HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	連続装置による石炭の高圧水素化分解
Author(s)	武谷, 愿; 石井, 忠雄; 伊藤, 光臣 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 151-172
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40742
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_151-172.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

連続装置による石炭の高圧水素化分解*

(北大工) 武谷 愿 石井忠雄 伊藤光臣 久郷昌夫
林 茂* 前河涌典 真壁正孝 牧野和夫
山口義見 横山 晋 相沢園子
(北工試) 長井 弘 赤間 晃 小池 茂 広田和一**

Studies on the Continuous Coal Hydrogenation Process

Gen TAKEYA, Tadao ISHII, Mitsuomi ITOH, Masao KUGO,
Shigeru HAYASHI, Yousuke MAEKAWA, Masataka MAKABE,
Kazuo MAKINO, Yoshimi YAMAGUCHI, Susumu YOKOYAMA
Sonoko AIZAWA,
Hiroshi NAGAI, Akira AKAMA, Shigeru KOIKE,
Waichi HIROTA

Abstract

As part of the studies on coal hydrogenation for the purpose of producing aromatic chemicals from coal, experimental work with a small-scale continuous apparatus has been carried out in our laboratory since 1956.

The object of these experiments was to study optimum operating conditions of coal hydrogenation in a flow system, together with a detailed examination on various components of hydrogenated-oils.

The flow diagram of the continuous coal hydrogenation apparatus, the reactor and a double-acting paste pump used are shown in Fig. III-1, III-8, III-9-1, III-9-2, III-9-3 and III-3 respectively.

The apparatus was operated under the following reaction conditions: reaction temperature 425-450°C, hydrogen pressure 200 kg/cm^2, feed rate of coal paste 8 ℓ/hr, gas circulation rate in the high pressure reaction system 30 m^3 (N.T.P.)/hr.

A description is made on the improvement in the small-scale experimental paste pump; where previously a single ball valve was used (Fig. III-5), two special shaped ball valves were placed in the suction and delivery pipes (Fig. III-6). The measurement of the flow rate of high pressure hydrogen circulated was conducted through a differential pressure gauge of a direct-sighted type with a pressure proof glass in its body and mercury as the indicating liquid medium (Fig. III-10).

The coal paste prepared as described in the foregoing report gave a satisfactory

* 北海道大学工学部武谷研究室と北海道立工業試験場との共同研究による。
** 現在は転職。

yield of hydrogenated oils (Table III-1, III-4).

Three experimental results on the hydrogenation of Sumiyoshi coal were reported together with 8 hr operational data (Fig. III-13, III-14, III-15; Table III-2, III-3).

Crude oil produced by coal hydrogenation was distilled into 4 fractions and the total fraction boiling under 280°C was separated into phenolic oils, basic oils and hydrocarbon oils. Those experimental results are shown as compared with that of oils from the hydrogenation of the same Sumiyoshi coal with a rotating batch-type autoclave, capable of treating 1000 g of coal paste, in Table III-5 and III-6.

An example of aromatic components in hydrogenated oil analysed in detail is shown in Table III-7.

1. 緒　　言

石炭の液相水素化分解を工業化する場合，流通系による連続化の実現が第一段階である。試験用連続装置による石炭の高圧水素化分解の技術的経験は，わが国では，1930年頃から始まり1937年以降工業化に進み，わが国独自の開発技術[1]もあるが，欧米にくらべて完成された工業技術の体系を作りだすまでには至っていない。従って，この種の研究の記録は，小型試験装置によるものであっても貴重である。北大における石炭の高圧水素化分解に関しては，既に2, 3の総括的な報告に，その目的，連続装置及び操作法の概要，実施例等を述べた[2)~4)]。この報文では連続装置による石炭水素化分解の操作と実験結果について，既往に述べ得なかった点の詳細にふれて補足しつつ述べる。

2. 実験ならびに考察

2·1 実験装置および実験方法

2·1·1 小型連続装置および操作の概要

本装置の原型は，昭和14年北海道大学工学部燃料学研究室の創設当時に設置したものである。昭和31年に反応塔，生成物取出系，高圧循環ポンプ，計器類などに改造を加えて，標準反応条件を水素圧200 kg/cm², 温度450 °C, 石炭ペースト送入量6～10 ℓ/hr, 水素循環量50 m³/hr (N.T.P.) とし，整定実験時間8～10時間で運転して粗油約50 ℓ を収得しうるように計画したものである。

その系統図は Fig. III-1 に示すように，ペースト送入系，ペースト予熱器 E, オーバーフロー型反応塔 G, 高低温分離器 H, J, 生成物取出系，軽質油分離系 N, 圧縮機 A および水素循環ポンプ C などの系より成る。水素は市販の電解圧縮水素をボンブからガスメーターを通してガスタンクに入れ，水素圧縮機（最高圧300 kg/cm², 10 m³/hr）で200 kg/cm² に加圧して蓄圧器 D からペースト予熱器 E_1 および E_2 に送る。石炭ペーストは貯槽からギヤーポンプおよびペーストポンプ(200 kg/cm², 2～20 ℓ/hr) を経て200 kg/cm² に昇圧され，同じく200kg/cm² に加圧された水素と合流し，予熱器を通って反応塔 G の底から連続的に入り，水素気泡とと

もに塔内を上昇しつつ 450°C, 200 kg/cm² の条件の下に反応する。反応塔は 18 : 8 Cr-Ni 鋼製, 内径 86 mm, 高さ約 3 m, 塔頂から約 80 cm までの部分には水冷内筒を入れてある。塔底から約 2 m の高さまでが反応帯 (追加予熱帯を含む) で, この部分を電熱によって外部加熱する。反応塔内の水素気泡の全容積は, 正確には判らないが, 液状物の滞留時間は 0.8～1.2 時間 (平均 1 時間) の設計である。生成油は残渣を含む液相重質油を反応塔内の オーバーフローパイプ (内径 12 mm, 高さ 1.9 m) によって, 塔と等しい圧力の下に連続的に冷却器 H に溢流させ, ここで 250°C 以下に冷却し, ついで高圧受器 I を経て 80°C 以下で系外に取り出す。冷却器 H および I には水冷コイルを内蔵させてある。軽質油およびガスは塔頂より連続的に抜き出し, 200 atm のまま冷却器 K, L および分離器 N_1, N_2, N_3 を経て, 軽質油を高圧受器 M および O

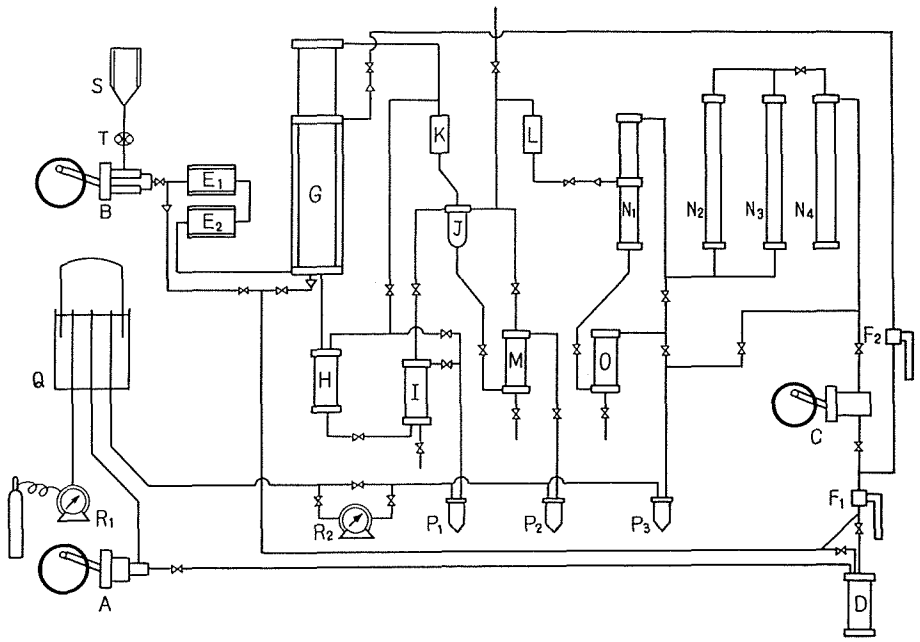


Fig. III-1. Diagrammatical flowsheet of continuous liquid phase coal hydrogenation

