



Title	石炭の高圧水素化分解反応速度
Author(s)	武谷, 愿; Takeya, Gen; 石井, 忠雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 173-177
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40736
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_173-178.pdf



石炭の高圧水素化分解反応速度

武 谷 愿
石 井 忠 雄
前 河 涌 典

Applied Reaction Kinetics of Coal Hydrogenation under High Pressure

Gen TAKEYA, Tadao ISHII and Yousuke MAEKAWA

Abstract

Coal hydrogenation is one of the most complex reaction systems, consisting of three phases, i.e. pulverized coal phase, liquid vehicle phase, and gaseous hydrogen phase under high pressure.

In order to analyze the reactor for hydrogenation, numerical values of the reaction rate and a detailed knowledge of the features of mixing in the reactor are required.

The purpose of this study is to obtain numerical values of the reaction rate covering a wide range of reaction conditions which might possibly occur in the reactor, and to investigate factors affecting the reaction rate e.g. temperature, pressure and presence of vehicle.

Hydrogenation of two Hokkaido coals, Sumiyoshi coal (brown coal) and Yubari coal (caking bituminous coal), was studied.

The reactor used in all the experiments to determine the reaction rates was an autoclave (500 cc) of shaking type. The autoclave was charged with 10 grams of coal, 1 gram of red mud catalyst, 0.1 gram of sulfur as a promoter, 15 grams of decrystallized anthracene oil as the vehicle and about 100 kg/cm² of hydrogen for every experiment. After the prescribed reaction temperature was reached, the fixed reaction temperature was maintained for a prescribed interval and thereafter the contents of the autoclave were cooled down to room temperature.

Of the reaction products, liquid and solid products were extracted with *n*-hexane and benzene successively which resulted in the 3 fractions; *n*-hexane-soluble oil, benzene-soluble and *n*-hexane-insoluble material (asphalten) and organic benzene-insolubles (unreacted coal).

The rate of decrease of unreacted coal was taken as the rate of coal hydrogenolysis.

By the semi-logarithmic plots of remaining benzene-insolubles (unreacted coal) versus the nominal reaction time at each reaction temperature, it was shown that the hydrogenolysis reaction of both coals consists of two steps respectively. The rate of reaction in the first step was high, and the second step was a much slower reaction. Both steps of the coal hydrogenolysis reaction can be expressed as a first order reaction for each reaction temperature run (Fig. IV-2).

The specific reaction rates for Sumiyoshi coal were obtained at 335~450°C. The same values for Yubari coal were also obtained at 380°C, 400°C and 450°C (Table IV-2).

1. 緒 言

石炭の高圧水素化分解反応は、常温において固体(微粉炭および触媒)、液体(媒体油)と水素ガスの共存するきわめて複雑な反応系である上に、高温(450°C 附近)、高圧(200 atm)の苛酷な反応条件を使用するため、この反応塔自体の理論的解析も従来ほとんど実施されていない。

このような装置解析の目的に対しては、装置内で起り得るあらゆる温度、組成などの変化に対応する広範囲の反応条件下の、反応速度の数値が先ず必要となる。一般にこの全反応領域内の反応を単一の反応機構で表現できない場合が多いため¹⁾、全反応領域にわたる反応速度の数値を実験的に測定することが必要となる。

本項では石炭高圧水添反応塔の解析のための第一段階として、石炭化度の異なる2種の石炭の高圧水素化分解(液相)の反応速度の数値を、広範囲の工業的反應条件の下に測定し、さらに反応速度に影響を与える2~3の主要な因子を検討した結果を報告する。

2. 石炭の高圧水添分解の反応速度の測定

2.1 実験 石炭の高圧水素化分解の反応速度測定のための装置には、内容積500 ccの振盪式オートクレーブを用いた。オートクレーブの振盪数は毎分90回である。

試料には北海道産褐炭(住吉炭)と瀝青炭(夕張炭)とを用い、いずれも100メッシュ以下に粉碎した後、減圧乾燥し無水試料として実験に供した。試料炭の分析値をTable IV-1に示した。触媒は Fe_2O_3 、 Al_2O_3 を主成分とする赤泥を200メッシュ以下に粉碎したもので、これに助触媒として1級試薬硫黄を添加して用いた。石炭ペースト調製のための配合油には、沸点280°C以下の留分を除いた脱晶アントラセン油を用いた。

