HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原料炭の選定と小型連続式装置用石炭ペーストの製法
Author(s)	武谷, 愿; 久郷, 昌夫; 牧野, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 141-149
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40754
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_141-150.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

原料炭の選定と小型連続式装置用石炭ペーストの製法*

武谷　愿　久郷昌夫　牧野和夫
長井　弘　林　茂　真壁正孝
横山　晋　横山慎一　前河涌典

Studies on the Preparation of Coal Paste

Gen TAKEYA, Masao KUGO, Kazuo MAKINO, Hiroshi NAGAI
Shigeru HAYASHI, Masataka MAKABE
Susumu YOKOYAMA, Shinichi YOKOYAMA
and Yousuke MAEKAWA

Abstract

As the reactivity of coal in hydrogenation reaction and the components of hydrogenated oils depend on the rank and type of coal, Krevelen's structural analysis on 15 kinds of Hokkaido coal ranging from peat to caking bituminous coal and their hydrogenation reaction under high pressure with two batch-type autoclaves were conducted. As a result fundamental data for selection of raw coal for hydrogenation were obtained.

In coal hydrogenation under pressure by using a small-scale continuous apparatus in our laboratory, a coal paste with a ratio of 4 : 6 of coal to vehicle oil was used.

The property of coal paste prepared depends upon the characteristics of raw coal and vehicle oil used. It is generally required that the coal paste has a good fluidity, no sedimentation of coal and catalyst particles and high reactivity.

In this report, to determine a suitable feed stock, the relation between viscosity and temperature of coal pastes for 7 types of coal were examined, and 2 types were selected to prepare a suitable feed stock for coal hydrogenation using a small-scale continuous apparatus.

The following is considered as best for the preparation of coal paste. First a dilute coal paste with a ratio of 2 : 8 coal to vehicle oil was prepared. This was heated at 350° C for 1 hr. Next raw coal was added to make a coal paste of 4 : 6.

The above 2 : 8 is for brown coal (Sumiyoshi coal). It was noted that for caking bituminous coal (Yubari coal) the ratio 1.5 : 8.5 preheated at 375° C for 1 hr gave the best results.

The coal paste thus prepared showed a good fluidity and a high stability resulting in a smooth operation of a small-scale high pressure paste pump.

It was also noted that this preparation gave a good yield of hydrogenated oil almost equal to that of ordinary mechanical coal paste of 4 : 6 mixture.

* 本項の研究内容の詳細は工化誌に投稿の予定。

1. 緒　　言

流通系による石炭の高圧水素化分解操作においては，微粉の固体試料を連続的に反応系に送入するために，通常，粉砕した石炭及び触媒をコールタール又は水添重質油と混合し，泥状(液相)の石炭ペーストにして高圧ペーストポンプにかける必要がある。この場合石炭ペーストの物理化学的性状の良否は，実験用連続装置の円滑な運転，安定した定常条件の実現に対して著しい影響を及ぼすものである。即ち石炭ペーストの製造条件が不適当であれば，石炭粒子が分離沈降してペーストポンプの円滑な運転を阻害し，輸送パイプや予熱器での閉塞，輸送系の高圧バルブの作動不良などをひき起こす可能性があり，さらに予熱器および反応塔内での反応速度と反応率，ひいては反応系から固形分を含む残渣スラッジを取出す操作にまで，影響を及ぼすものと予想される。しかも同じ製造条件を用いても以下に述べるように，炭種によって石炭ペーストの物理化学的性状は異なってくるので(Fig. II-1) 甚だやっかいであり，各炭種についての好適条件を求める必要がある。