A : Hydrogen compressor
B : High-pressure paste pump
C : High-pressure gas circulation pump
D : High-pressure hydrogen accumulator
E_1, E_2 : Preheater
F_1, F_2 : High-pressure gas flowmeter
G : Reactor
H : First heavy oil (including sludge) receiver under working pressure
I : Second heavy oil (including sludge) receiver under working pressure with inner cooling coil
J : Oil separator under working pressure
K, L : Cooling coil under working pressure
M : Middle oil receiver under working pressure
N_1 : Light oil separator with Raschig rings
N_2, N_3 : Light oil mist separator under working pressure
N_4 : High pressure gas reservoir
O : Light oil receiver
P_1, P_2, P_3 : Oil trap under normal pressure
Q : Gas holder
R_1, R_2 : Gas meter
S : Coal paste stock tank
T : Gear pump

に分離し，通路の抵抗によって僅かに圧力低下をきたした反応後ガスは，高圧循環ポンプによって昇圧し系内にもどす。循環ポンプはガス圧 200 atm，20°C で 300 ℓ/hr および 600 ℓ/hr の能力のもの 2 台（1 台は予備）を用いている。

反応条件に到達したのち，反応の進行によって循環系内に CH_4 が蓄積されるので，循環ガス系から一部のガスを取り，ガス中の CH_4 濃度をメタンメーターにより連続的に分析し，かつ循環ガスの一部を排棄し，200 kg/cm² の水素圧縮機で新鮮な水素を系内に連続的に補充することは常法のとおりである。本研究においては，高圧ガス循環系内の水素純度は 80% を下らないようにしている。また反応塔内の反応熱による温度上昇の制御には，塔内 2 カ所から冷水素を吹き込む程度で，効果的に容易に温度の上昇を防止できた（褐炭ペーストの連続水添の場合）。原料水素に対しては水素中の酸素をラウター式酸素メーターを用いて連続的に分析する。なお循環ガス量および反応塔内への冷却用水素量の測定には，直視型高圧ガス流量計（水銀を用いた差圧計）を用いている。ガスタンクは原料ガス用および排ガス用として 5 m³ のもの 2 基を用いている。

実験開始の際は，クレオソート油を送通しつつ反応塔の温度を上昇し，途中からペースト

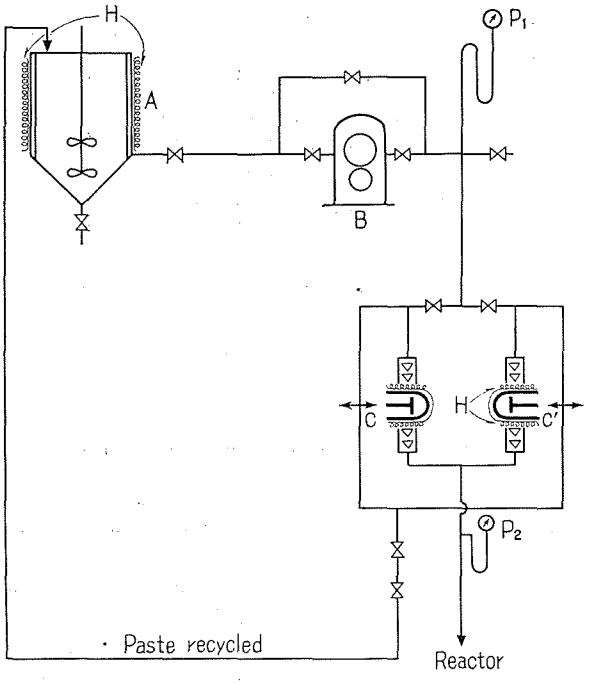


Fig. III-2. Flow sheet of paste feeding system under high pressure

A : Coal paste stock tank
B : Gear pump
C, C′ : Paste pump cylinder
P_1, P_2 : Pressure gauge
H : Heater

に切り換えるコールドスタートをとっているが，反応開始までの温度上昇と整定実験終了後の冷却には，それぞれ約6時間を要する。液状生成物を高圧受器から取り出す減圧弁は摩耗が激しい。これに対し旧装置では減圧弁の前に抵抗パイプを用いたが，現在は取り出しの際各容器(I, M, O)を一時 200 kg/cm² の高圧系から遮断し，高圧受器内のガス圧を 20 kg/cm² くらいまで低下させた後，液状物を取り出す方法をとっている。

2·1·2 ペースト送入装置および送入方法

本連続実験に使用した石炭ペーストの製法及び性状は別報のとおりで，石炭対配合油の比2:8の混炭油を熱処理した後，生石炭を加え 4:6 の比にしたものを用いた。ペースト送入装置およびペーストポンプの構造は，Fig. III-2 及び Fig. III-3 に示した。石炭ペーストは内容積10 ℓ の貯槽内で，撹拌器によって絶えず撹拌され石炭粒子の沈降を防止し，また外部ヒーターによって 80～90°C に保たれる。貯槽からペーストポンプまでのペーストの輸送は，容量 20 ℓ/min のギャーポンプ (100 r.p.m.) を用いて行ない，ペーストポンプの吸入量以上の余剰のペースト量は，バイパスにより再びペースト貯槽へ返還される。ペーストポンプは単動プランジャーポンプを2個組み合わせたもので，それぞれに2段の逆止弁つき吸入弁，吐出弁がついており，吸入側のペースト圧力は 3～4 kg/cm² で，吐出側は 200 kg/cm² である。ペーストポンプの容量は，ピストンのストロークの長さの変更，またはモーター附属の無段変速機を使用して回転数 (ストローク数) を変えることによって，容易に調節することができ，200 kg/cm² で 0～30 ℓ/hr の容量を有する。ピストンの径は 12 mm で通常使用する時は，ストローク長さを 40 mm，ストローク数を毎分 35～45 回にし，8～10 ℓ/hr の流量で用いる。ギャーポンプ，ペ

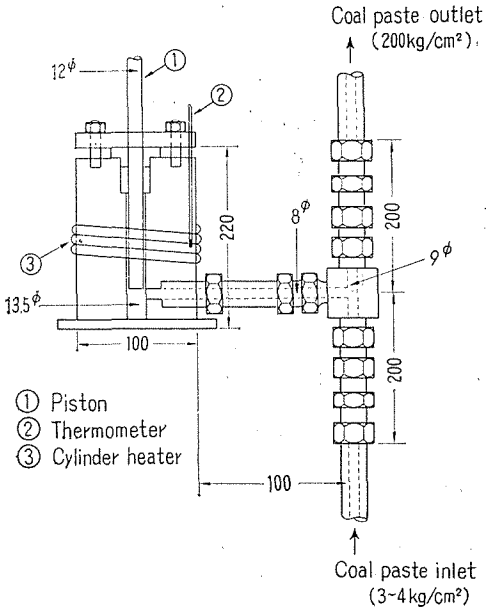


Fig. III-3. Coal paste pump cylinder

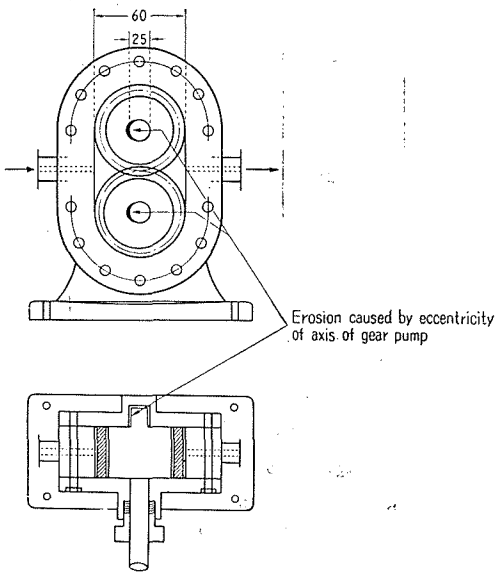


Fig. III-4. Gear pump for coal paste

ーストポンプの要部は共に電熱で80～100°Cに保温されている。連続運転中送入ペーストの計量は，一定時間毎に石炭ペーストをペースト貯槽に補充するので，この補充量をもってペースト送入量とした。

実験初期において，ギャーポンプおよびペーストポンプによる約10時間の連続ペースト送入実験を単独に行なったところ，ギャーケース内面とギャー軸受けがFig. III-4のように摩耗し，吐出側の圧力が1～2 kg/cm² 位に低下し，必要な輸送圧力が得られなくなったことがある。これは油のみの輸送の場合は起らないが，石炭ペーストの輸送の場合に軸受けが吐出弁におされて吸入側に片寄ったため生じたもので，ギャーポンプに要求される吐出量に適応して回転数をなるべく減らすことによって，かなり防止することができる。さらに石炭ペーストを長時間連続圧送するためには，ギャーポンプの材質，軸受け，軸受け支持位置等を改良して完全を期する必要がある。ただし昭和37年に新たに設置した新型ペーストポンプでは，ギャーポンプの吐出側圧力は余り問題にしなくてよいことを認めた。

