

## 特集

## 大型プロジェクト(2)

褐炭液化……新技術と50<sup>t</sup>/日パイロットプラント

## Liquefaction of Brown Coal……New Process and Pilot Plant

中子敬夫\*

Yukio Nakako

## 1. はじめに

石炭資源は全世界で約11兆トン程度と推定され、その約20%が褐炭であり、この褐炭は低品位であることからあまり利用されていないが、戦前、ドイツにおいて液化された実績があり、直接液化用の原料として極めて有望である。わが国においては、サンシャイン計画のもとに、二つの石炭液化プロジェクトがパイロットプラントの段階にあり、その一つは豪州ビクトリア州の褐炭資源を対象とした液化プロセスの開発である。以下にこの褐炭液化プロジェクトについて述べる。

## 2. 豪州ビクトリア州の褐炭資源

図-1に示したごとく、ビクトリア州は豪州の東南部に位置し、この州の南端部で、メルボルン市の東約100マイルの地域に世界有数の褐炭田が存在する。この褐炭田の褐炭はラトローブ・バレー地区を中心に賦存し、ビクトリア州全褐炭資源の推定埋蔵量である2020億トンの80%に相当する約1600億トンが埋蔵され、そのうちの約450億トンが経済的に採炭可能である。この褐炭資源は、現在開発中の液化プロセスで生褐炭1トンから1バレルの液化油が生産されることから、1600億バレルの石油資源に相当し、その規模は世界最大の石油資源量を誇るサウジアラビアの確認埋蔵量に匹敵する膨大なものである。

この褐炭は約60%の水分を含むため輸送が困難であることから、産炭地での発電に限られ利用されている。このラトローブ地区では、現在5つの発電所が稼働しており、その発電能力は580万キロワットに達し、年間4000万トン程度の褐炭が消費されているが、将来、さらに大きな用途として液化が期待されている。現在、ヤルーン、モウエル、ロイヤングの3つの炭田から採炭されており、それぞれの褐炭の炭質についてその一

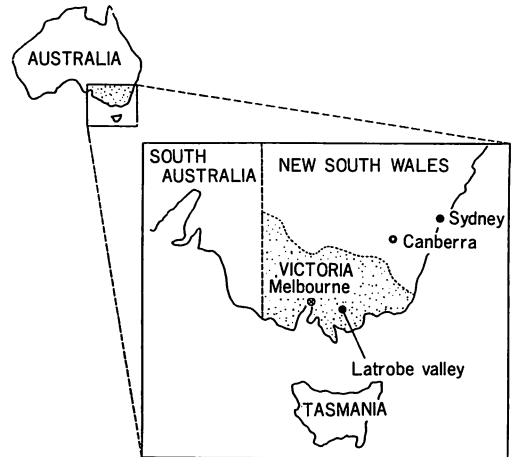


図-1 豪州・ビクトリア州の褐炭(ラトローブバレー)の所在地

表1 ビクトリア州の褐炭の炭質

褐炭炭田	Y	M	L
水分 wt%	66.1	60.3	62.8
灰分 d.b. wt	1.1	3.4	1.4
揮発分 d.b. wt%	51.2	47.9	51.5
固定炭素 d.b. wt%	47.7	48.7	47.1
元素分析 maf wt%			
C	68.0	70.5	69.4
H	4.9	5.0	5.0
O	26.6	23.8	24.8

例を表1に示した。この表に示した通り、このビクトリア州の褐炭は水分を60~65%、酸素を23~27%と多量に含む石炭化度の低い低品位の石炭である。参考として表2・3に直接液化用にテスト又は使用された褐炭の炭質と灰分の組成を示した。Leuna および Wesseling の褐炭は第二次大戦時にドイツで工業的に液化され、North Dakota および Big Brown の褐炭は液化の研究がなされたものである。これらの石炭に比べてビクトリア州の褐炭は低石炭化度炭であり、水分と酸素を多く含むが、灰分、カルシウム、マグネシウムおよび窒