反応速度の測定には1回の実験に無水試料炭10 g、赤泥触媒1 g、硫黄0.1 g、配合油15 g及び攪拌用鋼球10個をオートクレーブに装入した。水素初圧は100~120 kg/cm²の範囲で変えて装入し、反応圧が220~230 kg/cm²の範囲ではほぼ一定圧となるようにし、各反応温度に対して所定の反応条件下に反応を行なわしめた。オートクレーブを400°Cまで加熱昇温するのに約2時間を要し、反応温度400°Cの場合にはこの加熱過程と冷却過程の間に石炭質の約60%

Table IV-1. Analysis of sample coals

Sample coal	Proximate analysis				Ultimate analysis				
	H ₂ O	Ash	V. M.	F. C.	C	H	N	S	O*
Sumiyoshi coal	6.2	6.9	47.8	39.1	75.5	6.2	1.2	0.4	16.7
Yubari coal	1.7	6.8	43.6	47.9	84.0	6.4	0.7	0.1	8.8

* By difference

が反応する。即ち所定の反応時間のほかに、加熱と冷却過程も最終反応率に大きく影響することが予備実験で判明したので²⁾、反応温度が同一の実験では昇温と冷却の過程が等しくなるように留意して実験を行なった。

オートクレーブを室温まで放冷した後、反応後ガスを抜き、取り出した液状および固体生成物全量について、ソックスレー抽出器を用いてヘキサン抽出、ベンゼン抽出を行ない、反応生成物を次の3成分に分離定量した。

1. 油+ガス：*n*-ヘキサン可溶分+ガス
2. アスファルト質：*n*-ヘキサン不溶、ベンゼン可溶分
3. 未反応炭(d.a.f)：ベンゼン不溶有機質残渣

反応率は次式より計算した

$$\text{反応率(\%)} = \{1 - (\text{未反応炭 d.a.f}) / (\text{試料炭 d.a.f})\} \times 100$$

又反応速度に影響を与える主要な因子の検討を行なうために、その因子のみを変え、反応速度測定の実験と同様にして実験を行なった。

2.2 実験結果及び考察 住吉炭に対しては反応温度 335, 350, 375, 400, 450°C、夕張炭に対して 380, 400, 450°C のそれぞれについて、反応時間を 0~160 分に変化させ、水素化分解反応速度を測定した。生成油の分析結果の 1 例として、反応温度 400°C における住吉炭の生成物と反応時間との関係を Fig. IV-1 に示した。

反応時間に対する生成物の組成変化は、油分+ガスは漸次増加し、未反応炭は漸次減少するが、アスファルト質は一度増加してから減少する傾向を示している。

未反応炭と反応時間との関係を Fig. IV-2 に示した。この実験結果から考察出来る最も重要な点は、反応速度が初期の早い部分と、後期のおそ

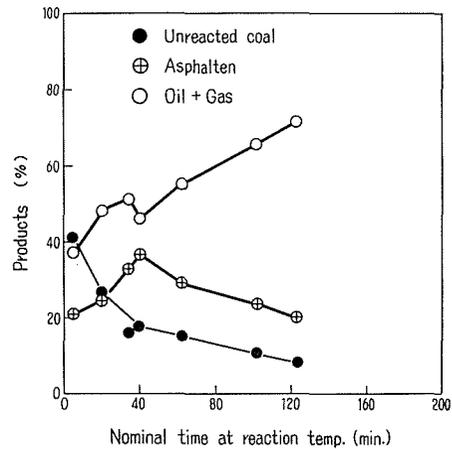


Fig. IV-1. Distribution of products (400°C, Sumiyoshi coal)

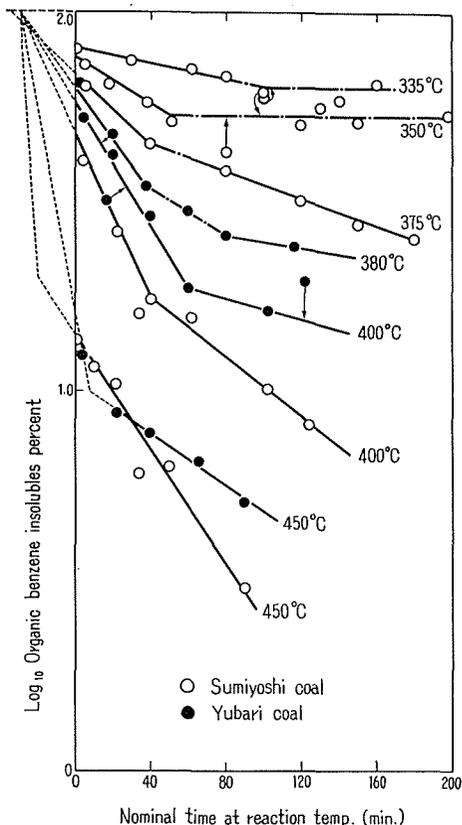


Fig. IV-2. Conversion of Sumiyoshi and Yubari coal plotted as a first order reaction