また同じく実験初期においてペーストポンプの逆止弁に，Fig. III-5に示す如き1個の球弁による逆止弁を用いたが，弁座の隅に石炭粒子が沈降したり，球弁が弁座に密着して作動しなくなったりすることが，たびたび起こったため，Fig. III-3，Fig. III-6に示す如き2段式の弁に改良し，確実に作動するようになった。

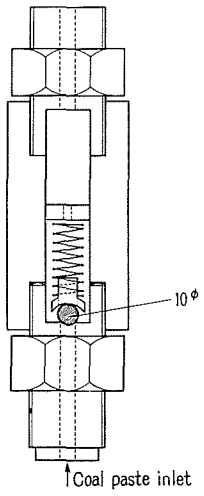


Fig. III-5.
High pressure check valve of paste pump

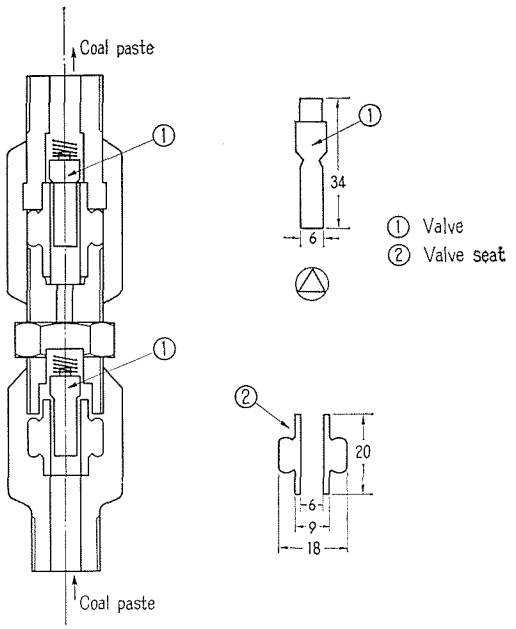


Fig. III-6. Improved high pressure check valve of paste pump

2·1·3 ペースト予熱器

予熱器は 18 : 8 Cr–Ni 鋼管 5 本，各管の内径 12 mm，外径 20 mm，長さ 1000 mm のものを一組とし，直列に連結して直径 27 cm，長さ 80 cm の電熱式円筒型ブロックに収め，各管の連結部を保温したもの 2 ケ (E_1 および E_2 各 8 kW，予熱管全長 10 m) を用いた。5 本一組の予熱管は一組ごとに円筒形のステンレス板で囲んであり，過熱を防ぐためステンレス板を隔ててその外部にある電熱体で加熱を行なうようにしてある。管内壁の過熱を避けコークス化を防止するため，安全を期して管壁温度を 250°C 以下に抑え，従って管内を通過するペーストの出口温度は最高 200°C にとって実験を行なった。さらにコークス化防止の万全を期するため，ペースト送入量 8 ℓ/hr に対して循環水素と新水素の合計量 30～50 m^3 (N.T.P.)/hr という大量を使用することにした。このような安全操作の結果，運転後の予熱管開放検査でも固形物の管内附着はこれまでほとんど認めることがなかった。ただしかりに予熱管の閉塞が起こった場合には，水素は E_1 または E_2 の片方のみを通すか，または両者を通さず反応塔に送り込むことができるような配管もとってある。このような安全措置* をとる理由は，予熱管内が石炭ペーストからのコークス生成によって閉塞すれば，そのことだけで直ちに実験を中止しなければならな

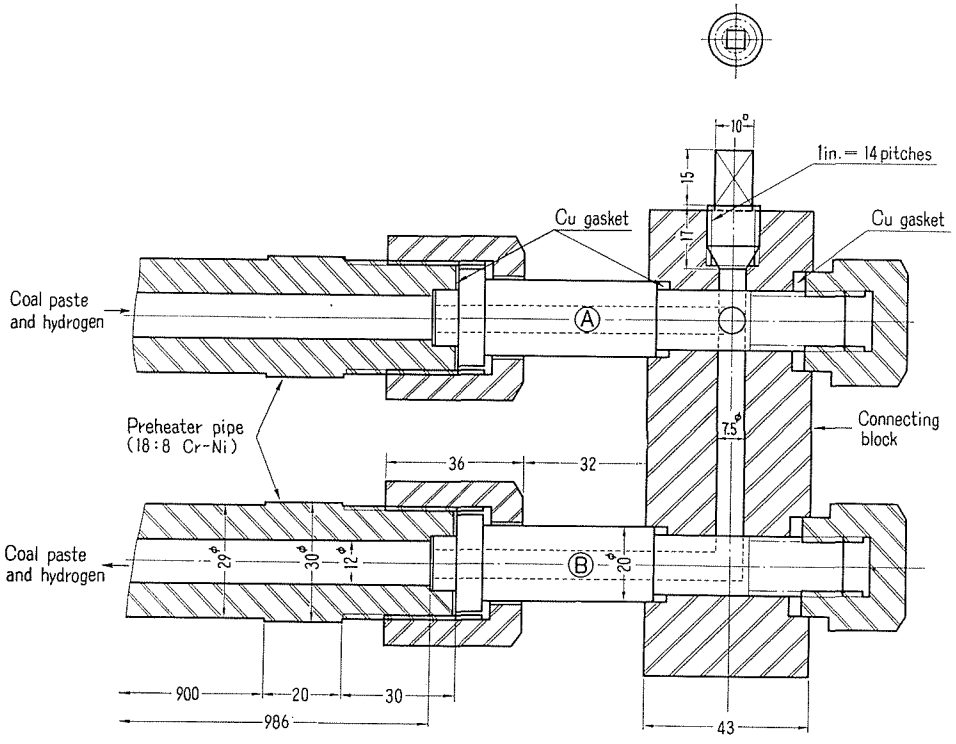


Fig. III-7. Connecting part of preheater pipe (Scale 1/2)

* 石炭ペーストの高圧水素化分解は発熱反応であり，後述の高圧示差熱装置を研究開発するまでは，反応熱発生開始温度を正確に知ることもできなかった。

いからである。

各予熱管の連結部の構造を Fig. III-7 に示した。連結用ブロックにはA部からB部にかけ，径 6 mm の孔がペースト通路兼掃除孔として設けてある。この部分は連結ブロックと管とを締め付ける際に伸び易いため，実験の初期には微小な漏洩の因をなしたが，この孔の部分の改造によって，以後は予熱管の漏洩を完全に防止することができた。

2·1·4 反 応 塔

反応塔は 18 : 8 Cr-Ni 鋼製の内径 86 mm，外径 144 mm，長さ 1 m の耐圧容器 3 個を縦に結合したもので，全長約 3 m，下部 2 個が反応帯となる。塔内の液相反応層の有効高さは底部より 1911 mm までである。最上部の耐圧容器 1 個は水冷内筒を有しており，塔内を標準反応温度 450°C で運転する時に，塔頂の出口温度を 180～200°C に低く抑え，軽質生成油の一部を凝縮して反応塔内に還流するようにしてある。また塔底から高さ 1911 mm のオーバフローパイプ(内径12 mm) が立ち，反応内容物をこのパイプにより軽質油（およびガス）と重質油（および固体）とに反応塔内で分離するようにした (Fig. III-8, III-9-1, III-9-2, III-9-3)。小型連続反応装置におけるこの形式の反応塔では，少なくとも塔内での軽質油の過度の蒸発を防止し，液面保持に効果があり，あわせて固体残渣を含む重質油の塔外への抜出しを容易にする（軽質油が重質油に逆混入する）など，操作上の効果を期待することができる。