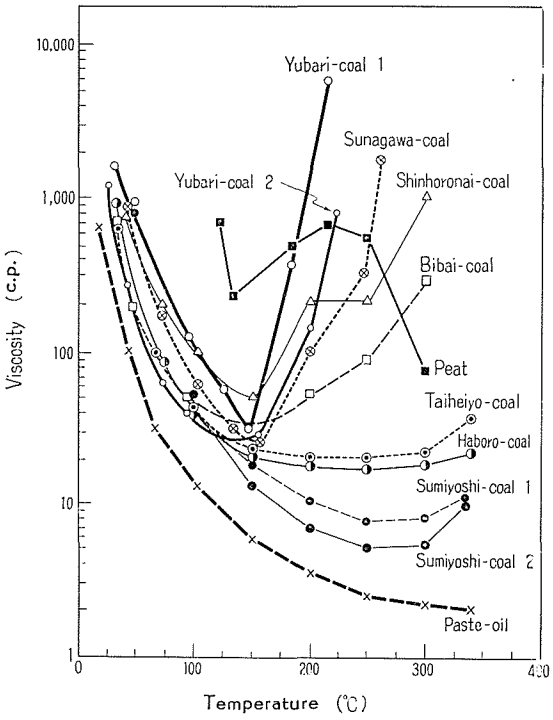

Fig. II-1. Viscosity-temperature curves of various coal pastes (coal 30 wt. %)

2. 原料炭の選定

連続水素化分解のための原料炭は (1) 分解率がよく未反応炭が少ないこと (2) 反応塔内でコークス化物を生じないこと (3) 目的とする製品を多量に生成する石炭であること，などが主として要求される。このため泥炭から粘結性瀝青炭にいたる，種々の石炭化度の北海道炭15種 (Table II-1) について，5ℓ オートクレーブによる反応成績から水素化分解特性を検べ，他方元素分析値による Krevelen の構造解析法の結果と対比して，連続水素化分解用の原料炭の選定に対する基礎資料を求めた。これらの実験結果の一部は既に報告したが[1)~4)]，以下にその要点のみを記す。

(1) 石炭 10, 11 は生成油の収率が最も大であるが軽質油の生成量は少ない。これらの石炭

Table II-1. Analysis of Japanes coals (Hokkaido)

Coal samples	Proximate analysis %				Ultimate analysis % d. a. f. basis				
	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	C	H	N	S	O(diff.)
1 Teine peat	11.72	5.30	46.31	36.67	6.90	5.98	1.80	0.35	30.97
2 Tokachi lignite	18.31	11.51	44.62	25.56	61.50	5.66	1.03	0.03	31.78
3 Sohya coal	16.71	14.75	38.59	29.95	70.25	5.33	1.21	0.38	22.83
4 Haboro coal	13.53	7.05	41.36	38.06	74.58	6.28	0.94	0.02	18.18
5 Sumiyoshi coal	8.06	7.25	38.83	45.86	75.53	6.16	1.21	—	17.10
6 Taiheiyo coal	6.28	6.06	47.10	40.56	76.67	6.35	0.65	—	16.33
7 Shakubetsu coal	8.24	8.65	37.36	45.75	77.59	5.78	1.89	0.58	14.16
8 Showa coal	5.73	15.25	51.66	27.36	79.55	6.24	1.80	0.19	12.22
9 Horonai coal	4.76	7.62	41.07	46.55	79.65	6.22	1.15	0.10	12.88
10 Shinhoronai coal	3.70	4.00	47.32	44.98	80.12	6.47	1.63	0.10	11.18
11 Bibai coal	4.31	3.83	42.36	49.50	80.70	6.02	1.74	0.14	11.40
12 Owada coal	2.82	10.08	39.35	57.75	81.36	6.23	1.05	0.06	11.30
13 Sunagawa coal	2.48	8.78	41.70	47.04	81.66	6.21	1.56	0.19	10.38
14 Yubari coal	0.74	10.81	39.55	48.90	84.55	6.41	1.55	0.13	7.36
15 Ooyubari coal	0.92	9.58	38.82	50.88	85.60	6.61	1.53	0.22	6.04

は芳香族縮合度の大きい石炭であると推察される。(2) 石炭6(4および5も同種と思われる)はきわめて反応性に富み，水素吸収量が少なくて分解し，軽質油の収率は大きい。(3) 石炭14, 13は比較的沸点の低い芳香族炭化水素を多く生成し，原炭の H/C が大でないにもかかわらず飽和炭化水素分を多く生成し，芳香族縮合単位中に水素化分解されやすい脂肪族構造を有するものと解される。

