昭和55年度サンシャイン計画委託研究開発

成 果 報 告 書

委託研究項目

「石炭液化技術の研究開発」

「直接水添液化プラントの開発」

鉄系触媒による液化反応の研究

昭和56年3月

新エネルギー総合開発機構

旭化成工業株式会社

NEDO 図書・資料室
010017590-0

「石炭液化技術の研究開発」

「直接水添液化プラントの開発」

鉄系触媒による液化反応の研究

旭化成工業株式会社

昭和56年3月 79頁

直接水添液化法に用いる鉄系触媒について、液化反応に及ぼす影響や効果を解明し、直接水添液化法に適する触媒を開発することを目的としている。

昭和55年度サンシャイン計画委託研究開発

成　果　報　告　書

委託研究項目

「石炭液化技術の研究開発」

「直接水添液化プラントの開発」

鉄系触媒による液化反応の研究

昭和56年3月

新エネルギー総合開発機構

旭化成工業株式会社

目　　次

頁

Ⅰ　概　　要

1.　研究項目…… 2

2.　研究目標……

3　研究計画の内容…… 2

4.　従来の経過…… 2

5.　研究成果概要…… 2

5－1　回分式オートクレーブによる液化実験法 …… 2

5－2　データ解析に関する事前検討…… 3

5－3　鉄触媒の量的効果 …… 3

5－4　液化反応におよぼす各種反応条件の影響 …… 3

5－5　鉄系触媒の種類，化合物型と液化反応 …… 3

5－6　各種石炭を用いての鉄触媒効果…… 4

6.　研究項目と実施状況…… 4

7.　研究実施場所…… 4

8.　研究担当者名…… 5

9.　今後の課題…… 5

Ⅱ　研究内容

1.　まえがき…… 7

2.　回分式オートクレーブによる液化実験法 …… 7

2－1　試料 …… 7

2－1－1　石炭 …… 7

2－1－2　ビヒクル …… 8

2－1－3　触媒 …… 9

2－2　実験方法…… 10

2－2－1　仕込み …… 10

2－2－2　反応 …… 10

2－3　分析方法 …… 14

2－3－1　生成ガス分析 …… 14

2－3－2　スラリー分析 …… 16
2－4　反応モデルの設定と反応速度定数の算出 …… 21
3.　データ解析に関する事前検討 …… 23
3－1　オートクレーブの温度分布 …… 23
3－1－1　内部温度の計測 …… 23
3－1－2　熱電対保護管の位置と輻射熱により発生する指示誤差 …… 24
3－1－3　熱電対保護管内部の状態により発生する指示誤差 …… 28
3－1－4　要　約 …… 29
3－2　オートクレーブ回分実験の非等温解析 …… 30
3－3　ガス組成及び発生量の計算方法 …… 40
4.　実験結果 …… 42
4－1　鉄 触媒の量的効果 …… 42
4－2　液化反応に及ぼす各種反応条件の影響 …… 51
4－2－1　反応時間の影響 …… 51
4－2－2　反応温度の影響 …… 51
4－2－3　水素圧力の影響 …… 51
4－3　鉄系触媒の種類，化合物型と液化反応 …… 60
4－3－1　目的 …… 60
4－3－2　反応条件および解析方法 …… 60
4－3－3　種々の鉄化合物－硫黄系触媒 …… 61
4－3－4　灰分成分の影響 …… 65
4－3－5　＜鉄－金属＞酸化物－硫黄系触媒 …… 67
4－4　炭種と鉄触媒効果 …… 71
4－4－1　目的 …… 71
4－4－2　使用石炭の種類と分析値 …… 71
4－4－3　反応条件および解析方法 …… 73
4－4－4　炭種の違いによる鉄触媒効果（鉄触媒有無の相違） …… 73
5.　結　　論 …… 78
6.　今後の課題 …… 79