反応塔の下部2筒の反応帯は電熱器（容量 8 kW，4 個）で加熱され，最上部の冷却筒と反応塔の中間にあるフランジの外側は，電熱を用いず保温してある。

反応塔内にはオーバーフローパイプのほかに，温度計用の高圧保護管（アルメル・クロメル熱電対4本)，冷却用水素吹込管が入れてある。温度測定

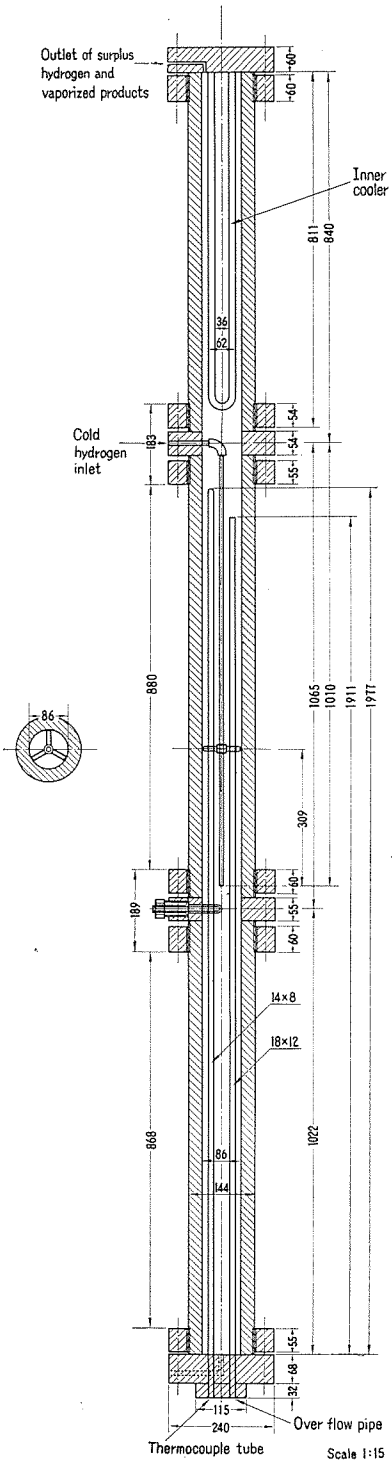


Fig. III-8. Reactor

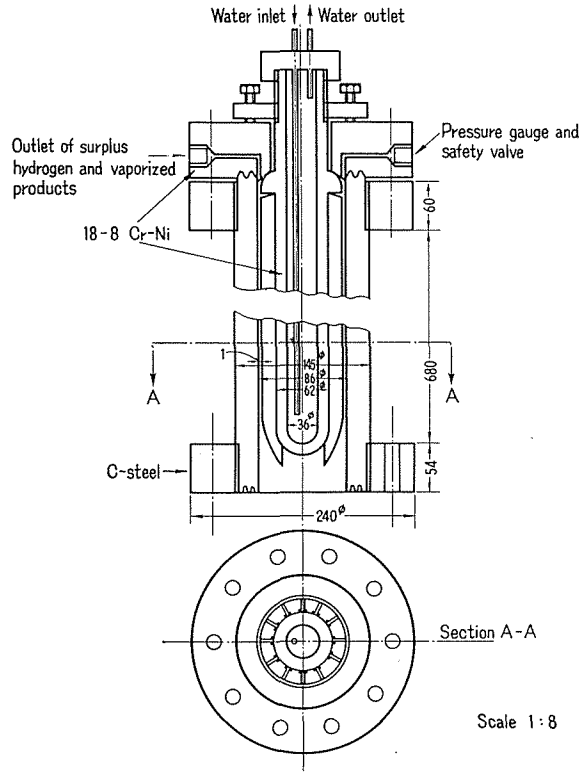


Fig. III-9-1. Top portion (inner cooler) of reactor

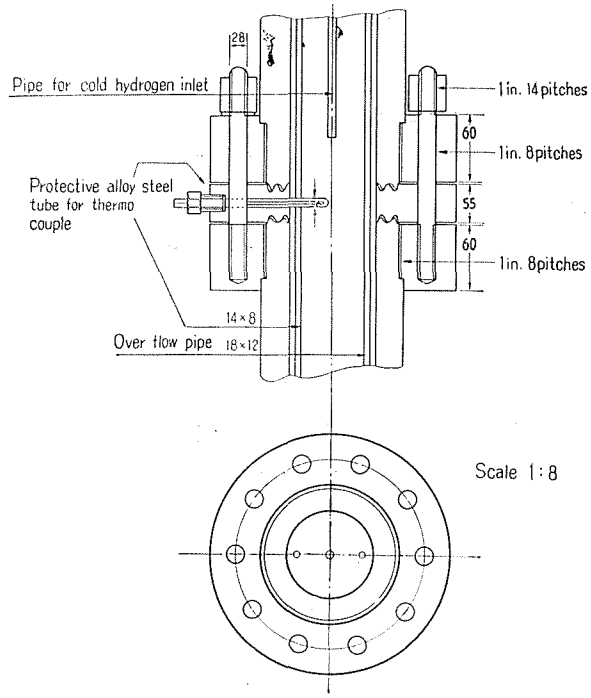


Fig. III-9-2. Connecting parts at the middle portion of reactor

点は4点あり，最下部フランジより約40，102，140，200 cmに位置している。冷却用水素の噴出口は下部から約100 cmの位置にある。最下部の入口から石炭ペーストと水素混合物が入り，水素はかなり過剰に入れるようにしているから反応熱はこれによって吸収される。しかし反応による発熱の甚だしい場合には，経験上さらに冷却用水素を入れる必要があった。反応塔最上部の冷却筒と反応塔出口温度の調節は，冷却筒に送る水量によって容易に行なうことができる。

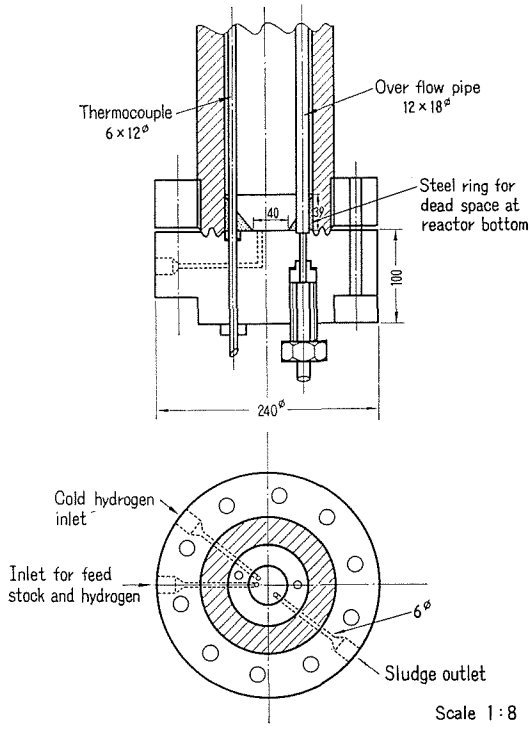


Fig. III-9-3. Reactor bottom

実測によれば反応塔は内部温度を450°Cに上昇する過程において，全長約3 mに対して約25 mmの熱膨脹による伸びを示した。このため架台で下端を支持した反応塔の上端は，固定せずに鋼球ベアリングで4方から支えて上方への伸びを自由にしてある。また実験の初期には塔上部に取り付けられたガス及び軽質油の出口高圧管のつけ根から，少量の漏洩を経験したので出口高圧管に湾曲したエキスパンションを充分に取るように改造し，漏洩を完全に防止した。

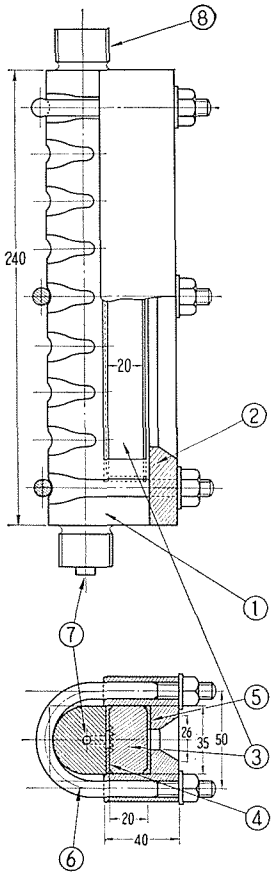
昭和31年に試験を始めた頭初には，反応塔フランジ部，特に反応帯にあたる塔下端より約1 mの位置のフランジ部からの漏洩があった。反応温度450°Cの場合，反応塔外壁温度は500～520°Cに達するが，高温部にある筒継ぎ手のフランジ部は，反応時の高温高圧に耐えるものでなければならない。漏洩の原因を調査した結果，(Fig. III-9-2)に示すようにボルトと各フランジの材質の違いによる熱膨脹率の差によって，フランジに過大な曲げの力が加わり，フランジが弯曲したためであった。新たにフラジンの厚さを10 mm厚く造り直し，材質も3枚のフランジを全部18:8 Cr-Ni鋼 (SUS 27) 製とし，ボルト材はSUS 21とし太さも25.4 mmφから28 mmφに改造した。また塔周辺部のフランジのネジ込みを充分にして強度を充分に与えフランジ外周の保温も比較的薄くして，フランジの表面温度を出来るだけ低く保つようにした。これ等の改造及び注意によってフランジ部からの漏洩を完全に防止することが出来た。