3. 石炭ペーストの組成と性状

過去の人造石油を目的とした石炭液化の原料ペーストには，石炭と配合油の混合比は普通4:6として用いられた。一般にこの混合比 (4:6) の石炭ペーストは，数日間室温に放置或いは加温すると粘性が高くなり，褐炭ペーストでは加熱を継続すると，しばしば固化現象すら起こすことを，著者等はこの連続水添実験の初期に経験した。

炭種による石炭ペーストの相異を次に例示する。Fig. II-1 は各種の北海道炭による石炭ペーストの粘度・温度曲線である。この場合の配合油には，脱晶アントラセン油の 300°C 以下留分をカットしたものを用い，石炭3部に油7部を配合して得た石炭ペーストを，毎分 1°C の加熱速度で常圧下に攪拌しながら昇温し，各温度における粘度を回転粘度計によって測定した結果である。この実験結果から，石炭ペースト (3:7) の粘度は温度の上昇とともに低下するが，160～300°C において再び上昇に転ずる傾向を示し，その様相は Fig. II-1 に見られるように，炭種によって著しい差異がある。とくに粘結炭では 150～160°C で急激に粘度が上昇する特徴がある。なおこのような石炭ペーストの粘度変化の傾向は，ドイツの瀝青炭液化の技術報告[5]と一

致する。

バッチ式の水素化分解装置では，石炭ペーストの性状は実験操作のうえで何等問題とはならないが，連続装置では輸送系において反応温度 (450°C) に到達するまでに，石炭ペーストは上に述べたような常圧で高粘度を示す領域の温度範囲を通過しなければならない。とくに小型連続装置の高圧ペーストポンプはピストン，シリンダー，高圧配管及びバルブが小口径であるために，適正な原料ペーストの性状を確定するまでに至らなかった実験の初期には，先に述べたような高圧バルブの作動不良や管閉塞などの故障を起こし勝ちであった。

昭和35年までに使用してきた著者等のペーストポンプ（後述，連続装置による石炭の高圧水素化分解参照）では，ペーストの送入温度は約80°Cであって，その逆止弁の作動可能なペーストの粘度としては，種々試験の結果，2000 c.p. 以下が必要であることを経験的に確かめた。よって先ず (1) この程度の比較的低い粘度と，(2) 石炭粒子を沈降しない安定性をもち，(3) しかも反応率の高い石炭ペーストの製法を得ることが必要であった。なお第二次世界大戦中石炭液化を実施した朝鮮人造石油阿吾地工場の原料（工業用）は褐炭 (43% 含有) ペーストで，その粘度は3600 c.p. と報ぜられている[2]。

4.　石炭ペーストの製法

石炭ペーストの製造や輸送には従来種々の提案がある。例えば石炭の空気酸化を防ぐため水中または油中で粉砕し石炭ペーストを製造する方法[6]。流動性をよくするため加熱稀薄ペーストに冷濃厚ペーストを混合する方法。ペーストを熱処理 (300～350°C) し，温度を下げず熱油ポンプで輸送する方法[7]。石炭とタール油を別々に加熱して，300°C 以上で混合する[8]等の方法がある。

著者等は石炭ペーストが貯蔵によりまた加熱途中に高粘度化する現象は，石炭の配合油に対する溶解の過程と程度，溶解過程に生ずる石炭の内部気孔に配合油を吸収し膨潤化した石炭と残った配合油との比率に，主として左右されるであろうと推察し，これを確かめる実験を行なった[9]。

それ等の結果から著者等は，石炭の一部を別けてタール油とともに加熱前処理を行ない，この添加石炭の一部を溶解分散させ，これに残余の生石炭を加え，最終的に石炭対油の比 4 : 6 の石炭ペーストを製造する新しい方法を案出した[10]。この製法の前段の熱処理石炭ペースト (2 : 8) の上澄油分の比重は，配合油タールよりも大きく d_4^{80} 1.135～1.140 であり又粘度も大きい。このため後に加えた生石炭の粒子の沈降は少なかった。