図・表リスト

I　概要

6.　研究項目と実施状況 …… 4

II　研究内容

2.　回分式オートクレーブによる液化実験法

表2－1－1　イリノイ№6炭の元素分析値 …… 8

表2－1－2　イリノイ№6炭に含有されるSの形態 …… 8

表2－1－3　イリノイ№6炭のash 分析値 …… 8

表2－1－4　アントラセン油の元素分析値 …… 9

図2－1－1　アントラセン油のガスクロチャート …… 9

図2－1－2　代表的液化油のガスクロチャート …… 9

図2－2－1　オートクレーブの温度曲線 …… 11

図2－2－2　オートクレーブの温度曲線と圧力曲線 …… 11

表2－2－1　実験用オートクレーブ装置仕様 …… 12

図2－2－3　C－1オートクレーブの本体図 …… 13

図2－3－1　H_2，N_2，CO，CH_4の分析チャート …… 15

図2－3－2　C_2H_6，CO_2，C_3H_8，i－C_4H_{10}，n－C_4H_{10}，
H_2Sの分析チャート …… 15

表2－3－1　ルーチン計算に使用しているプログラム …… 17

図2－3－3　分析操作のフロー図 …… 19

表2－3－2　計算機により打ち出されたデータシート …… 20

図2－4－1　反応モデル …… 21

図2－4－2　実験値と計算値の比較（実線が計算値） …… 22

3.　データ解析に関する事前検討

表3－1－1　各種温度検出端 …… 23

図3－1－1　液体に熱電対保護管が浸っていない場合 …… 25

図3－1－2　液撹拌時に液体に熱電対保護管が浸っていない場合 …… 25

表3－1－2　壁温とガス温と見かけの温度 …… 27

図3－1－3　オートクレーブ中の圧力と指示温度との関係…… 27
図3－1－4　熱電対とその保護管 …… 28
図3－1－5　熱電対ケース内部の伝熱抵抗のモデル図 …… 29
図3－2－1　石炭液化反応の経時変化…… 30
図3－2－2　昇温曲線と時間刻み …… 32
図3－2－3　オートクレーブ回分実験による昇温及び冷却曲線 ……33
表3－2－1　昇降温時間に対応する相当反応時間解析 …… 34
図3－2－4　プログラムのフロー流れ図…… 35
表3－2－2　total conv. 66.4％ を与えるEa，Aの組合せ …… 36
図3－2－5　サブルーチンのフロー流れ図 …… 36
図3－2－6　昇温あるいは冷却時間に対する相当反応時間 …… 38
図3－2－7　経過時間と換算係数の関係 …… 39
表3－3－1　計算手法とガス量 …… 41
表3－3－2　ガス容積の実測値と計算値との比較 …… 42

4.　実験結果

図4－1－1　鉄触媒増量と液化生成物収率 …… 44
表4－1－1　鉄触媒増量と有機ガス生成率 …… 44
図4－1－2　鉄触媒増量と液化生成物収率 …… 45
表4－1－2　鉄触媒増量と有機ガス生成率 …… 45
図4－1－3　液化反応に対する触媒濃度の影響 …… 46
図4－1－4　液化反応に対する触媒濃度の影響 …… 47
図4－1－5　液化油の物性に与える触媒濃度の影響 ……48
図4－1－6　ガス組成に対する触媒濃度の影響 …… 49
図4－1－7　触媒濃度の反応速度定数に与える影響 …… 50
表4－2－1　液化反応実験における反応条件の寄与 …… 51
図4－2－1　液化反応に及ぼす反応時間の影響（無触媒）…… 53
図4－2－2　液化反応に及ぼす反応時間の影響 ……54
図4－2－3　（F＋N）オイルの生成に及ぼす反応時間の影響 …… 55
図4－2－4　液化反応に及ぼす反応温度の影響 …… 56
図4－2－5　（F＋N）オイルの生成に対する反応温度の影響 …… 57