このような高温高圧反応塔の中間を，フランジ継ぎ手とすることは勿論望ましくないが，設備経費の節約のため2本つなぎの反応塔の更新を見送ったことによるものである。

2·1·5 水素流量の測定

連続装置による初期の実験においては，前述のように予熱器及び反応塔内コークス化の防止と攪拌を考慮して，ペースト送入量 8 ℓ/hr に対して多量の水素（循環水素，新水素の合計約 50 m^3/hr）を用いた。この量はドイツの工業的石炭液化の実施例の冷却水素を含めた全量の 3～4 倍に相当する[5]。しかしその後の運転においては水素量を約 30 m^3/hr に減らしても予熱管におけるコークス化防止，反応塔内の発熱除去と反応温度の制御の目的を達することができた。高圧水素の送入量を適確に管理することは，反応塔を定常条件に保持するための重要な因子の一つである。

この研究の小型連続装置に使用するのに適した 200～300 kg/cm^2 の高圧ガス流体を，連続的かつ正確に計測できる高圧ガス流量計として，高価な既製品はあるが，価格の手頃なもので性能の満足なものは見当らない。よって当研究室では直視式のオリフィス型高圧流量計を設計し，使用目的の範囲で検定し高圧ガス流量の管理に使用した。この流量計の直視式差圧計を Fig. III-10 に示した。この差圧計は水銀の入る溝を有する耐圧ガラスを，上面は石綿板，下面はフアィバーパッキングを介して，両側から U 字型ボルトとナットで締め付けたものである。実験の初期には締めつけ強さの均等性を得ることが難かしく，長さ及び幅の方向にたわみ，高圧ガスの漏洩を完全に防止するような締め付け強さの均一調整に難点があった。締め付けに熟練し種々のテストをした後，使用にあたっては，先づ 300 kg/cm^2 の水圧テストを行ない，水素圧 250 kg/cm^2 をかけて，24 時間以上保持してガス漏洩の無いことを確かめた後用いることにした。かつ 1 回の実験から次回の実験に移る間の使用しない時にも，200 kg/cm^2 の水素圧をかけたままにし，急激な圧力の変化による耐圧ガラスの歪の発生を避けるよう



① Flowmeter body
② Cap
③ pressure proof glass (35×20×188)
④ Vulcanized fiber gasket
⑤ Asbestos gasket
⑥ U bolt
⑦ Tube and hole containing mercury
⑧ Connection to high pressure side

Fig. III-10. Differential pressure gauge for measurement of high pressure hydrogen flow

な工夫と注意を払った。このような措置をとり始めた以後は，使用目的にほぼ合致するようになった。

連続式水添装置の中の反応塔その他の高圧容器系を蓄圧系とし，この中に蓄えた高圧水素ガスを高圧循環系の高圧管オリフイスに流し，且つ高圧容器系に新水素をガス圧縮機で一定圧になるように補給しつつ，高圧ガス流量計の差圧と高圧ガス流量の関係を求め，この高圧ガス流量計の検定を行なった。高圧管オリフイスを通った高圧水素ガスは減圧弁を用いて常圧におとし，ガスメーターを通した後ガスタンクに補集して計量を行なった。以上の操作によって求めた高圧ガス流量（常圧換算）と直視式高圧水銀差圧計の差圧との関係（検量線）を Fig. III-11 に示した。本研究の流量範囲でこれを用いて流量を管理した。

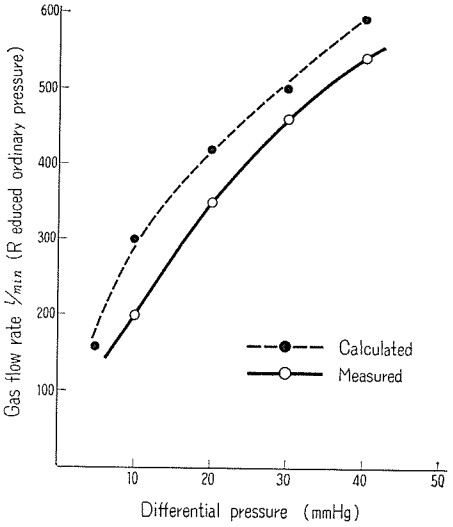


Fig. III-11. The relationship between gas flow rate and differential pressure in gas meter

2·1·6 生成油および生成ガスの取扱い

連続装置による整定実験の間に，高圧受器 I, M, O から生成油が抜き出されるが，その中から一定時間毎にとり別けた試料（約 500 g）について，比重，水分，ベンゼン不溶残渣，蒸留性状を求め，実験の経過および操作法の適否を判定する。実験終了後，全整定期間中の生成油は全部を合して，まず大型粗留器により数種の留分に分割する。大型粗留器は減圧および水蒸気蒸留兼用バッチ式装置で，張込容量 16 kg（粗油），上部に 100 ϕ×2000 mm のコルパック(8 mmϕ) 充填塔を附属している。これによって，留分 I ～200°C, II 200～230°C, III 230～280°C, IV 280～350°C の 4 留分と釜残とに分別する。ついで留分 I, II, III の全部について，酸性油，塩基性油，中性油の分離および定量を行ない（必要に応じ再蒸留，精製を行なう），精密蒸留装置の 2 種または 1 種を用いて精留を行なうと共に，成分検索試料を調製する。精密蒸留装置の一つは全自動式コルクパック充填型精密分留装置で張込容量 1 kg，理論段数 60 段，他の一つは同心管型精密分留装置で張込容量 5～50 cc，理論段数 110 段のものである。精密蒸留によって得た狭い沸点範囲の試料に対し，目的に応じて，以下の物理的または化学的分析法を適宜用いている。

(A) 物理的方法

(1) 比重，屈折率，融点，アニリン点，(2) 赤外分光分析（日立 EPI 型），(3) 紫外分光分析（日立 EPS 型），(4) カラムクロマトグラフイーおよびガスクロマトグラフイー（島津 I A 型）。

(B) 化学的方法

(1) 硫酸法による炭化水素の分析，(2) アセチル化法による第一級アミンの定量，(3) ピク

ラート法，(4) ヂアゾ化法による酸性油の定量，(5) 塩化銅錯塩法による第三級アミンの定性と定量，(6) 松材反応による第二級アミンの検出，その他。

連続装置運転中の，送入ガス中の酸素および生成ガス中のメタン量は，前述のようにそれぞれラウター・酸素分析計，ラウター・メタン分析計で連続的に検定されている。このほかに併行して原料ガスは，水素ガスタンクと水素圧縮機のサクション部で2重に試料をとり，また高圧ガス循環系のガスは1～2時間ごとに採取し，ヘンペル式ガス分析装置にて分析する。この分析結果と送入ガス及び排出ガスの計量値とを用いて，物質収支をとり，生成ガス量及び消費水素量を算出した。

2·2 試験成績

連続装置による流通式実験は，当初の数回重質油のみを試料として操作に習熟するための予備試験を行ない，試験の都度，装置各部分の欠点と操作法を改善した。つぎに述べる試験番号5は石炭ペーストによる当初の実験であり，試験番号8および12のものは，装置の改良が進み運転法に習熟した後の運転によるものである。

Table III-1. Coal paste samples

No. of exp.		5	8	12
Sumiyoshi coal (dried)	moisture %	2.20	0.72	0.51
	ash %	7.32	7.73	7.52
Vehicle oil	boiling above 280°C %	—	80	80
	boiling under 280°C %	—	20	20
Ratio of coal to oil		35 : 65	40 : 60	40 : 60
Condition of preparing coal paste		Coal paste heated at 250°C, for 2 hr	Dilute coal paste of 2 : 8 coal oil ratio heated at 350°C, for 1 hr to which coal was added to prepare a 4 : 6 coal-oil ratio paste	

試料炭には水中貯炭した住吉炭を使用した。配合油にはクレオソート油または，これの軽質油分を留去したものを用いた。試料炭およびペースト製造条件は Table III-1 に示すとおりである。触媒として原料石炭に対して3% の赤泥＋硫黄を，石炭ペースト送入の際加えた。ペーストの粘度は Fig. III-12 に示したとおりで，80°C 附近（ペーストポンプの温度）において 500～1500 c.p. の低い粘度を有する。

