



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高圧示差熱分析装置の試作と石炭水素化分解反応の熱的研究
Author(s)	武谷, 愿; Takeya, Gen; 牧野, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 179-186
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40723
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_179-186.pdf



高圧示差熱分析装置の試作と石炭水素化 分解反応の熱的研究

武谷 愿 牧野和夫
石井忠雄 西野 浩

A Test Model for Differential Thermal Analytical Apparatus and Differential Thermal Analysis of Coal Hydrogenation

Gen TAKEYA, Kazuo MAKINO, Tadao ISHII
and Hiroshi NISHINO

Abstract

A test model for differential thermal analysis under high pressure (approx. 200 kg/cm²) was made. The purpose of this apparatus is to plot a DTA curve under high pressure on the thermal reaction course during heating up apparatus, especially in coal hydrogenation reaction.

The apparatus is a twin type autoclave consisting of identical chambers for reaction and reference embedded in a stainless steel block.

A small electrical heat coil was placed in the reaction and reference chambers respectively, and the resulting two curves were obtained when electrical heat was produced only with the heat coil in the reaction chamber. The first curve indicates the relationship between calories (electrical heat) and differential area at normal temperature under a pressure of 200 kg/cm² of hydrogen (Fig. V-3). The second curve shows the relationship between the heat energy in the course of heating from 390°C to 440°C, under 190-197 kg/cm² of hydrogen (Fig. V-4).

The ratio of total heat energy generated, divided by the total area under the DTA curve (Fig. V-4) was 5.3 cal./cm².

It was also shown that the indication of differential heat was sufficiently sensitive and applicable for laboratory use.

In tests with 4 kinds of coal paste in coal hydrogenation the results were as follows :

- a) the lower the rank of coal the lower the temperature of onset of heat generation (Fig. V-5).
- b) the heat of reaction for coal used in hydrogenation reaction was approximately 350~480 cal./g-coal (Table V-2).

1. 緒 言

化学反応の過程を熱的に追求したり、反応熱を実測することによって、反応機構の研究、反応装置の設計などに必要な熱的資料が得られる。常圧下の示差熱分析装置によって反応熱を測定することは、近年広く用いられている。しかし 200 atm 程度の高圧下のガスと、液体又は固体との反応に適用して、その進行過程を発熱または吸熱状況から追跡し、さらに反応熱を求め得るような高圧示差熱分析装置は、内外ともに発表されたものを見ない。ただ無機物の高圧下における熱分解、転移点等について、1923~1963 年の間に Smyth¹⁾, Gibson²⁾, Goranson³⁾, Kracek⁴⁾, Yoder⁵⁾, Berg⁶⁾, Stone^{7),8)}, Lodding⁹⁾ 等が、又有機物ではメラミン化反応について滝本¹⁰⁾ が報告している。しかし、これらの装置は 1 個の高圧容器内に標準物質と試料を入れて測定するもので、反応試料の攪拌はできない。Berg⁶⁾ のものは 2 個の高圧容器からなるが、反応条件は 900°C, 45 atm までで攪拌は行っていない。

2. 実験装置及び方法

Fig. V-1 は試作した高圧用の示差熱分析装置と反応室の図である。その主要部は、内容積 50 cc の同じ形の円筒状オートクレーブ 2 個とアルミ・ブロックの加熱炉およびこれ等を囲む断熱用の電気炉からなっている。2 個のオートクレーブは内径 25 mm, 外径 50 mm, 18:8 Cr-Ni 鋼製のもので、2 個を低 Cr-Ni 鋼製の角型ブロックによって対称の位置に固定してある。一方を反応室 (1) に他方を標準室 (2) に用いる。両室の蓋の中心にはそれぞれ耐圧保護管 (3) (内径 6.5 mm, 外径 10 mm) をもうけてあり、これに示差熱電対 (4) 及び温度測定用熱電対を組合せたものを挿入する。示差熱電対はアルメル・クロメル線、径 0.65 mm のものを外径 6 mm, 厚さ 0.5 mm のステンレス管に納めて使用した。微小直流電圧計 (0~2000 μ V) を用いて示差熱電対の起電力を 2 分ごとに測定した。アルミ・ブロックの加熱炉 (20) は温度分布が不均一にならないようにニクロム線 (12) を注意して均等に巻いた。加熱炉 (20) は、標準室内の温度測定用熱電対と電位差計式温度調節器とを用いて、一定の昇温速度で加熱される。断熱炉 (21) は、厚さ 15 mm のアルミニウム円筒に電熱ヒーターをとりつけ、石綿で保温したものである。この温度の調節は上部 (9), 下部 (11) のヒーターは手動で、側面ヒーター (10) は電位差計式温度調節器によって行なった。電磁攪拌装置 (17) をオートクレーブ反応室の下部に設置し、反応室内にある 3 g の磁鉄片 (19) を回転して反応試料を攪拌した。

