

触媒の開発

- (8) 天野 果 東北大・工・応 縮合多環芳香族化合物と水素原子との反応

計画研究の目的は石炭ならびに種々の重質油からクリーンな液体燃料を製造するために必要な次の基礎的研究を行うことである。(a)石炭液化反応および石炭モデル物質として多環芳香族化合物の水素との反応に関する反応機構、速度に関する体系的な研究を行う。(b)出発原料石炭の組織構造と液化反応特性との関係を明らかにする。(c)石炭の液化反応のための鉄系酸化物触媒の設計、開発を行う。(d)石炭、重質油の水素化分解反応における水素消費量の少ない新規溶融塩触媒を開発する。(e)石炭液化油、重質油中の硫黄、窒素を除去し、クリーンな液体燃料油をうる方法を探索する。(f)水素を用いない石炭の可溶性反応を探索する。

本年度の研究実施計画は次の諸点である。(a)国内外の石炭について液化反応過程を追跡し、生成油の評価を行う。(b)水素化分解反応触媒として種々の鉄系触媒ならびに $ZnCl_2$, $SnCl_2$ と KCl の複合溶融塩触媒を設計、開発する。(c)石炭の還元アルキル化およびその二次水素添加反応の検討する。(d)種々の水素供与性溶媒を用いて石炭のソルボリシス液化を検討する。(e)石炭一次液化油、重質油中の脱窒素水素化分解反応を検討する。これらにより石炭直接液化反応の化学的、工学的体系化を確立していく。

以上の計画研究には共通の石炭試料を用いる。このことにより石炭および液化反応の多様性がより深く理解されよう。さらに公募研究により参加されたメンバーは下記のとおりである³⁾。

研究分担者	所属機関	研究テーマ
(9) 長 哲郎	東北大・薬	石炭液化油の化学構造と環境化学的有害成分に関する研究
(10) 荻野 義定	東北大・工	液体金属および液体合金触媒を使用する石炭の液化反応。
(11) 齊藤正三郎	東北大・工	超臨界ガスによる重質炭化水素の気体抽出に関する研究
(12) 高橋 浩	東大・生技研	水素分解用ゼオライト触媒開発の基礎研究
(13) 谷口 宏	九大・工	石炭液化油および石油重質油の分離分析に関する研究
(14) 小郷 良明	阪市大・工	石炭抽出液化法の基礎研究として的高温高压下における加溶媒分解反応の研究
(15) 本田 英昌	東理大・理	水素供与体溶媒を用いたかさ炭のソルポリシス液化と効率的固液分離に関する研究

以上の計画研究および公募研究のうち(3), (7), (10), (12)は液化反応解媒に関する研究であり、本特集号液化触媒の項にて紹介されるので、本稿では割愛する。

前記の(1)~(15)までの分担課題の研究目標を大きく分類するとつぎのようになる。

- I 高压系の反応操作を低压もしくは常圧下で進行する新しい液化反応の探索に目標をおいているもの。……………(1), (2), (4), (5), (14), (15)
- II 固・液分離法に関するもの……………(11), (15)
- III 液化油の組成、構造、有害成分および組成成分の分離分析法に関するもの……………(1), (2), (9), (13)
- IV 黒色粘稠な液化油の精製(アップグレーディング)してきれいな燃料油の製造に関するもの……………

(4), (6), (8)

V 原料石炭の液化特性評価に関するもの、液化しやすい石炭の選択基準を定める。液化反応性の向上させるための処方せんを書く指針にもなる。さらに反応速度や関連する反応特性、スラリーや液化油の物性定数、流体力学的パラメーターの測定は反応装置設計、運転法に関する基礎となるものである。……………(1), (2), (11)

固体である石炭を液状に転換するプロセスを組み立てるには図-3に示す単位工程を組み合わせればよい。現在知られているすべてのプロセスは図-3の単位工程の組み合わせの仕方におのおのの特徴があるということもできる。

このうちでとくに技術的に問題となるのは固体が共存する系の単位工程をいかに信頼性の高いものにするかという点であり、そのためには図-2にみられるように反応条件の緩和、とくに反応圧力を低下させることである。液化して得られる黒色粘稠な液体(半固体)中にコロイド状に分散している灰分または未反応残さを分離することは非常に困難である。特別研究の中で行われる研究目標は上記の問題点の解決につながるものであり、一方従来の方式にとらわれない独創的な方法、プロセスに、困難な単位工程を抜本的に解決することにつながるものと期待される。このような観点に立って前記の研究分野のなかから2~3のトピックスを以下に紹介する。