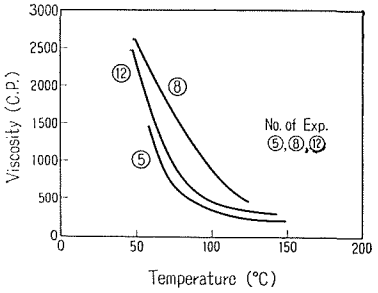


Fig. III-12. Viscosity of coal paste in experiments No. 5 No. 8, No. 12

2·2·1 運転経過

第5, 8および12回の実験の運転経過は，Fig. III-13 Fig. III-14 および Fig. III-15 に概要を示したとおりである。第5回の運転では反応温度 450°C に達すると同時に温度の急上昇（500 °C 以上）を生じた。この時刻にお

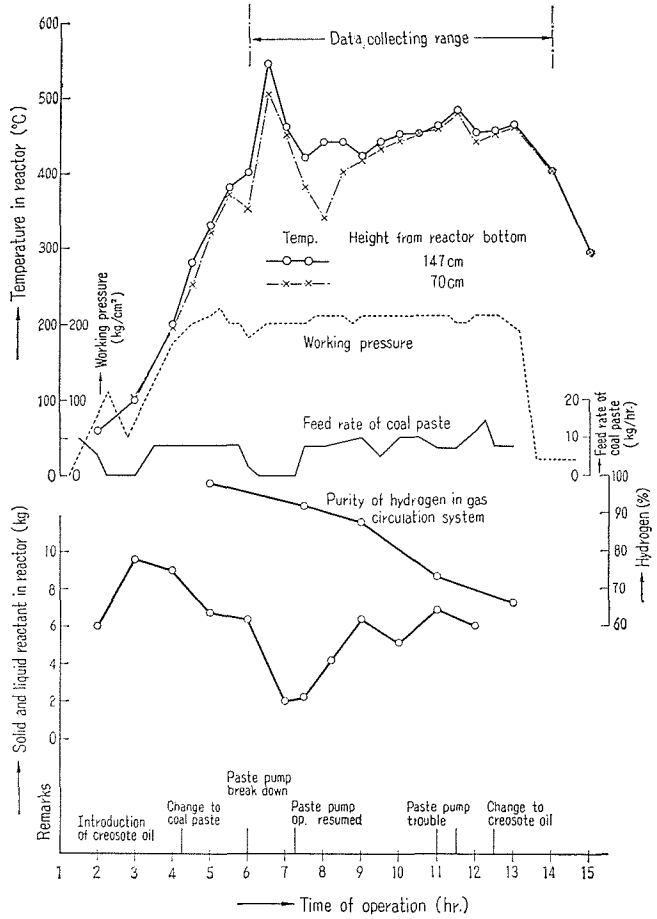


Fig. III-13. Time course of continuous coal hydrogenation (Exp No. 5)

いて反応塔内は，スタートの際に送入したクレオソート油が，石炭ペーストによってほぼ完全に置換された時期である。この温度上昇は石炭ペーストの反応熱によるもののように見えるが，塔内の推定石炭量と反応熱の数値[6]から考察すると，むしろ反応塔の 450°C までの加熱過程から継続した余熱に，反応熱が加わった結果によるものと考えられた。また第 5 回の運転において，石炭ペーストを送入し始める時刻に，ペーストポンプが作動不調となったことは，改良前の一段球弁によるペーストポンプ逆止弁の不良によるものであった。

第 8 回の運転は反応温度 425°C を，第 12 回は 450 °C を目標としたものであった。石炭ペーストは，加熱処理ペーストに生石炭を加える方法によって始めて製造したものであるが，ペーストポンプ作動障害は非常に少なかった。反応塔内の反応温度への上昇過程も，ほぼ満足すべき経過を辿ったものである。両回とも循環ガス中のメタン濃度が，反応の推移とともに次第に増加している。

また第 8, 12 回の運転を通じて，スタートから 温度上昇過程の期間のクレオソート油装入

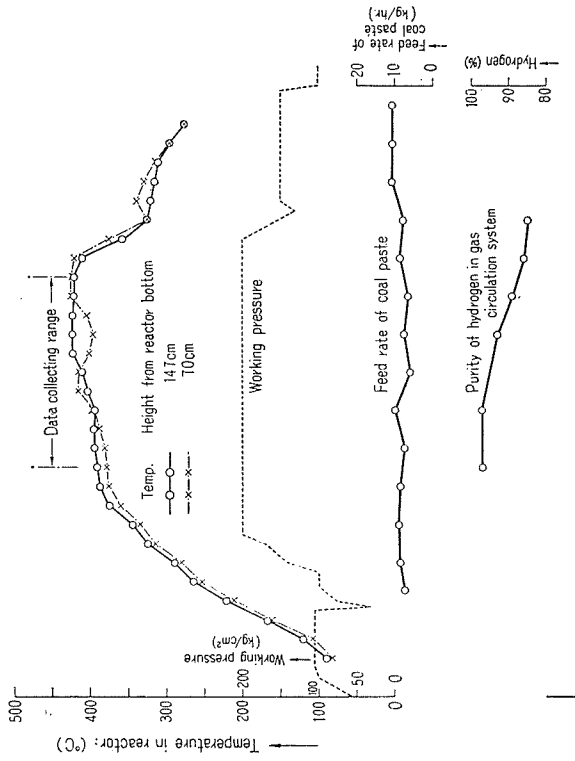


Fig. III-14. Time course of continuous coal hydrogenation (Exp. No 8)

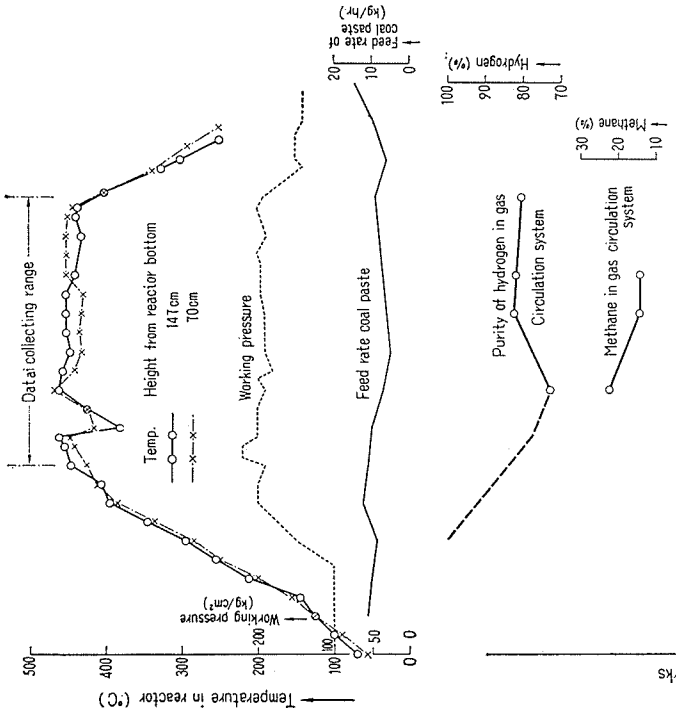


Fig. III-15. Time course of continuous coal hydrogenation (Exp. No 12)

を石炭ペーストに切り替え，約8時間の反応時間を経過した後に，高圧受器より粘稠な生成物が取り出された。このものは高圧系からの円滑な生成物取り出し操作上，可なりの障害となることがあった。この粘稠物生成の原因は明確でないが，この型式の反応塔の構造に一部基因するもののように推察される。

2·2·2 運転成績

運転に使用した石炭ペーストおよび生成油取出量は，Table III-2 に示すとおりである。

Table III-2. Feed and product at each experiment

No. of exp.		5	8	12
Raw material fed in (kg)	Creosote oil	28.4	—	—
	Vehicle oil	—	56.7	43.5
	Coal paste	68.2	40.2	72.2
	Vehicle oil	—	41.1	10.8
	Creosote oil	28.6	22.7	30.4
	Total	125.2	160.7	156.9
Fate of raw material in reactor (kg)	From			
	receiver I	62.5		80.6
	receiver M	14.1	138.3	48.6
	receiver O	2.7		1.5
	receiver N		18.6	0.8
	In reactor		7.3	9.5
	In paste feed system		—	10.0
	Total		164.2	151.0
Hydrogen used	(m^3)	27.6	16.5	25.7
	(kg)	2.48	1.48	2.31