\* 日本褐炭液化技術開発部長

〒103 東京都中央区八重州1-5-20 石塚八重州ビル

表2 代表的な褐炭、瀝青炭の分析値例

Analysis	Coal	Leuna Central German	Wesseling Rhine German	Morwell Victoria Australia	North Dakota U.S.A.	Big Brown Texas U.S.A.	Illinois #6 (Monterey #1) U.S.A.
		(Brown Coal)	(Brown Coal)	(Brown Coal)	(Brown Coal)	(Lignite)	(ituminous)
Proximate analysis: (wt%)							
Moisture: as-received basis		54.3	59.0	63.0	29.2	33.0	13.0
Volatile matter: dry basis		57.9	53.5	51.6	42.8	44.5	41.8
Ash: dry basis		12.8-13.3	5.9-6.0	2.3	15.2	16.8	10.3
Ultimate analysis: (wt%)							
C maf basis		71.9	67.8-68.7	68.5	71.7	74.5	78.2
H		5.7	5.0-5.1	4.8	4.9	5.8	5.7
O		17.9	24.9-25.3	26.0	19.6	17.4	11.8
N		1.0	1.1-1.3	0.46	0.8	1.3	1.3
S		5.9	0.4-0.8	0.23	3.0	1.0	3.0
H/C (atomic)		0.95	0.89	0.84	0.82	0.93	0.87
O/C (atomic)		0.19	0.28	0.28	0.21	0.17	0.10

表3 代表的な褐炭の灰分の分析例

Ash	Leuna Central German	Wesseling Rhine German	Morwell Victoria Australia	North Dakota U.S.A.
SiO <sub>2</sub> (wt% on dry coal)	2.26	0.44	1.05	4.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	1.19	0.37	2.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.66	0.34	0.13	2.13
CaO	4.34	2.85	1.39	2.20
MgO	0.42	0.36	0.55	0.59
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	0.91
K <sub>2</sub> O	—	—	0.01	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.09	0.11	0.84
SO <sub>3</sub>	4.46	0.56	1.20	2.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.01	—	0.09
Cl	—	0.20	0.10	—
Ash total	14.15	6.04	4.91	16.08

素のいずれの含有量も大幅に少なく、炭質面からみて世界で液化用に最も適した褐炭資源の一つであると言える。図-2にビクトリア褐炭の相対採炭コストと可採埋蔵量の関係を示した。この図が示すごとく、比較的低コストで約350億トンが、多少のコストアップを認めた場合は約450億トンの採炭が可能である。将来、この地域に10万バレル/日の石炭液化工場を建設した場合、年間約3000万トンの褐炭を消費し、プラントの寿命を30年と仮定すれば、約10億トンの褐炭資源を必要とする。この液化工場の必要褐炭資源量と比べたとき、前述の経済的採埋蔵量が感嘆に値する膨大なものであることがよく理解できる。

### 3. 褐炭液化プロジェクト

このラトロープ・バレー地域は温暖な気候で、ビクトリア州の電力供給基地として発展し、インフラスト

ラクチャーも整備されており、そのうえ、海岸線にも比較的近いことから大規模液化工場の建設条件にも恵まれている。このように環境にも恵まれた褐炭資源を有効に利用するため、ビクトリア州政府はビクトリア褐炭評議会（現在、ビクトリア石炭公社に拡充・改組）を設置し、将来の褐炭の利用開発に取り組んできた。

この開発計画に対し、日本褐炭液化協会の前身であるKOMINICグループ（神戸製鋼、三菱化成、日商岩井）が褐炭資源の有望性に着目して、1970年代初めに液化の基礎研究に着手した。この研究において、この褐炭が極めて優れた液化用原料であることを明らかにし、以後この褐炭の液化プロセスの開発を本格的に進めた。

1978年12月の第2回エネルギー危機を契機に、石油代替エネルギーの開発促進気運が一層高まり、1979年7月に開催された日豪政府間のエネルギー研究開発に関する協議の場で、この膨大な褐炭資源を有効利用す