図-4は現在開発中の液化プロセスのエネルギー転換効率(エネルギー収率)の概略である⁴⁾。図からも明らかなおり効率は直接液化法の中でも最高SRC-Iプロセスであり70%程度である。現在進行中の諸プロセスの効率は戦前のIG法に比べて効率は大幅に向上しているとはいえ、液化に際して30~40%のエネルギーを損失することは非常にもったいないことである。

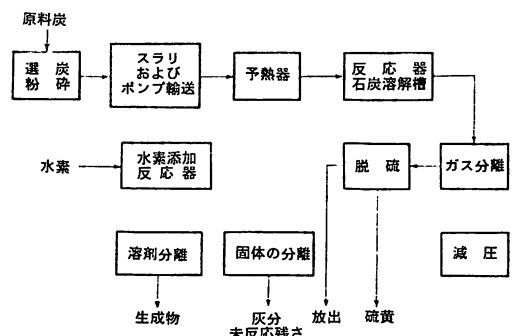


図-3 石炭液化の単位工程

持田らは石炭を常圧下で液化することを研究している⁵⁾。オーストラリヤかつ炭と水素供与能を有する特殊なピッチとを常圧下で反応させると、図-5に示すように420℃ではほぼ全量がキノリン可溶(プリアスファルテン)に転化し、そのうち大半はベンゼン可溶(アスファルテン)にまで軽質化している。このような水素供与能を有する媒体油が大量にえられるならばエネルギー収率は向上し、液化技術は格段に進展するものと

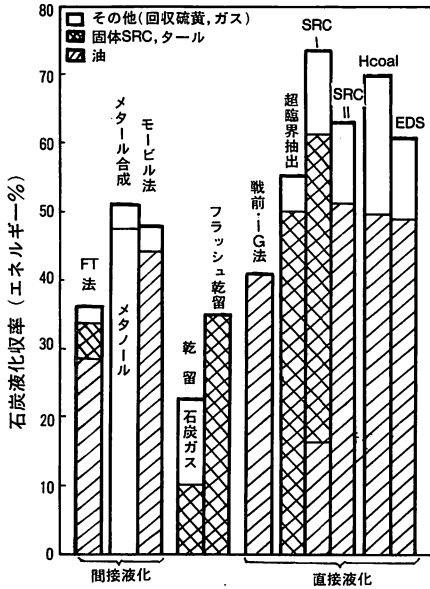


図-4 各種の石炭液化法のエネルギー収率

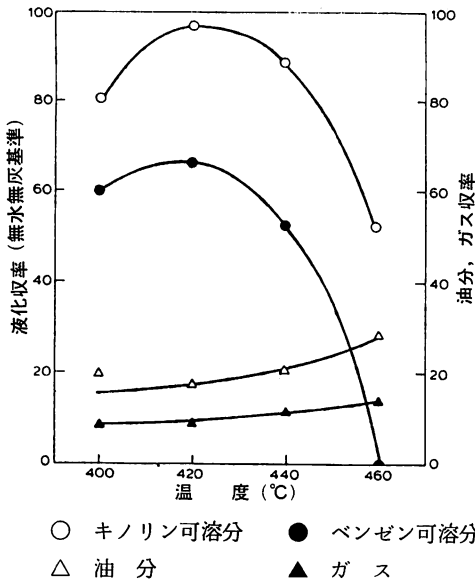


図-5 石炭液化収率(転換率), 油分およびガス収率と反応温度との関係(反応時間1 hr)

と期待される。

石炭の性状はきわめて多様であり、産地は当然のこと炭層によって異なっている。液化用に向けられる原料石炭はすべての石炭が適性ではなく特定の範囲の石炭である。柴岡は液化に適性なオーストラリヤ石炭について図-6に示す範囲を提案した⁶⁾。図から石炭化度のみならず、そのうちのビトリニット含有量が70%以上のものが適していることになる。液化特性は石炭中の移動可能な水素(transferable hydrogen)H*と密接な関連があり、このH*を直接定量的に表示されるようになった。表2は代表的な石炭のH*を例示した⁷⁾。H*は液化特性のみならずコークス化特性とも密接に関連する。