図４－２－６　液化反応におよぼす水素圧力の影響 ……58
図４－２－７　（Ｆ＋Ｎ）オイルの生成に与える水素圧力の影響 …… 59
図４－３－１　種々の鉄化合物－硫黄系触媒効果－１ …… 62
図４－３－２　種々の鉄化合物－硫黄系触媒効果－２ …… 62
図４－３－３　種々の鉄化合物－硫黄系触媒効果－３ …… 63
図４－３－４　Ｘ線回析図 …… 64
図４－３－５　灰分成分の影響 …… 66
図４　３－６　＜鉄・金属＞酸化物－硫黄系触媒効果…… 69
図４－３－７　還元鉄－硫黄系触媒を用いての反応条件の影響…… 70
表４－４－１　使用石炭の分析値 …… 72
表４－４－２　種々の炭種による液化反応結果 …… 74
表４－４－３　種々の炭種による液化反応結果 …… 75

I 概　　要

I 概　　要

1. 研究項目

中項目、直接水添液化プラントの開発

小項目、鉄系触媒による液化反応の研究

2. 研究目標

直接水添液化法に用いる鉄系触媒について液化反応に及ぼす影響や効果を解明し、直接水添液化法に適する触媒を開発する。

3. 研究計画の内容

直接水添液化法に適する触媒を開発するためにオートクレーブを使用して下記に関する研究を実施する。

i) 鉄系触媒の種類、化合物型と液化反応

ii) 液化反応に及ぼす鉄系触媒の量的効果

iii) 鉄系触媒を用いた液化反応生成物の解析

iv) 液化反応に及ぼす各種反応条件の影響

v) 炭種と触媒効果

本年度はこのうちi)～iv)を重点に検討する。

4. 従来の経過

サンシャイン計画による研究開発としては本年度が初年度である。

5. 研究成果概要

本年は研究の初年度にあたるため，実験データの前提になる実験手法及びデータの解析法について吟味を実施した上で触媒の研究に着手した。以下検討順序にしたがい概要を示す。

5　1　回分式オートクレーブによる液化実験法

下記の項目について検討を行なった。

i) 石炭，ピッチ，液化生成物の元素分析

ii) オートクレーブ実験操作，とくに昇温操作の検討

iii) 液，ガス，及び固形分の分析及び評価法の確立

Ⅳ）反応モデルの設定と反応速度定数の算出法の検討

5－2　データ解析に関する事前検討

ⅰ）オートクレーブの温度分布解析

ⅱ）オートクレーブ回分実験の非等温解析

ⅲ）ガス組成及び発生量の計算手法

5－1，5－2を通して，これらの検討は今後，実験研究の進展に伴なって修正，改良を必要とするが，トータルマスバランスとその動態を把握しうるので，触媒探索とその性能評価を効果的，かつ解析的に進めていく上で有用な手段になると考えられる。

5－3　鉄触媒の量的効果

鉄触媒として電解鉄－硫黄（原子比1：1）を選び，MAF炭に対し重量で10％及び25％添加した場合と，無触媒の場合につき，反応温度460℃，反応時間60分，H_2 初圧80㎏/㎠，160㎏/㎠の条件で検討した。実験炭としては，米国の液化研究開発に最も広く用いられているイリノイ№6炭を，ビヒクルとして脱晶アントラセン油を対MAF重量比2の割合で用いた。

その結果，触媒の増量とともに軽質留分（沸点400℃以下の）の生成が増加し，生成オイルの軽質化が促進される一方，ガス生成は触媒の増量とともに幾分増加するものの僅少であった。

5－4　液化反応におよぼす各種反応条件の影響

石炭の液化反応での主要な条件たる反応温度，反応時間，及び H_2 圧が生成物をどのように規定していくかは重要な検討項目である。これらの条件を変動させてパターンを見ると，反応温度の上昇と反応時間の延長は液を軽質化させる方向にはあるが同時にガス発生率も増大し，H_2 原単位が悪くなる。一方，H_2 圧の増加は5－3でのべた触媒量の増加と同じく液を軽質化する一方，ガスの発生はそれ程顕著ではない。したがって逆に触媒量の増加は，見かけ上活性水素の量と関係がありそうであるが，詳細な検討は今後の課題としたい。