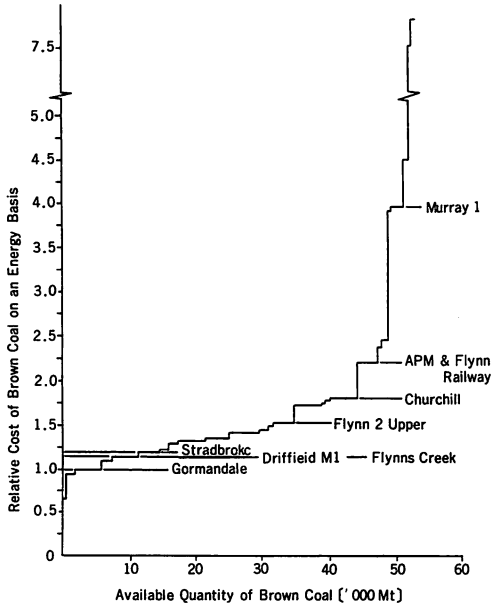


図-2 ビクトリア褐炭の可採埋蔵量と採炭コスト

る褐炭液化プロジェクトが提案され、1980年11月、両国政府が協力し、パイロットプラントを建設して研究開発を推進することに基本的合意がなされた。この合意事項を実現させるため、1981年に、サンシャイン計画の一環として、この褐炭液化プロジェクトが発足した。プロジェクトは新エネルギー開発機構によって推進され、プロセスの要素研究およびパイロットプラントの支援研究は日本褐炭液化㈱と、その親会社である神戸製鋼、三菱化成、出光興産、アジア石油の5社に、パイロットプラントの建設と運転は日本褐炭液化㈱に委託された。

### 3.1 新しい褐炭液化技術の開発

新しい褐炭液化技術を開発するに当たり、①ビクトリア褐炭に最適の液化プロセスを開発すること、②経済性を高めること、③高品位の液化油の生産が可能であること、の3項目を基本方針として、R & Dの課題を設定した。

#### 1) ビクトリア褐炭の炭質に起因する開発課題

原料生褐炭は数%の含水率まで脱水したのち液化工程に供給される。従来の脱水法では、褐炭中の水分を加熱・蒸発させて分離するのが一般的であるが、ビクトリア褐炭は約60%の水分を含み、この方法では褐炭のもつ熱量の約25%が水分の蒸発に消費され、プロセスのエネルギー効率を著しく低下させることから、これに変わるエネルギー効率の高い新脱水プロセスの開発が最初の重要な課題となり、スラリー脱水プロセス

の開発を行った。

また、褐炭は多量に酸素を含む、反応性の高い低石炭化度炭であり、加熱によりガス化・重質化しやすい性質を有するため、瀝青炭に比べて効率よく液化することが難しく、その上、褐炭分子内のカルボキシル基と結合したカルシウム、マグネシウム成分が液化反応過程で炭酸塩を形成し、直径3～4ミリの粒子に成長して蓄積し、時には、反応器の内壁にスケールとしても析出する。また、液化過程で生成する重質成分は熱的に不安定であり、更に重質化あるいはコーク化して設備も閉塞させることもある。これらの褐炭特有の現象について、その挙動を解明し、プロセスの最適条件を見出し、トラブル防止技術を確立することはこの褐炭液化の技術開発における本質的な課題の一つとなっている。

#### 2) 経済性の向上に関する開発課題

石炭液化プラントは石油精製プラントに比べて設備費が極めて大きいため、その経済性を向上させるには、液化油収率とエネルギー効率を高めて、プロセス効率を向上させること、および、反応条件をより緩和して、プラントの信頼性の向上と大型化を容易にすることが大きな課題となっている。

具体的には、この褐炭液化の技術開発を始めるに当たり、乾燥、無灰炭基準で50%以上の液化油収率を目標として設定した。この目標値は、酸素量の少ない瀝青炭を原料とした場合の60%以上の高い液化油収率に相当し、今までになされた石炭液化技術開発中でも最高水準にあって、その実現にはいくつかの課題への挑戦が必要であった。その一つは高効率の新脱灰技術の開発である。通常、原料炭は数%の率で添加された使い捨て触媒と共に循環溶剤でスラリー化され、反応塔で高温・高圧水素の存在のもとに水添液化され、得られた液化油中の未反応炭、灰分および触媒は脱灰工程で分離される。戦前の液化技術では、この脱灰に遠心分離機が採用されたが、高温・高圧のもとで高速回転で使用されるため、大型化が難しく信頼性に難点があった。エネルギー危機以後の米国での技術開発では汎過法も検討されたが、灰分と触媒が極めて微粒子であることから、高効率での操作が難しく、よい成果は得られなかった。これらの理由から、米国および西ドイツでなされた、最近のパイロットプラントによる開発では、減圧蒸留塔で蒸留残渣として分離する方法が主に採用された。この方法では、沸点が450～500℃以上の重質溜分が残渣としてロスするため、液化油収率が

大幅に低下することが欠点であり、高液化油収率を狙うこの褐炭液化の技術開発では、他の全く新しい脱灰技術の開発が重要な課題となった。この新しい脱灰技術の開発を進めるに当たり、プロセス全体の合理化の観点から、脱灰以外に二次水添原料の品質調整としての脱澱機能も有する溶剤脱灰法を採用した。