またこの石炭ペーストは長期間貯蔵しても固化現象を起さず，連続装置ペーストタンクでの貯蔵温度約 80°C に保持していても高粘度化を起さず，ペーストポンプの円滑な運転に必要な粘度 2000 c.p. (80°C) 以下の条件を満足し良い流動性を与えた。

水素化分解率については，一般に石炭ペーストを熱処理すると分解率を低下するが，著者

等はこの製造方法によって，水素反応圧 200 kg/cm², 反応温度 450°C, 反応時間 1 hr, 赤泥触媒使用の標準反応条件のもとに水素化分解率 90% 以上の原料ペーストを得ることを目標とした。

以下には褐炭の一種（住吉炭）と代表的な粘結性瀝青炭（夕張炭）を原料とする小型連続装置用石炭ペーストの製法，性状，水素化分解率などの実験結果を報告する。

4·1 原料炭および配合油

石炭の粉砕は遠心衝撃式粉砕機を用い空気中で行なった。粉砕した石炭の粒度は 60 メッシュ通過 100%，200 メッシュ通過 80% の程度である。

4·2 石炭ペーストの製法

石炭ペーストの製造装置の主要部は，Fig. II-2 に示す軟鋼製の耐圧円筒容器で，容量約 100 ℓ，内部には攪拌機および電熱コイル (6 kW) を，外部には 6 kW の電熱コイルと保温外装を有するバッチ式の，密閉内外併熱式製造槽である。これによって 1 回の連続水添実験に約 100 kg の石炭ペーストを製造した。