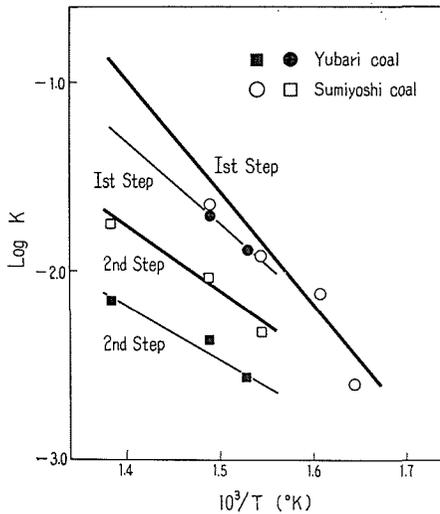


Fig. IV-3. Arrhenius graph of reaction rate constant

い部分の二つの段階に分かれ、それぞれ一次反応として表現出来ること、並びに初期の反応の部分は後期の部分に比べて活性化エネルギーが大きいことである。Fig. IV-2 から求めた反応速度恒数と反応温度の関係を Fig. IV-3 に示した。また Fig. IV-3 から活性化エネルギーを求め、反応速度恒数の値と共に Table IV-2 に示した。

反応温度 450°C における第 1 段階の反応速度恒数は実測することが出来なかったので、400°C 以下の値 (Fig. IV-3) より推定した。真の反応時間に対する加熱冷却過程の影響は Fig. IV-2 に点線で示したように、反応温度 380°C 以上では真の反応時間のほぼ 30 分に相当するものと認められる。

Table IV-2. Reaction rate constants and activation energies

Reaction rate constant (min ⁻¹)		Reaction temp. (°C)					Activation energy (Kcal)
		335	350	375	400	450	
Sumiyoshi coal	1st step	0.00258	0.00770	0.10200	0.02270	0.1740**	26.8
"	2nd step	—	—	0.00384	0.00928	0.0180	14.4
Yubari coal	1st step	—	—	0.01280*	0.01920	0.0615**	18.8
"	2nd step	—	—	0.00268*	0.00404	0.0085	16.1

* At 380°C ** Extrapolated value

よって450°C における反応過程は Fig. IV-2 に点線で示した如くなるものと推察される。

以上のように、石炭の高圧水素化分解反応の速度に 2 段階を生ずるが、この理由については明らかではない。しかし、一般に石炭の高圧水素化分解反応の過程においては、分解と縮合が同時に起ると推察されるので、現在はこのような原因を一応推察している。

水素化分解反応率に対する反応圧および配合油の影響を測定するために、配合油を用い反応圧を 115~230 kg/cm² の範囲で変化させた実験、並びに約 225 kg/cm² の一定反応圧の下に配合油を用いた場合と用いない場合の実験を、反応温度 400°C において住吉炭を用いて行なった。水素圧の増大および配合油の存在は、反応率を増大させる影響があることを認めた²⁾。

また本研究に用いた赤泥—硫黄系触媒について助触媒硫黄の効果を検討した。住吉炭の水素化分解反応率に対し、硫黄のみでは触媒作用を有せず、むしろ負に働いているが、赤泥触媒に添加することにより赤泥の触媒作用効果を高める作用を有していることを認めた³⁾。赤泥—硫黄系触媒の効果に対する速度論的研究は、別稿⁴⁾ に詳細を述べる予定である。

文 献

- 1) 岡本・進藤・石井：北大工彙報, 4, 58 (1950), 7, 94 (1952). 「硫酸」, 4, 125 (1951).
- 2) 武谷・石井・前河：化工協会第26年会講演 (1961).
- 3) 武谷・石井・前河：日化第15年会講演 (1962).
- 4) 武谷・石井・前河・千葉：工化誌投稿予定.
- 5) 武谷・石井・前河：第4回高圧討論会講演 (1962).