石炭の高圧水素化分解反応の熱的解析は次のように行なった。試料の石炭ペースト 3 g と触媒をステンレス製の試料容器 (26) にとり反応室に入れ、標準室には予め 500°C に熱処理したアルミナ 3 g を同形の試料容器にとって入れた。両室に水素を初圧 100~120 kg/cm² 装入し、2°C/min の昇温速度で加熱して 450°C, 200 kg/cm² まで昇温昇圧させ、反応温度 450°C に 1 時間保持し、加熱および反応過程の示差熱曲線を描かせた。反応後オートクレーブを室温まで放

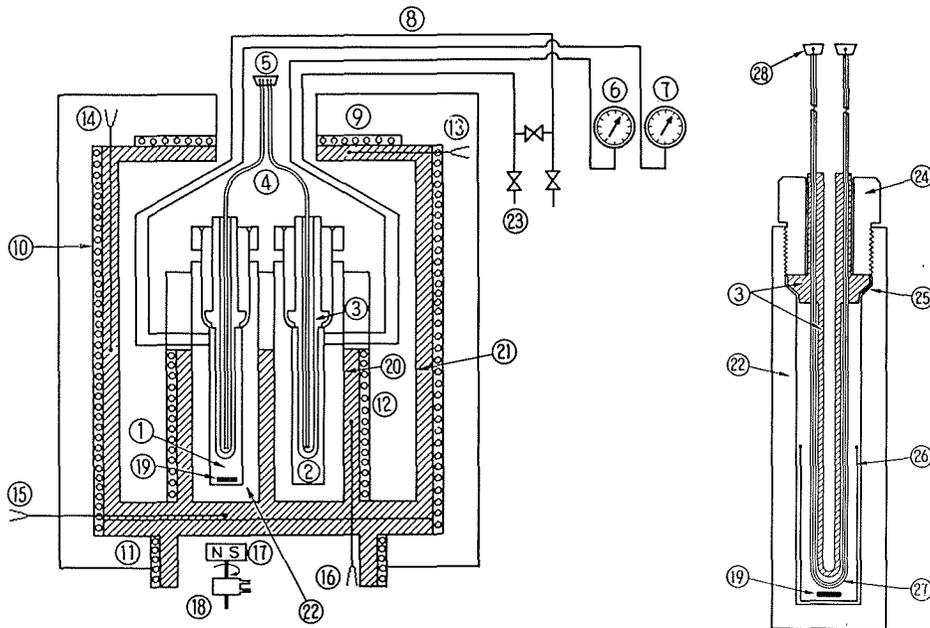


Fig. V-1. DTA apparatus under pressure and its reactor

- | | |
|---|---|
| 1 Reaction chamber | closed vessel |
| 2 Reference chamber | 16 Thermocouple for heater block of both chambers |
| 3 Pressure proof tube | 17 Electromagnetic stirrer |
| 4 Differential thermocouple | 18 Cooling water for stirrer |
| 5 Thermocouples for both chambers | 19 Magnet piece |
| 6 Pressure gauge for reference chamber | 20 Aluminum heater block of both chambers |
| 7 Pressure gauge for reaction chamber | 21 Adiabatically closed vessel |
| 8 Inlet tube for pressurized gas | 22 Autoclave |
| 9 Upper heater for adiabatically closed vessel | 23 Gas inlet |
| 10 Side heater for adiabatically closed vessel | 24 Plug of chamber |
| 11 Lower heater for adiabatically closed vessel | 25 Copper packnig |
| 12 Electric heaters for both chambers | 26 Sample cuvette |
| 13, 14, 15 Thermocouples for adiabatically | 27 Small electric heater |
| | 28 Lead wire of small electric heater |

冷し、反応室よりガスを抜きとってガス分析を行ない、水素消費量を求めた。反応室内に残った液体および固体生成物のベンゾール抽出残渣の定量によって水素化分解反応率を求め、これと示差熱曲線下の面積とから水素化分解反応熱を試算した。

3. 実験結果

3.1 装置の空試験 本装置の性能を知るための予備実験として、標準室及び反応室にアルミナ 3g を入れて水素初圧 120 kg/cm² を充填し、昇温速度 2°C/min で加熱して 450°C までの示差熱曲線を求めた。その結果を Fig. V-2 に示した。標準室と装置各部の温度計の読みの差