5－5　鉄系触媒の種類，化合物型と液化反応

液化反応の有効な鉄系触媒の開発という観点で，種々の考え方がすでに提案されているが，本年度はより基本的な鉄化合物－硫黄系，灰分成分の添加，（鉄－金属）二元系酸化物－硫黄系について重点的に検討した。データの数が少なく，未だ明確なことは言えないが，触媒種により生成液の選択性（軽質油が多いもの－中質油が多いもの等）や，粘性が

相当大きく変化することが判明した。これらの因ってたつところを吟味して今後の触媒開発に役立ててゆきたい。

5－6　各種石炭を用いての鉄触媒効果

イリノイ炭以外に幌内炭，太平洋炭，豪州炭等を用いて鉄触媒の効果を検定した。全般的に触媒の効果は大きいが，その効き方は石炭の性質や構造によってやゝ異なってみえる。現在までの知見では石炭化度の低い炭種で液化油の性状向上への効果が大きいと考えられるが，今後さらに数多くの炭種について検討して鉄触媒の効果を把握し，プロセスの汎用化に結びつけていく予定である。

6. 研究項目と実施状況

研究項目	昭和55年			昭和56年		
	10月	11月	12月	1月	2月	3月
鉄系触媒による液化研究	建物実験設備購入・製作					
	実験準備					
		鉄系触媒の種類・化合物型と液化反応				
		液化反応に及ぼす鉄系触媒の量的効果				
		鉄系触媒を用いた液化反応生成物の解析				

7. 研究実施場所

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

旭化成工業株式会社技術開発本部石炭開発室

静岡県富士市鮫島2－1

旭化成工業株式会社（富士支社内）

技術開発本部石炭開発室ＣＬ担当

8. 研究担当者

氏　　名	役　　職	研究項目
大竹伸光	理事　石炭開発室長	開発統括責任者
田村亘弘	石炭開発室　副参事	研究業務総括管理
武田邦彦	主事（主任研究員）	研究指導，解析
金島節隆	石炭開発室　主任（研究員）	石炭液化研究　実施担当
山田洋一	〃　　〃	〃
尾崎　雄	〃	〃
林　重嘉	〃	〃
牛越　孝	〃	〃
海老沢　一	〃	〃
松原一博	〃	〃
浅井清彦	〃	〃
大橋末雄	〃	〃

研究担当責任者　　田村亘弘

9. 今後の課題

今年度の主要課題である鉄系触媒の量的効果については，研究目標とする液化反応特性を示すデータが得られているが，入力されるエネルギーがよりトータルミニマムになるような触媒の開発を進めるとともに，触媒の分離・回収系まで含めたより効率のよいリアクターの開発を心がける必要がある。そのため，56年度は触媒の型態をふまえた検討をより深める一方，触媒動態の把握を流通系装置でおさえていかなければならない。

II 研　究　内　容

II　研　究　内　容

1. まえがき

本年は直接水添液化法に適する鉄系触媒を開発するための研究初年度にあたるため，各種の設備購入とともに，実験データの解析に関し，問題になるであろう諸点を事前にできるだけ吟味した。

これはオートクレーブ実験では得られる液化生成物の量が少ないこと，及び操作が回分式であるため実験の精度やデータ解析に思わぬ誤因を拾いやすいこと，さらには反応の終点が不明確である故に操作条件の補正が常に必要なこと等から液化反応の解析がより深く進むにつれ，前提の吟味はより詳しくあらねばならないことによる。これらの検討は，今後の触媒研究を適確にかつ効率的に進める上で非常に有効である。

本年度の主たる研究課題である鉄系触媒の種類，化合物型の効果ならびに触媒増量の効果については，第1次検討は終り，ほぼ意図した成果を得た。また炭種による触媒効果の差についても数種について検討の結果，触媒効果に関し，基本的な観点の整理ができた。