このうち運転データをとった期間の成績を，反応条件とともに Table III-3 に示した。試験番号5では温度が540°C に達した時期も入れてある。生成油中の水分および残渣を求めて石炭ペースト基準の収率に換算すれば，Table III-4 のとおりである。生成油の収率は，反応温度の低い試験番号8の場合に最も多く，試験番号12の場合が最も少いことは，反応条件からみて妥当であろう。反応温度の高低の影響はメタンの生成率にも現われている。残渣量の測定値は取出油をベンゼン洗いして測定したものである。データをとった運転期間中，反応塔から内容物の一部を直接取り出すことが出来れば，運転中の残渣率の正確な平均値が得られるのであるが，このような試料の採取は実験操作上困難であった。試験番号12の場合には反応塔内残留物がやや多いものと思われる。

Table III-4 には連続装置の場合と，ほぼ同様の反応条件で行なった回転式12 ℓ オートクレーブによる実験結果も比較のためにあげてある。後者の場合の試料は乾燥住吉炭（100 メッ

Table III-3. Experimental conditions and results at data collecting range

No. of exp.	5	8	12
Data collecting range (hr)	8	5	7
Reaction temperature (°C)	425-475	390-425	450-460
Reaction pressure (kg/cm²)	205	200	200
Recycle gas (m/hr)*	45	36	36
Paste fed in (kg)	68.2	53.9**	48.7
Total hydrogen consumption (kg)	2.1	0.76	1.45
Total oil produced (kg)	63.7	52.4	44.1
Gas produced $\{CH_4+CO+CO_2$ (kg)	3.60	1.13	3.91
Gas produced $\{(CH_4)$	(3.50)	(0.87)	(3.25)

* Massive amounts of gas circulation was used to prevent coking in preheater pipes.
** Includes a part of vehicle oil.

Table III-4. Material balance in experiments No. 5, No. 8 and No. 12, wt % of coal paste

No. of exp.	5	8	12	Exp. with 12 ℓ-autoclave
Oil produced (%)	90.8	95.0	86.7	90.5
Water produced (%)	2.6	2.1	2.5	5.0
Residue+Loss (%)	4.6	4.3	1.5	3.4
CH_4 (%)	5.0	1.6	6.7	
CO_2 (%)	0.1	0.2	0.6	
CO (%)	—	0.2	0.8	
Hydrogen consumption (%)	3.1	1.4	3.0	
Total (%)	106.2	104.8	101.8	

シユ以下) 400 g とクレオソート油 600 g とを混合し，これに赤泥と硫黄を合計 14.8 g 添加したものである。これを 12 ℓ オートクレーブに装入し水素初圧 100 kg/cm², 450°C で 1 時間反応を行なはしめた。

これによれば生成物の収率の中の水分は，連続装置による場合の方がやや少いが，生成油および未反応炭 (残渣) は，ほぼ同一と見做される。すなわち加熱処理石炭ペーストに，生石炭を添加する製造法による石炭ペーストの水素化分解率は，石炭と油の単なる混合によるペーストのオートクレーブによる分解率に比して，住吉炭の場合には遜色のないことが知られる。

2·2·3 生成油の一般性状

生成油の単蒸留性状と軽質油の組成は，対比のための回転式 12 ℓ オートクレーブ試験の結果とともに Table III-5 に示すとおりである。 12 ℓ オートクレーブ実験による生成油は 300°C までの留分であることが連続装置による場合と異なるが，生成油の性状と大凡その組成 (酸性油·塩基性油·中性油) は，両者の間に可なり良い一致が見られる。これから回転式 12 ℓ

Table III-5. Composition of oils produced, wt % of coal paste

No. of exp.		5	8	12	Exp. with 12 ℓ-autoclave*
Boiling range of fractions	~200°C	3.1	—	2.0	30.3*
	200-230°C	10.6	7.4	—	
	230-280°C	34.2	21.4	22.0	
	280°C~	56.6	73.5	64.7	
Composition of fraction boiling under 280°C	Phenolic oil	5.1	2.5	3.6	3.7*
	Basic oil	3.4	0.8	0.9	1.6*
	Hydrocarbon oil	25.7	18.1	17.6	24.9*

* Fraction boiling under 300°C

オートクレーブによる石炭水添生成油の成分研究は，連続装置によるケミカルズ目的の石炭水添成績を知る上に有用であると言える。

つぎに各試験の中性油，酸性油および塩基性油の精密蒸留 (25 cc 以下の蒸留には同心管型を，100 cc 以上の蒸留には充填型精密蒸留装置を用いる) の結果を Fig. III-16, III-17, III-18, III-19 および III-20 に示した。この図によれば中性油，塩基性油は反応条件により蒸留性状がやや異なるが，酸性油はほぼ同じ性状を示している。

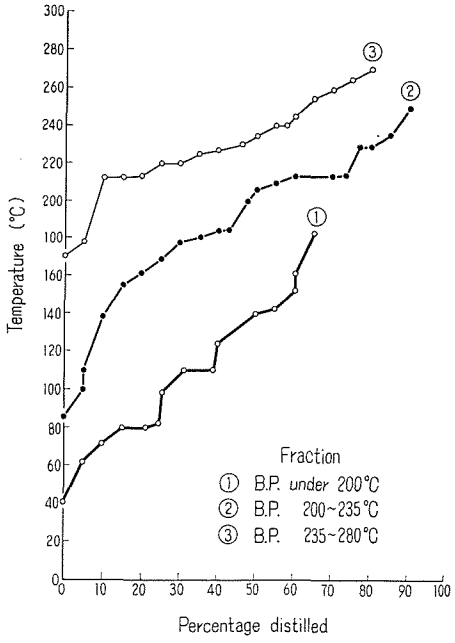


Fig. III-16. Distillation curve of hydrocarbon oil from Sumiyoshi coal hydrogenation (Exp. No. 5)

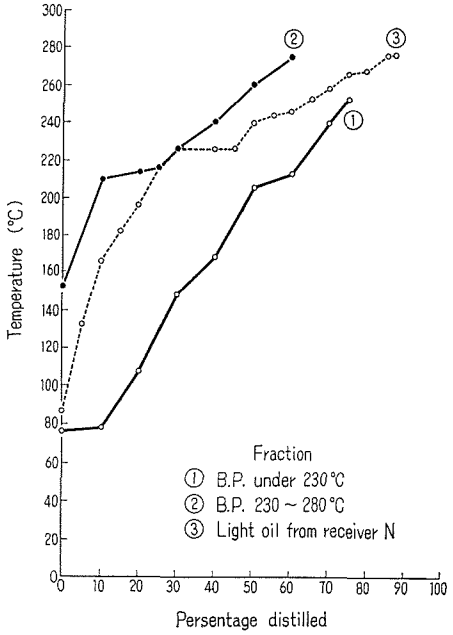


Fig. III-17. Distillation curve of hydrocarbon oil from Sumiyoshi coal hydrogenation (Exp. No. 8)

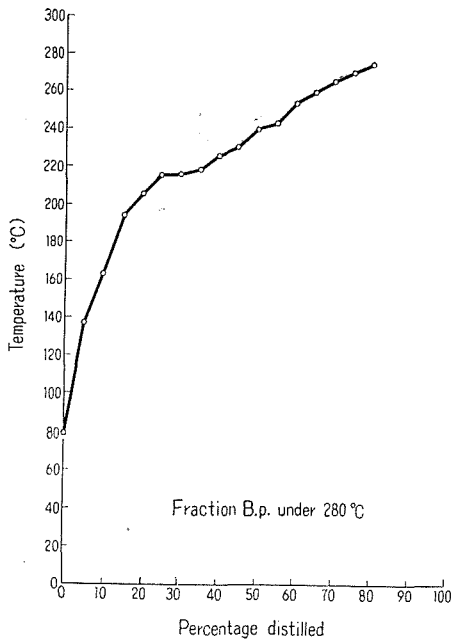


Fig. III-18. Distillation curve of hydrocarbon oil from Sumiyoshi coal hydrogenation (Exp. No. 12)