気体は液体に比べて密度が低く、溶解能はほとんどない。しかし超臨界状態近傍では密度も大きくきわめて大きな溶解能を有するので、超臨界状態で石炭液

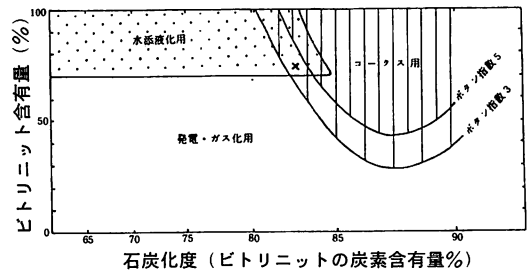


図-6 ビトリニット含有量-石炭化度と主要な用途領域

表2 石炭液化初期過程における水素移行量

石炭	C% (無水無灰基準)	H% (無水無灰基準)	移動可能な水素量 (相対値)
太平洋	77.0	6.0	0.018
赤平	83.0	6.1	0.026
Mulga	88.0	5.6	0.032
開らん	88.3	5.6	0.122
Coal Cliff	89.3	5.0	0.073
Balmer	89.5	5.5	0.052

表3 溶媒の臨界データ

物質	臨界温度 K	臨界圧力 atm	臨界密度 (g/cm ³)
水	647	218.3	0.315
アンモニア	405	111.4	0.235
二酸化炭素	304	72.8	0.468
メタン	191	48.2	0.162
プロパン	370	41.8	0.217
ベンゼン	562	48.3	0.302
トルエン	592	40.6	0.292
メタノール	512	79.8	0.272
テトラヒドロフラン	540	51.2	0.322
ピリジン	620	55.6	0.312

化物（もしくは石炭そのもの）を抽出し、固体残さ、灰分と分離するプロセスが非常に有望である。表3は数種の溶媒の臨界データを示した。抽出操作後臨界状態を解放することにより抽出物と溶媒とは容易に分別する。斉藤らの研究は臨界状態の抽出の可視装置を製作して現象を観察すること、また状態方程式を作成することであり、研究の発展が期待される⁸⁾。この方面は英、米両国でも行われているが、最近中国においても重点研究分野としてとりあげられている。加部らの一次液化油からの水素化脱硫、脱窒素反応に関する研究も期待される所であるが紙数の関係で割愛する⁹⁾。

6 おわりに

石炭液化技術上解決がせまられている諸点を抽出し、これと関連づけて特別研究で行われる研究の概要とそのなかから2～3のトピックスを紹介した。石炭液化

は緊急に開発をせまられ、エネルギー問題を解決する有力な方法であるので、今後ますます強力な研究体制が敷かれることが望まれる。

参考文献

- 1) 高垣節夫, エネルギー・資源, 2 (1981) 307
- 2) 水科篤郎, 化学と工業, 34 (1981), 576
- 3) エネルギー特別研究 (エネルギー) 昭和56年度研究計画概要 (昭和56年7月)
- 4) 佐野 寛, エネルギー・資源, 2 (1981) 317
- 5) I, Mochida, Y, Moriguchi Y, korai, H, Fujitsu, K, Takeshita, Fuel, 60 (1981) 746
- 6) 柴岡道夫, 石炭資源開発・液化技術総合資料集, サンエンスフォーラム, (1981), p237 東京
- 7) T, Yokono, K, Miyazawa, T, Obara, Y, Sanada, H, Marsh 15th Biennial Conf, on Carbon, Extended Abstract (1981), p134
- 8) エネルギーの有効利用に関する工学的研究昭和55年度研究成果報告書 (昭和56年1月), p266
- 9) 同 上 p254

投稿について

編集実行委員会では、下記のような種類の原稿の投稿を歓迎いたします。学問的、技術的知見、経験などで公開できるものは、出来るだけ多く「エネルギー・資源」誌上にご発表いただき、会員の相互啓発、ひいては我が国の産業界、学界等の発展に寄与していただきたい所存です。

(原稿の種類)

種 類	内 容	1件につき 基準頁数
論 説	提案, 意見, 批判, 時評	4 P
展 望	現状と将来の見通し	6 P
解 説	研究・技術の総合解説, レビュー	6 P
講 義		5 P
技 術 報 告	実際のな試験・調査の報告	5 P
技術・行政情報	価値ある技術・行政情報を簡潔に解説し, コメントを付す	1 P
書 評		1 P
会 員 の 声	会員の自由な声, 随論, 随筆など	1 P
グループ紹介	特別会員会社, 研究団体, 大学等の紹介	1 P

- (注 意 事 項)
1. 原稿の採否分類等については、編集実行委員会で決定いたします。
 2. 抜刷は原則として30部に限り進呈いたします。(刷上り)4頁以上のもの)
 3. 投稿にあたっては、本会「執筆要項」をご参照の上、所定の原稿用紙(送付)をご使用下さい。
 4. 著作権は本会に帰属します。

編集実行委員長 佐藤 俊
(京都大学工学部教授)