これらのことに関し，以下に報告する。

2. 回分式オートクレーブによる液化実験法

2－1　試料

2－1－1　石炭

今回実験に使用した石炭は以下の4種である。

イリノイ№6炭（米　バーニングスター№2）	亜瀝青炭 ～瀝青炭
幌　内　炭　（日）	亜瀝青炭
太 平 洋 炭　（〃）	褐　　炭
豪 州 A 炭　（〃）	〃

この中でも米国で広く石炭液化実験に供されているイリノイ№6炭を標準炭として主に使用した。イリノイ炭の元素分析値を表2－1－1に示す。文献値2例を比較のために示す。

表２－１－１　イリノイ№６炭の元素分析値

＜ Dry Base ＞	C	H	N	O	S	Fe	H/C	ash
測定値	70.0	4.5	1.2	8.8	3.3	1.42	0.77	11.6
文献 1)	68.79	4.80	1.39	9.55	3.50	—	0.84	12.0
文献 2)	70.65	4.53	1.42	8.32	3.63	—	0.77	11.5

（値は平均値）

B. Granoff 等はイリノイ炭中のイオウの形態を次表のように報告している。

表２－１－２　イリノイ№６炭に含有されるＳの形態

Pyritic	1.25 %
Sulfate	0.11 %
Organic	2.15 %

（Dry Coal Base）

さらに，灰分の分析結果についても次表に示す結果を報告している。

表２－１－３　イリノイ№６炭の灰分分析値

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	MnO	Na_2O	K_2O	SO_3
46.3	18.5	0.89	17.3	1.04	6.66	0.069	0.39	1.89	7.0

（Total　100.04 wt %）

２－１－２　ピヒクル

ピヒクルとしては，現在，石炭液化リサイクルオイルの模擬物質として，脱晶アントラセン油（川鉄化学製）を使用しているが，脱晶アントラセン油（以下アントラセン油と略称する）は，石炭乾留後のコールタールを蒸留することによって，b．p．３００～３８０℃の留分を主として集めた留出油であり，ガスクロ分析より，主成分は，アントラセン，フエナントレン，フルオランセン，ピレン，フルオレンなどであるが，その分布は，ナフタレンから，ベンゾピレンの領域まで広がっており，また，複素環化合物，極性化合物として，m－クレゾール，ジベンゾフラン，ジベンゾチオフエン，カルバゾール等を含む留分であることが判明した。

元素分析結果は，次表に示す通りである。

1）B. Gramoff et.al. Saodia Lab.energy report P. 13 (1977)

表２－１－４　アントラセン油の元素分析値

C	H	N	O	S	H／C
89.8	5.8	1.4	2.6	0.4	0.78

アントラセン油と液化油の代表例のガスクロチャートを次頁に示す。

２－１－３　触媒

主として電解鉄粉（和光純薬工業）と硫黄粉末（和光純薬工業）を等モル混合したものを標準触媒として使用した。この他にも種々の市販化合物或いは調整した化合物を触媒として使用して実験したが，これらについては実験結果の項に示す。