	Reaction chamber	Reference chamber
Case A	Receptacle cartridge only	No receptacle cartridge
Case B	”	Receptacle cartridge only
Case C, C'	Receptacle cartridge with alumina	Receptacle cartridge with alumina
Case D, D'	Receptacle cartridge only	”

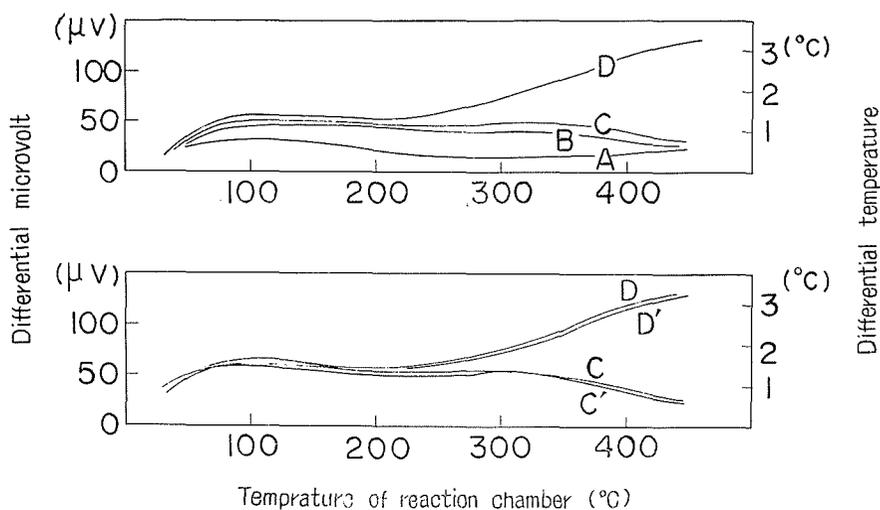


Fig. V-2. DTA curve of blank test

が $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内であれば、ほぼ再現性のある示差熱曲線が得られることを認めた。

3-2 反応熱測定のための空試験(熱発生試験)

標準室及び反応室内に微小電気ヒーター (2 W) をとりつけ、反応室内のヒーターのみに規定の直流を一定時間流し、両室の間の示差熱曲線を求めた。この場合の示差熱曲線下の面積と与えた電熱量の関係の例を Fig. V-3 と Fig. V-4 に示した。Fig. V-3, Fig. V-4 はいずれも標準室にアルミナを、反応室にアントラセンを入れ、Fig. V-3 は水素加圧下に常温で試験した時の結果である。Fig. V-4 は温度 $390\sim 440^{\circ}\text{C}$ の間、水素圧力 $190\sim 197\text{ kg/cm}^2$ のもとに、加熱過程で微小電気ヒーターを繰返し断続して熱発生試験を行なった場合の示差熱曲線(実線)である。1 分間 20 cal 程度の熱発生には 10 秒以内に示差熱曲線の上昇が現われはじめ、熱発生を止めると約 25 秒のおくれで曲線が降下することを示した。

これらの結果から、本装置では発生した熱量に対応*して示差熱曲線が得られること、時間のおくれが極めて少いことがわかり、示差熱の測定を行なうことができるものと認めた。

3-3 石炭ペーストの水素化分解時における発熱開始温度と反応熱について

試料炭は Table V-1 の北海道炭 4 種を用いた。

試料炭の粒度は 200~300 メッシュとし、高温タール重質油 (脱晶アントラセン油) を、固

* 常温の熱発生試験では比例関係がみられる (Fig. V-3)

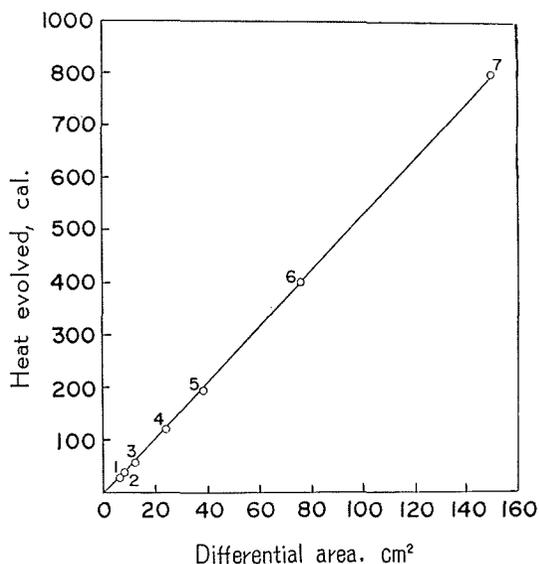


Fig. V-3. Heating test using a small electric heater at 10°C under 134 kg/cm² of H₂
Reference chamber: Alumina
Reaction chamber: Anthracene