挑戦すべき次の課題は液化の反応条件を緩和することであった。戦前、ドイツにおいてビクトリア褐炭と類似のライン褐炭が液化されたことは前述したが、このプラントは475℃、650気圧、45分の反応条件で操業された。このような高い温度で反応させた場合、炭化水素ガスの副成率が增大するため液化油収率低下の一因となる。また、反応温度に対応して水素分力を高める必要があるため、操業圧力も高くなり、大型の反応器の採用が困難となる。この褐炭液化技術の開発にあたり、現在、石油精製分野で重質油の水素化処理用に使われている、大型反応器の製作技術で対応しうる範囲を考慮して、430～450℃、150気圧程度の反応条件に目標を設定した。この反応条件は、石油精製分野での実績に近いものであり、プラントの大型化と信頼性の向上を計る点では重要な意味をもつが、液化反応の点では温和側であり、高い液化成績を得るためには対策が必要であり、最も重要な研究課題となった。この解決策として、使い捨て触媒を用いた一次水添と高活性触媒を用いた二次水添の二つの反応を有機的に組み合わせた二段液化法を採用することとした。

3) 高品位液化油の生産に関する課題

褐炭液化油はガソリン、ジーゼル油などの内燃機用燃料油としての用途が想定され、アップグレーディングによりこれらの用途に製品化しやすい油種である軽・中質油の生産に目標を置いた。これらの液化油は石

油系の油に比べて酸素および窒素の含有量が多く、アップグレーディングのコストを増加させる原因となることから、液化プラントでは可能な限り酸素および窒素の少ない液化油を生産することが望まれる。このことから、できる限り高品位の液化油の生産が可能なプロセスの開発が課題となった。この課題に対しては、二段法の採用と二次水添用と高活性触媒の開発で対処した。

3.2 新二段法褐炭液化プロセス

前述の課題についての研究成果をもとに、新二段法褐炭液化プロセス(BCLプロセス)を提案した。このプロセスは、図-3に示したごとく、①新スラリー脱水プロセス、②一次水添プロセス、③溶剤脱灰プロセス、④二次水添プロセスの4つの要素プロセスから構成されている。各要素プロセスは、BCLプロセスが総合的に高い性能を示すように、相互に有機的に組み合わせられており、一段法では実現しえない、比較的温和な反応条件で品質のよい液化油を高収率で生産しうる、高い性能を期待することができる。以下これらの要素プロセスについて概略を説明する。

1) 新スラリー脱水プロセス

新スラリー脱水プロセスの原理を図-4に示した。蒸発水分の凝縮潜熱を有効に活用する二重効用の原理を活用したもので、蒸発器で蒸発分離された水分は圧縮して昇温したのち、蒸発器の熱源として活用され、最終的には凝縮水として回収される。この回収水は油分を分離し、さらに必要な処理ののち工業用水として使用することが可能である。この脱水法は蒸発分離に必要な熱量を完全に回収することから、エネルギー効率が低いことは勿論であるが、乾燥褐炭1トン当たり約1.5トンの工業用水が回収しうる点でも注目すべきであり、