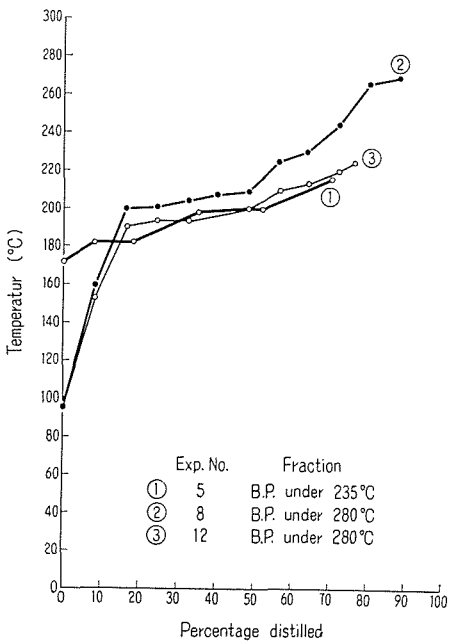


Fig. III-19. Distillation curve of phenolic oil from Sumiyoshi coal hydrogenation

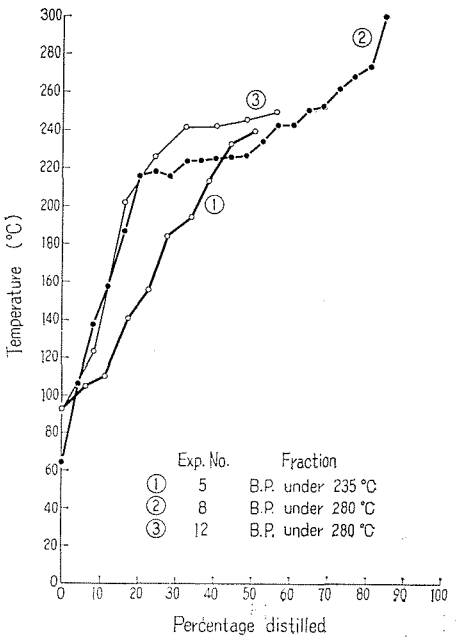


Fig. III-20. Distillation curve of basic oil from Sumiyoshi coal hydrogenation

また Table III-6 に示した生成油各留分の収量の中で，連続装置による場合のナフタリン留分の収量が12ℓオートクレーブ実験によるものより大きいことは，実験条件の差，とくに連続装置による場合の石炭に対する循環水素量が多大であること，などに帰せられるであろう，その他の留分は多少の相異は別として（連続装置による場合のフエノール留分がオートクレーブによる場合に比してやや少い），両者は概観してほぼ同程度の値を与えるものと見做される。

Table III-6. Comparison of oils boiling under 280°C in Exp. No. 5, 8 and 12, wt % of coal paste

	Fraction	b. p. (°C)	No. of exp.			Exp. with 12 L-autoclave* (boiling under 300°C)
			5	8	12	
Phenolic oils	Phenol fraction	~185	0.41	0.11	0.02	0.46
	Cresol fraction	185~205	0.72	0.63	1.50	0.68
	Xylenol fraction	205~225	—	0.77	0.92	0.61
Basic oils	Pyridine Picoline fraction	~150	0.09	0.05	0.07	0.02
	Lutidine Collidine fraction	150~175	—	0.04	0.02	—
	Aniline Toluidine fraction	175~205	0.21	0.05	0.04	0.09
	Xylidine fraction	205~225	0.12	0.19	0.05	0.19
Hydrocarbon oils	Benzene fraction	~105	0.96	0.24	0.50	—
	Toluene fraction	105~115	0.28	0.16	0.18	0.34
	Xylene fraction	115~155	0.94	0.41	0.91	0.89
	Solvent naphtha	155~205	3.02	1.63	1.93	0.48
	Naphthalene fraction	205~225	6.73	4.45	3.92	2.29
	Methyl-naphthalene fraction	225~255	4.31	5.06	3.60	5.08

* Result with a rotating autoclave of batch-type, capable of treating 1 kg of coal paste.

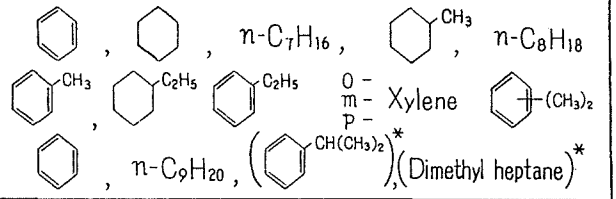
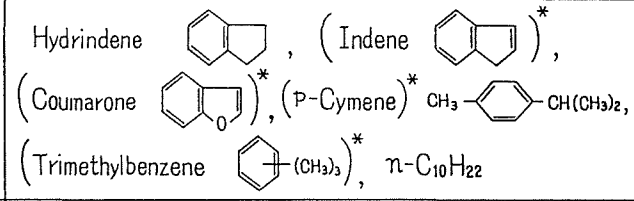
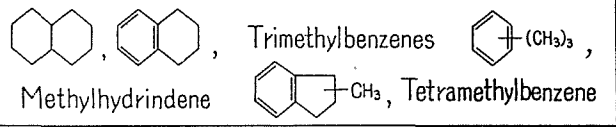
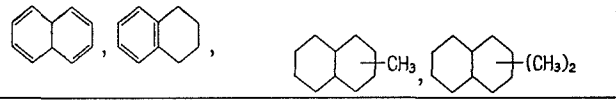
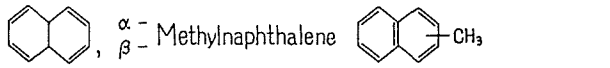
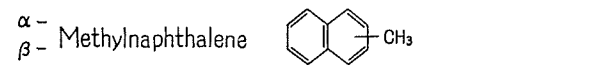
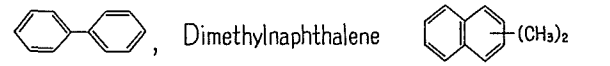
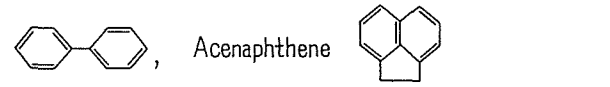
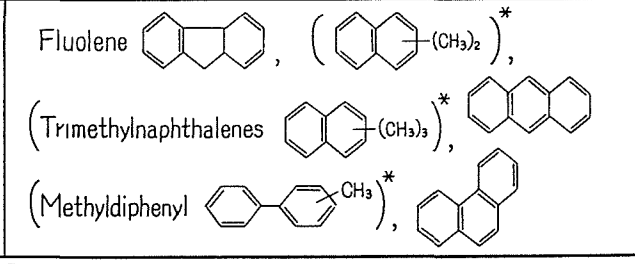
2·2·4 生成油の組成々分

精密蒸留によって得た狭い沸点範囲の試料に対し，物理的または化学的分析法を適宜用いて生成油の組成々分を検索した結果は，Table III-7 のとおりである。

3. 結　　言

芳香族ケミカルズを目的とする石炭の高圧水素化分解法の，新プロセスを研究開発するには，解明を要する問題が非常に多く含まれている。そして問題を工学的基礎研究の遂行範囲に限って考えてみても，(1) 複雑な天然高分子物質である石炭の化学構造，物性，化学反応性がいまだ充分に解明されていない，(2) 石炭のような固体，粉体，あるいは石炭ペーストのような泥状物を高温，高圧下に取扱う化学工学，装置工学の学問分野の未発達，(3) 炭田と炭鉱（原料の産地）を異にする種々の石炭についての地質学的問題の複雑さなど，研究を急速に展開できない理由が多々ある。

Table III-7. Identified components or extrapolated components in primary oil produced by coal hydrogenation (Exp. No. 12)

B.P. (°C)	Hydrocarbon Oils	Phenols
~ 150		
150 ~ 190		
190 ~ 205		
205 ~ 225		
225 ~ 230		
115~130 (25 mmHg)		
130~140 (25 mmHg)		
140~150 (25 mmHg)		
150 ~ 155 (25 mmHg)		

* Extrapolated component

当研究室の実験用連続装置による流通系石炭高圧水添反応の研究においても，実験遂行上種々の問題に遭遇した。この報文に述べた通り，それ等の一つ一つを逐次解決しつつ実験を進めてきたものである。石炭の水添分解法は，石炭を固体から液体に変えて石炭の化学的有効利用をはかる最も重要なプロセスの一つであり，この方法が原理的に可能なことも明らかである。今後の継続研究によつて基礎研究の目標への到達を念願している。

文　献

1) 柴田健三： 燃協誌, **31**, 267 (1952).
2) 武谷愿ほか： 石炭利用技術会議報文 D/21 (1959).
3) 武谷愿： 化学工学, **23**, 314 (1959).
4) 武谷愿ほか： 燃協誌, **41**, 466～77 (1962).
5) Fiat Final Report No. 952 (1947).
6) 武谷, 牧野, 石井, 西野： 第4回高圧討論会10月1962.