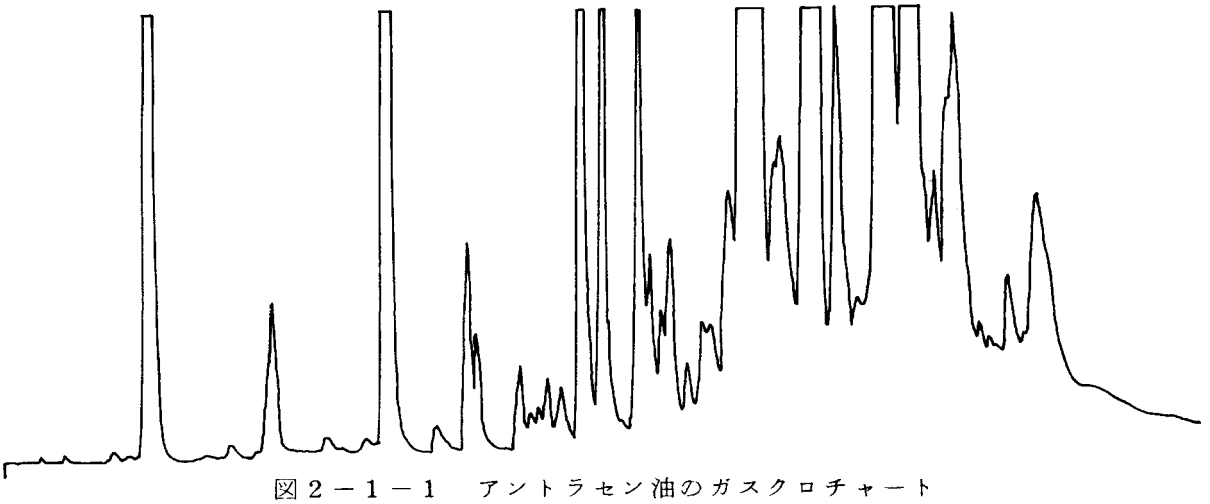


図２－１－１　アントラセン油のガスクロチャート

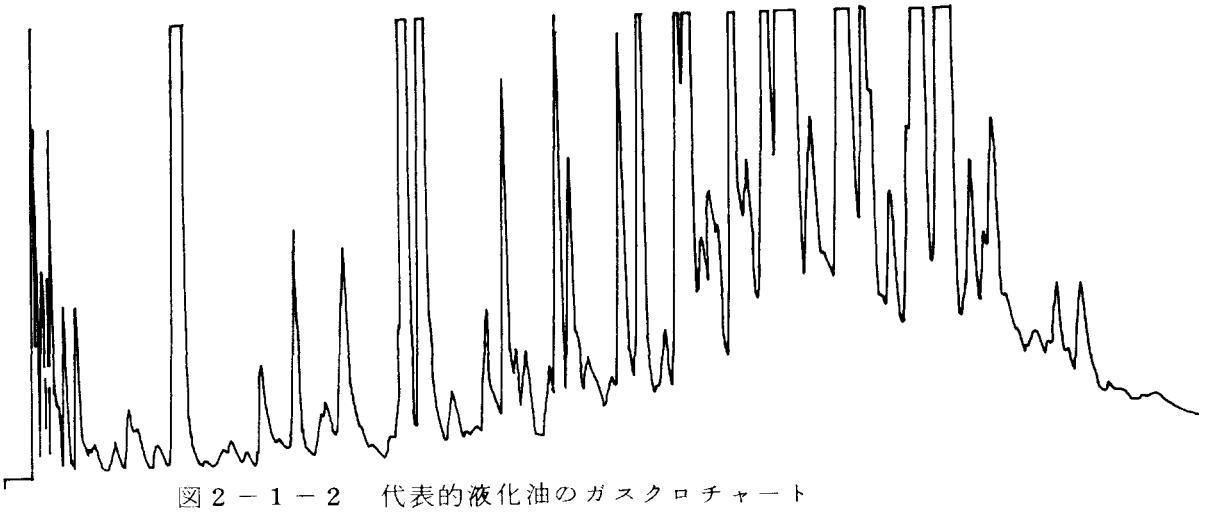


図２－１－２　代表的液化油のガスクロチャート

（460℃，60min，Fe＋S，Fe／MAF＝10％）

２－２　実験方法

本年度の実験は，全てオートクレーブによる回分実験である。使用したオートクレーブの仕様を表2.2－1に，使用した代表的な反応装置の図面を図2.2－3に示した。

２－２－１　仕込み

石炭を１００メッシュ以下に粉砕し，減圧乾燥機（１１０℃）で水分を５％以下にまで乾燥し，アントラセン油及び触媒を秤量し，オートクレーブ内に仕込む。触媒は原則として３２５メッシュ以下に微粉砕して使用する。

石炭の含水率は，カールフイッシャー水分計で，灰分量はマッフル炉による８００℃焼成法により測定し，ash量，水分量及び石炭のＭＡＦ（Moisture and Ash Free）量を仕込量から計算して求める。