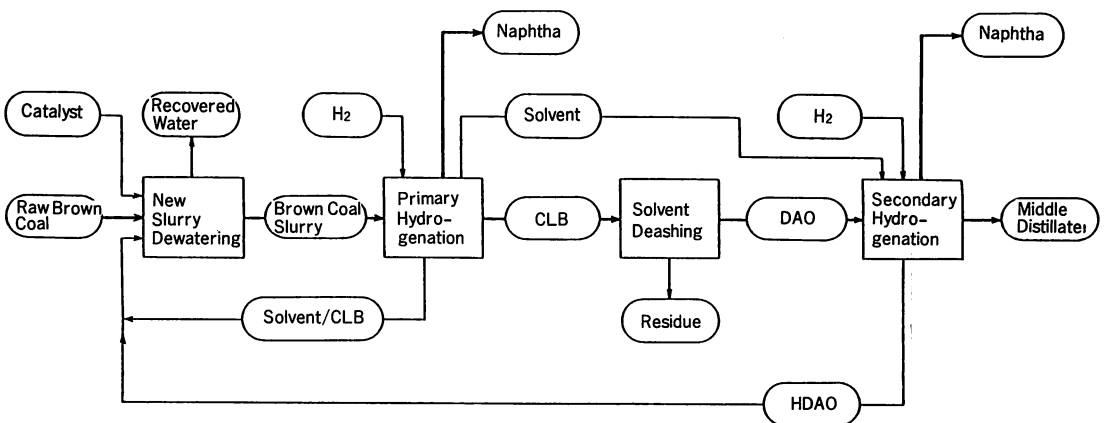


図-3 BCLプロセスのブロックフロー

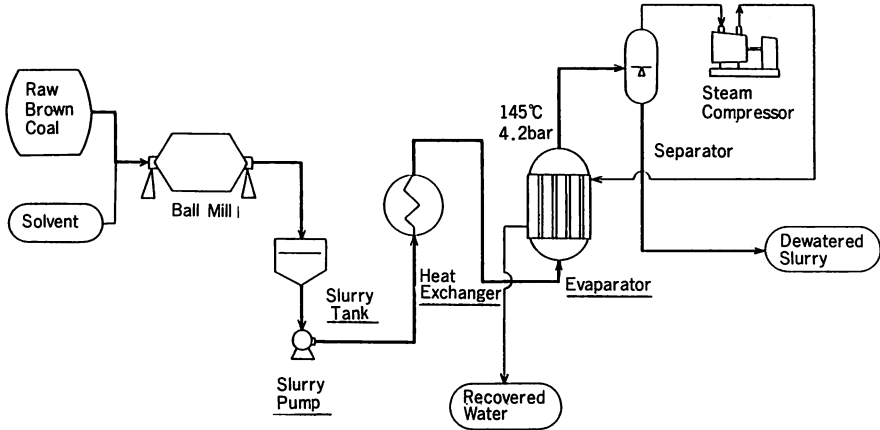


図-4 スラリー脱水プロセスの原理

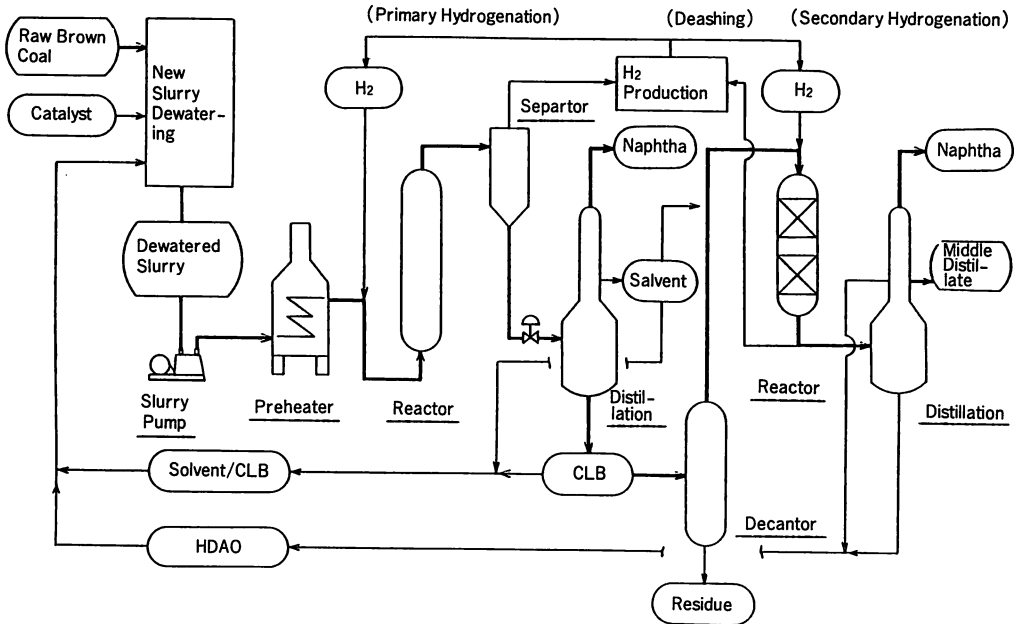


図-5 BCLプロセスのプロセスフロー

省エネルギー、省資源型の新脱水法である。

2) 一次水添，溶剤脱灰，二次水添プロセス

一次水添，溶剤脱灰，二次水添の各プロセスは褐炭液化の中心技術であり，そのフローを図-5に示した。一次水添系は鉄系触媒と水素の存在化で褐炭を比較的重質の液化油に転換することが主要な役割であるが，二次水添系で水素化されてより軽質化されやすい構造に変化した重質分を溶剤の一部と共に循環させ，より厳しい反応条件の下で軽・中質油に転化する役割も果たす。スラリー状で供給された褐炭は反応器内で熱分解して低分子量化し，生じたラジカルは溶剤中の水素または触媒の存在下で水素と反応して安定化され，