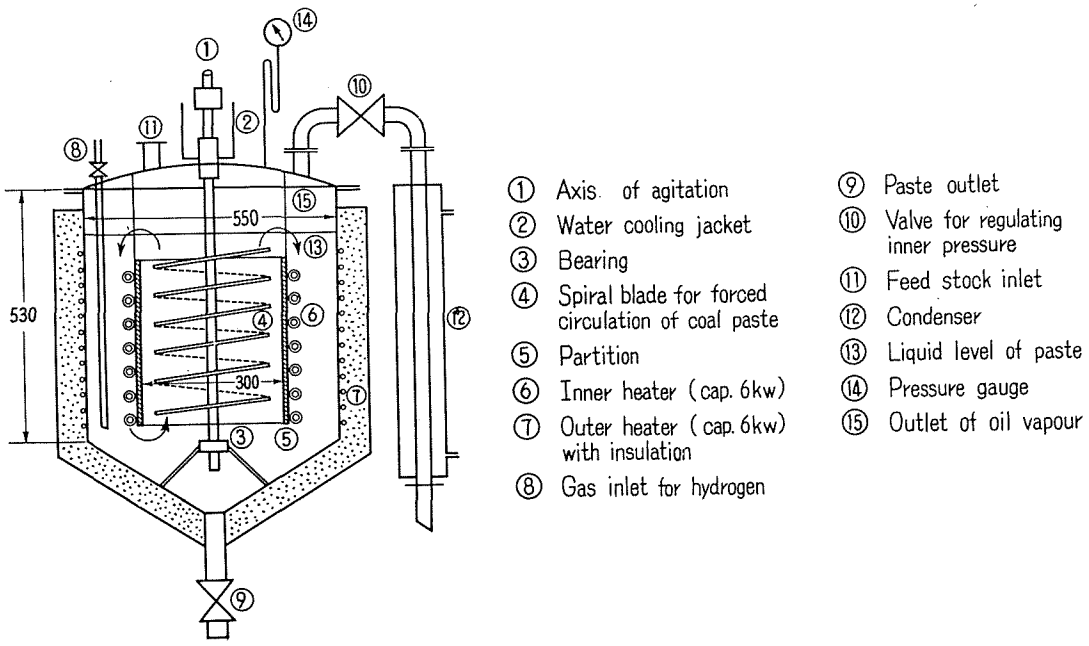

Fig. II-2. Coal paste preparation vat

4·2·1 褐炭ペーストの製造法（製造法の 1）

気乾褐炭（水分 5.0%）21 kg と，脱晶アントラセン油（260～360°C 溜分 95% 以上，比重 d_4^{15} 1.120, 粘度 4 c.p. 80°C, 酸性油含量 4.3%, 塩基性油含量 5.6%）80 kg とを，予め別の適当な容器（小型ドラム缶）で混合し，配合比 2 : 8 の稀薄な石炭ペーストを造る。これを上記の耐圧ペースト製造槽に入れ，爆発等の危険を避けるため，槽内の空気を水素または窒素で置換する。常温より攪拌しつつ内部および外部電熱コイルで加熱をはじめ，槽内の圧力を 10 kg/cm² 以下

に保持するように附属バルブを開閉しつつ，6～7時間を要して，350°C まで昇温する。この加熱過程で約10～17 ℓ の水および油を留出するが，この油分のみを加熱終了後再び石炭ペーストに加える。350°C において1時間保持した後，加熱を停止し温度を降下させ，約50°C において内容物98.5 kg をペースト製造槽下部の取出口より取り出す。これに乾燥褐炭(水分1.5%)54.2 kg を加え，かくして石炭・脱晶アントラセン油混合比4:6の石炭ペーストを製造した。

4・2・2　瀝青炭ペースト製造法 (製造法の2)

瀝青炭ペーストの製造には，褐炭ペースト製造における稀薄石炭ペーストの濃度よりもさらに稀薄な，すなわち1.5部以下の石炭と8.5部以上の脱晶アントラセン油より成る稀薄石炭ペーストを最初に調製し，褐炭ペーストの場合よりやや高い375°C 前後に加熱処理することが必要であることを認めた[10]。その理由は，瀝青炭は褐炭よりも膨潤化し易く，加熱処理によって高粘度化する傾向が著しいためである。その他の製造条件は(製造法の1)と同様にして行ない石炭・油混合比4:6の石炭ペーストを製造した。

4・2・3　石炭ペーストの粘度と固化現象

製造法の1および2による石炭ペーストの粘度と，最初から石炭・油を4:6の混合比にした石炭ペーストを，350°C で1時間加熱処理したもの(石炭ペースト350°C 加熱処理)の粘度とを，比較した結果を Fig. II-3 に示す。石炭ペーストの粘度の測定は，ペースト約80 gr を大型試験管にとり，油浴上で回転粘度計(東京計器製作所製・B型粘度計)で行なった。Fig. II-3 に明らかなとおり，この製造方法による褐炭ペーストの粘度は，80～120°C において充分低く，このペーストの輸送には熱油ポンプなどを必要とせず，著者等のプランジャーポンプに使用可能なものと予測されたが，小型連続式水添装置に用いる前に，別に設計した高圧受器とペーストポンプを組合せた装置で温度80°C，圧力200 kg/cm²，ペースト流量8～12 ℓ/hr で4～5時間送入し，ペーストポンプの運転テストを行なった。その結果から次章で述べるような，ペーストポンプの弁及び配管の一部の改造を行ない，このペーストの円滑な輸送を行なえる事を確かめた。更に逆止弁に2段ボールバルブを用いるミルトンロイ社の