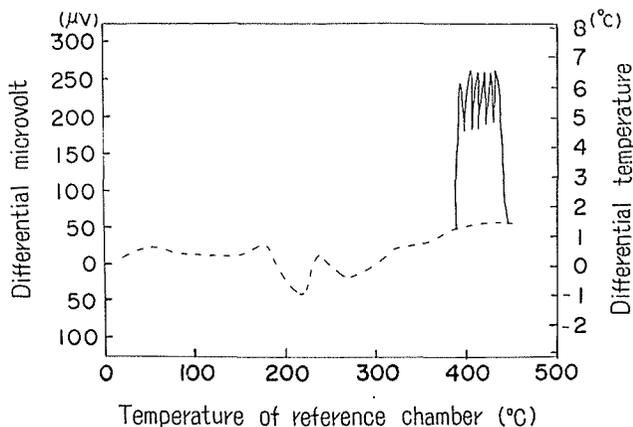


Fig. V-4. Heating test using a small electric heater
Total heat evolved 530.04 cal
Total differential area 100.10 cm²
Ratio: cal. to area: 5.30 cal/cm²

Table V-1. Analysis of Sample coals

Coal Samples	Proximate analysis*				Ultimate analysis			Rank
	Moisture	Ash	V.M.	F.C.	C	H	N.S.O	
Sumiyoshi coal	4.33	8.03	47.60	40.04	76.03	5.73	18.24	Brown coal
Taiheiyo coal	5.20	9.25	49.21	36.34	78.53	6.43	15.04	Sub-bituminous coal
Horonai coal	3.01	7.46	45.92	43.61	80.36	6.10	13.54	Non-caking bituminous coal
Yubari coal	1.41	6.97	43.02	48.60	83.11	6.15	10.74	Caking bituminous coal

* Coal Samples were kept in desiccator with silica-gel

液比 4:6 に配合して石炭ペーストを作った。触媒として赤泥 5% と硫黄 1% を用いた。これらの試料炭について本装置で測定した示差熱曲線を Fig. V-5 に示した。Fig. V-5 から水素化分解反応の発熱開始温度は住吉炭 350°C, 太平洋炭 360°C, 幌内炭 360°C, 夕張炭 370°C であって、低炭化度の石炭ほど発熱開始温度が低いことを見出した。