液化油に転化される。水素の供給が不足した場合，熱分解した褐炭分子が再重合して重質化するため，液化油の収率が低下する。この対策として，一つは触媒量と水素分圧を増加することであり，一つは溶剤を事前に水素化しておくことである。BCLプロセスでは二次水添系を有効に活用して，HDAOをリサイクルすることにより，後者の方法で反応圧力を高めることなく，液化油収率を高めている。またHDAO中の水素化された重質分はドナー溶剤として水素を与える働きをすると同時に，それ自身が軽・中質油に転化し，プロセス全体としての液化油収率を著しく向上させている。反応生成液は蒸留され，ナフサ，溶剤および蒸留残渣（C

LB) に分離され、CLBは溶剤脱灰系に供給される。

溶剤脱灰系で、CLBは脱灰溶剤に溶解され、ベンゼン不溶成分であるプレアスファルテンの一部は、スラッジとして微粒の灰分を凝集しながら沈降して、分離される。二次水添系では、このプレアスファルテンは触媒の表面に沈着して活性を低下させたり閉塞の原因となるため事前に許容値まで除去し、原料の品質調整を行う必要がある。このように、BCLプロセスでの溶剤脱灰プロセスは二次水添系の原料品質調整の重要な役割も果たす。この溶剤脱灰系では、CLB中のベンゼン可溶成分であるアスファルテンのほぼ全量とプレアスファルテンの一部は、1000ppm程度の灰分を含む脱灰油(DAO)として、抽出分離されて二次水添系に供給される。この方法は、蒸留法と異なり、高沸点の重質溜分であるアスファルテンを有効に回収しうることから、脱灰系でのロスが低減され、液化油収率の向上に著しく貢献している。

溶剤脱灰系で分離されたDAOは、一次水添系で得られた溶剤の一部に溶解して、二次水添系に供給され、水酸化処理により一部軽質化されると同時に、酸素、硫黄および窒素分が除去され、中・軽質油と重質分を含む溶剤(HDAO)の各溜分に分離され、HDAOは一次水添系にリサイクルされる。石炭液化油は、石油系と違って、塩基性の含窒素化合物を多く含むため、石油系で使用されている触媒をそのまま転用すると、触媒の劣化が激しくて満足な成果をうることは難しい。BCLプロセスでは、特に石炭液化油を対象に開発された高活性のニッケル・モリブデン系の触媒を使用し、パイロットプラントでテストを行うことを予定している。また、液化油は縮合多環芳香族で重質化しやすい成分を多く含むことから、一般に固定床反応器の採用は難しいと考えられていた。しかし、溶剤脱灰による原料の品質調整が可能となったこと、重質成分に強い

触媒が開発されたこと、および安定操業の研究成果からパイロットプラントには固定床方式を採用した。以上のように、新しい試みを取り入れたBCLプロセスは、将来、5000～6000トン/日程度の規模までスケールアップを前提に開発中の高効率の褐炭液化プロセスである。

#### 4. 50 トン/パイロットプラント

先に説明したBCLプロセスの企業化を目指し、150トン/日の生褐炭を処理しうるパイロットプラントを炭田所在地のモウエル地区に建設した。このプラントは二つの工期に分けて建設され、第一期工事では一次水添系までの設備とユーティリティー関係の設備が、二期工事では溶剤脱灰系、二次水添系および新スラリー脱水系の設備が建設された。このプラントは日本褐炭液化(株)の現地法人であるビクトリア褐炭液化(BCLV)によって運転され、日・豪の約280人の従業員が業務に従事している。第一期工事で建設された設備は現在運転中であり、二期工事で建設された設備は1987年前半に運転準備が完了し、後半から試運転を開始することが予定されている。

#### 5. おわりに

将来、10万バレル/日の商業プラントの建設を目指しており、このパイロットプラントの運転により、つぎの段階である実証プラントの建設に必要な技術情報を最大限に取得して、この開発投資が日・豪双方に十分役立つよう総力をあげてこのプロジェクトを完遂したい。

最後に発表の機会を与えていただいたNEDOの関係者の方々に謝意を表します。併せて、NBCL、BCLV、および関係会社でこのプロジェクトの目標達成のため日々努力を続けている方々にも感謝いたします。