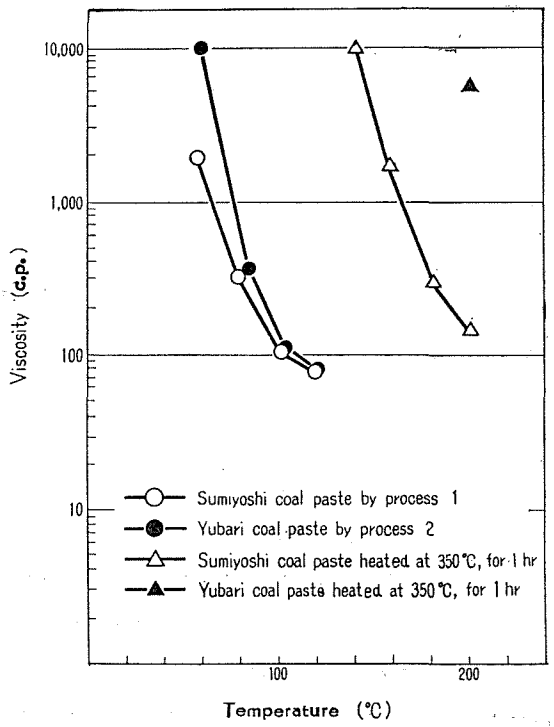

Fig. II-3. Vis. versus temp.

製品と同じ型式の新ポンプ(桜製作所製)も使用することとし，必要に応じて2台を別々に使用できるようにした。

4·2·4 石炭ペーストの加熱時の固化現象

本製造方法による石炭ペーストと，本法によらない石炭ペースト（石炭：油混合比4：6，加熱処理せず）のそれぞれ約80 gを，4·2·3に述べた大型試験管に収め，石炭ペーストの固化開始温度附近である150°Cに保持した恒温槽に入れ，一定時間保持した後温度を下げて，80°Cにおいてそれぞれの粘度を測定し，固化傾向を検べた結果はFig. II-4に示すとおりである。

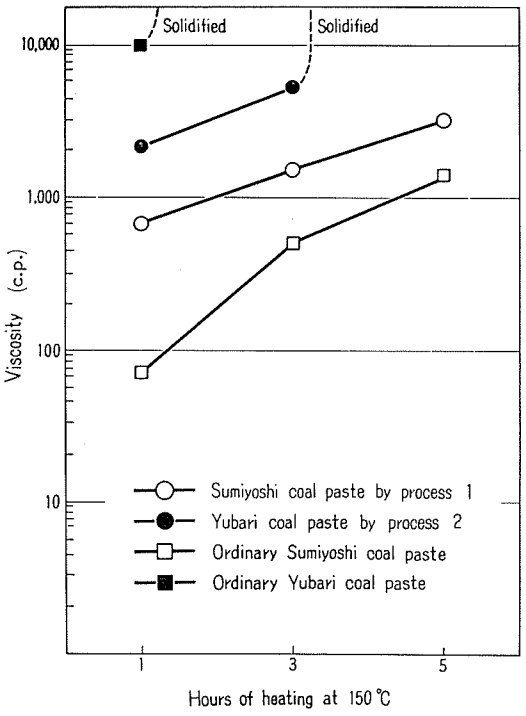

Fig. II-4. Vis. versus hours of heating at 150°C

本製造法1および2による両石炭ペーストは，150°Cに1時間保持しても粘度が2000 c.p. 以下である。著者等の連続水添実験において，ペーストは予熱器出口で温度200°Cになるように予熱したが，実験中連続装置のどこかに故障を生じた場合には，ペーストの輸送を一時中止する必要を生ずる。このような場合予熱器の加熱電源を切っても，管内で余熱のためペーストが固化現象を生じない保証が必要である。この製法による石炭ペーストは150°Cに1時間保持しても，粘度が2000 c.p. 以下であることから，小さな故障（1時間の整備で直る程度）であれば，整備後再び運転できる可能性を確かめたことになる。

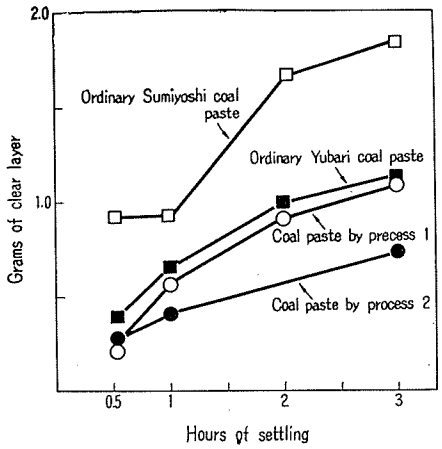

Fig. II-5. Sedimentation rate of coal particles in 5 grams of coal paste at 80°C (The clear oil layer gives the sedimentation rate in oil grams)