Fig. V-6 は石炭ペースト(実線)と配合油(破線)の示差熱曲線である。二線の差を石炭の

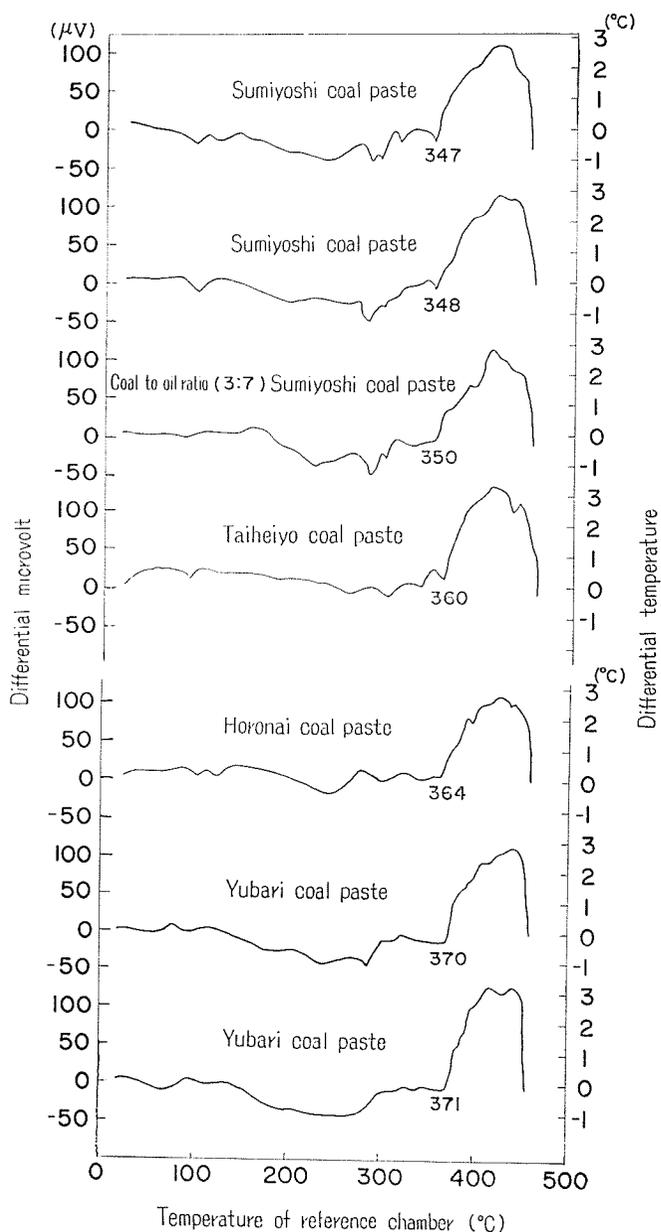


Fig. V-5. Differential thermograms of various coal pastes in hydrogenation reaction

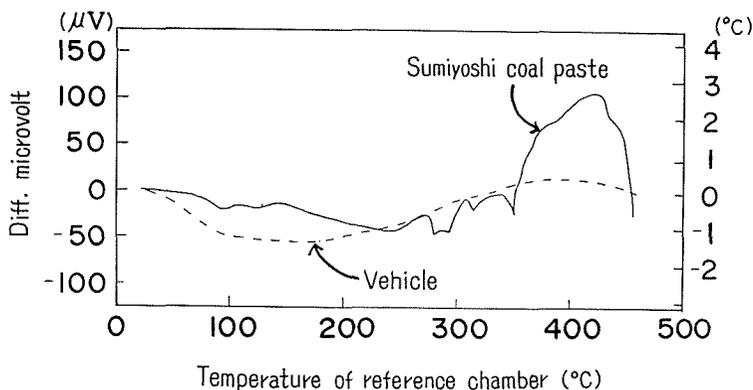


Fig. V-6. Differential thermograms in hydrogenation of coal paste and vehicle

Table V-2. Heat of reaction per 1 gr. of coal converted (Coal paste of 4:6 coal oil ratio)

Samples	Area under D.T.A. curve	Pure coal in Sample	Conversion rate	Heat of reaction
	A (cm ²)	B (g)	C (%)	H (cal)
Sumiyoshi coal	73.18	1.0517	85.6	430.8
Sumiyoshi coal	79.44	1.0517	87.3	458.6
Sumiyoshi coal*	55.09	0.7888	84.5	438.1
Taiheiyo coal	85.40	1.0266	92.9	474.6
Horonai coal	73.82	1.0743	92.5	393.7
Yubai coal	64.41	1.0994	88.5	350.8
"	76.47	1.0994	92.5	399.8

* Coal paste of 3:7 coal oil ratio

A = Area under thermal differential curve (cm²)

B = Pure coal in coal paste charge (d.a.f.) (g)

C = Percentage of coal conversion

H = Heat of reaction per 1 g coal converted (d.a.f.) (cal)

$$H = \frac{A \times 5.30}{B \times C \times \frac{1}{100}}$$

水素化分解の発熱によるものと仮定し、熱発生試験で求めた 5.3 cal/cm² の値を用いて、各石炭ペーストの水素化分解の反応熱の概算値を計算した結果を Table V-2 に示した。

以上は試作した高圧示差熱分析装置の性能の概要と石炭ペーストの高圧水素化分解反応の熱的研究を試みた結果の要点を述べたものである。反応熱の定量には精度その他検討すべき問題が未だ多く残されており、研究を続行中である。

文 献

- 1) F. H. Smyth and L. H. Adams: J. A. C. S. **45**, 1167-84 (1923).
- 2) R. E. Gibson: J. Phys. Chem. **32**, 1197-1205 (1928).

- 3) R. W. Goranson and F. C. Kracek : J. Phys. Chem. **36**, 913-26 (1932).
- 4) F. C. Kracek : Trans. Am. Geophys. Union, **27**, 364-74 (1946).
- 5) H. S. Yoder : Trans. Am. Geophys. Union, **31**, 827-35 (1950).
- 6) L. G. Berg and I. S. Rassonskaya : Doklady. Akad. Navk. U.S.S.R **81**, 855-8 (1951).
- 7) R. L. Stone : J. Am. Ceramic. Soc. **37**, 46-7 (1954).
- 8) R. L. Stone : Anal. Chem. **32**, 1582-88 (1960).
- 9) W. Lodding and L. Hammell : Anal. Chem. **32**, 657-662 (1960).
- 10) 滝本, 舟川 : 高圧討論会講演集, 第3回, 7-13 (1961)