4·2·5 石炭ペースト中の石炭粒子の沈降性

製造法1および2によるものと，4·2·4項に述べた熱処理をしない石炭ペーストの，それぞれの石炭粒子の沈降程度を比較すれば，Fig. II-5のとおりである。同図の値は石炭ペースト5 gを直径8 mm，長さ100 mmの試験管に採り，80°Cの恒温槽に入れ，一定時間を経過し

た後，試験管上部の石炭ペースト試料を少量ずつ抜きとり，その中の灰分の測定によって，石炭粒子(灰分)をほとんど含まない上澄油の量を求め，石炭粒子沈降の速さと程度とを検べたものである。

Fig. II-5によって，本法による石炭ペーストは石炭粒子の沈降程度が少なく，安定な性状を有するものであることがわかる。

4·2·6　石炭ペーストの水素化分解率

製造法1および2の石炭ペーストと，本法によらない通常の石炭ペースト(石炭と配合油を単に混合したもの)をそれぞれ30 gとり，オートクレーブ(300 cc)を用いて，水素初圧100 kg/cm² (0 °C)，赤泥0.45 g，硫黄0.1 gを触媒として，400°C，425°C，450°Cの各反応温度において1時間水素化分解し，石炭の分解率を検べた結果は，Table II-2のとおりである。この表に明らかなように，本法による石炭ペーストの反応性は極めてよく，反応温度450°Cでは，熱処理によって分解率は少しも低下しないことを見出している。

Table II-2.　Conversion of various coal pastes by hydrogenation

Sample pastes	Conversion (%)		
	RT* 400°C	RT* 425°C	RT* 450°C
Sumiyoshi coal paste by process 1	84.9	87.8	97.3
Yubari coal paste by process 2	80.0	90.9	94.1
Ordinary Sumiyoshi coal paste	93.2	94.5	95.0
Ordinary Yubari coal paste	94.0	94.5	94.7
Sumiyoshi coal paste heated at 350°C, for 1 hr	82.5	83.8	87.5
Yubari coal paste heated at 350°C, for 1 hr	87.7	88.0	87.5

*　RT=Reaction temperature

5.　結　　論

著者等が案出した石炭ペーストの製造法は，先ず石炭濃度の稀薄な石炭対油混合比1.5 : 8.5～2 : 8の石炭ペーストをつくり，これを350～375°Cで加熱処理を施した後，新たに石炭を加えて混合比4 : 6の濃厚な石炭ペーストを製造する方法である。かくして得た褐炭および瀝青炭ペーストは，流動性がよく固化現象が起り難く，石炭粒子の沈降も少なく，水素化分解率も低下しない性状のものである。

本法による褐炭ペーストは，次に述べる小型連続装置による水素添加実験12回の運転図に見られるように，圧力180～210 kg/cm²，ペースト送入量5～12 ℓ/hrの条件で円滑にペーストポンプを作動し，ペースト送入による運転障害を起さなかった。さらに水素化分解率もバッチ式オートクレーブによる結果とほぼ同等のよい結果を示した。瀝青炭(夕張炭)ペーストによる連続水添は行なっていないが，その性状の特徴が褐炭ペーストと類似しているので，連続水添用に適するものと期待される。

文　　献

1) 武谷ほか6名： 石炭利用技術会議, D/21 (1959).
2) 柴田健三： 燃協誌, **31**, 278 (1952).
3) 長井： 工化誌, **64**, 1455 (1963).
4) 工化誌投稿中 (共同研究者, 長井　弘により).
5) Fiat Final Report, No. 952, 129～131.
6) 森川　清・高木智雄： 高圧瓦斯協会誌, **18** 246～248 (1954).
7) 北海道炭砿汽船石炭化学研究所： 石炭利用技術会議, D/23 (1959).
8) 特許公報： 公告昭和 29·6·23 No. 3686, 公告昭和 30·5·30 No. 3689.
9) 未 発 表： 日化誌に投稿予定.
10) 特許申請中.