水素ガスの充塡は２００㎏/㎠の高圧充塡ボンベを使用し，仕込水素量は仕込時のオートクレーブ空間容積と仕込み水素圧力から理想気体の状態方程式を用いて計算する。

石炭の元素分析については，旭化成工業㈱分析センターに依頼している。

２－２－２　反応

反応温度の調整はＰＩＤ制御を行い，冷却には扇風機或いは高速ファンを用いた。この昇降温時の反応率の推定は後述する手法を用いて補正した。反応中の圧力も圧力変換器を用いて記録した。

図2.2－1はＯＮ－ＯＦＦ温調器を使い，電圧を手動で調整した場合の温度曲線を示したものであるが温調時に±5℃の範囲内での変動は避けられない。これに対し図2.2－2にＰＩＤ温調器を用いた場合の温調曲線を示したが，目標温度でより平滑な温度制御が可能であった。現在はほとんどＰＩＤによる温度調整を行っている。図中に圧力曲線も併示した。

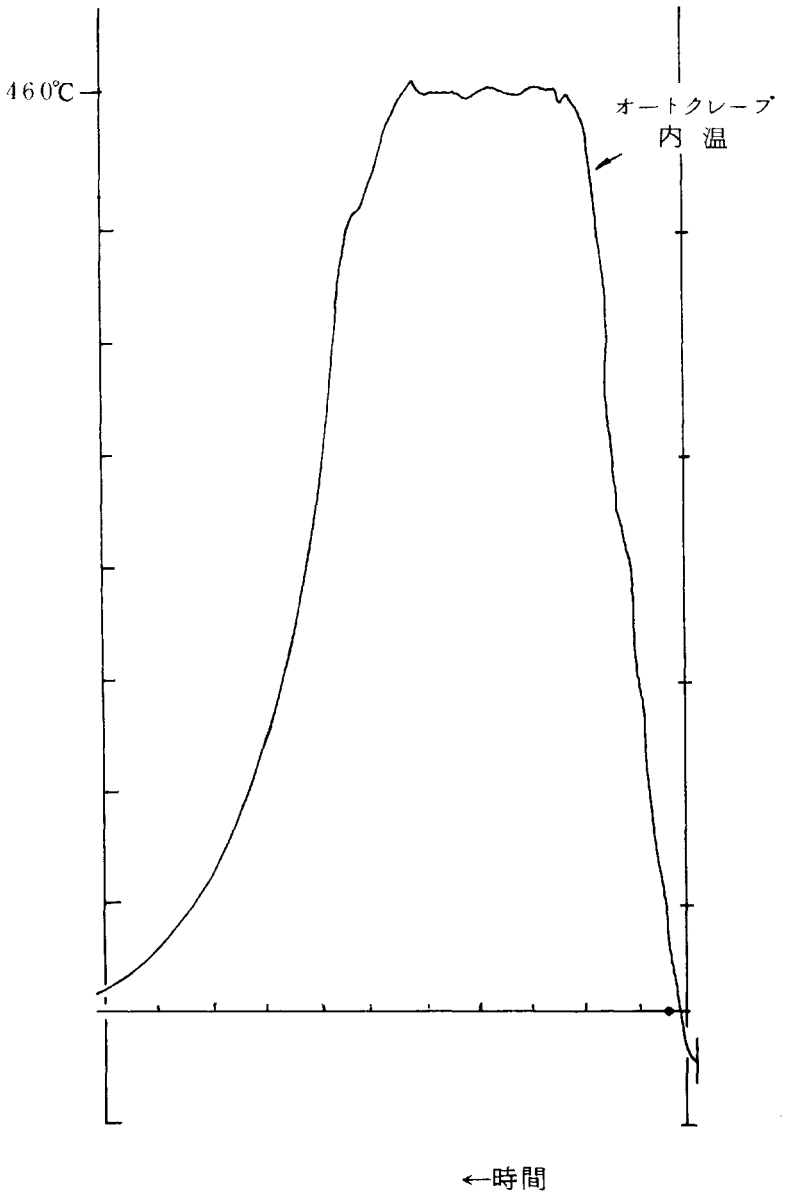


図２－２－１　オートクレーブの温度曲線

（ on−off 温調器＋手動による電圧調整 ）

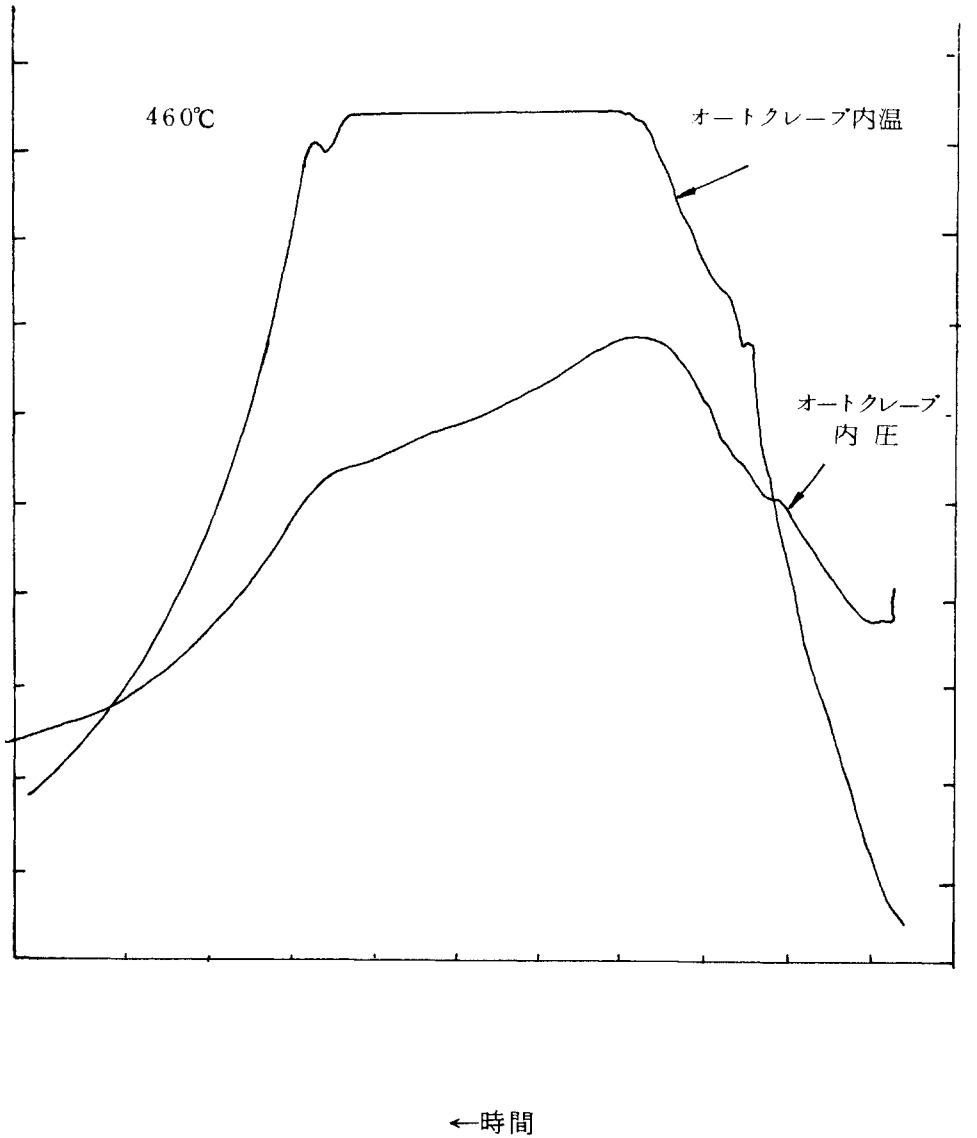
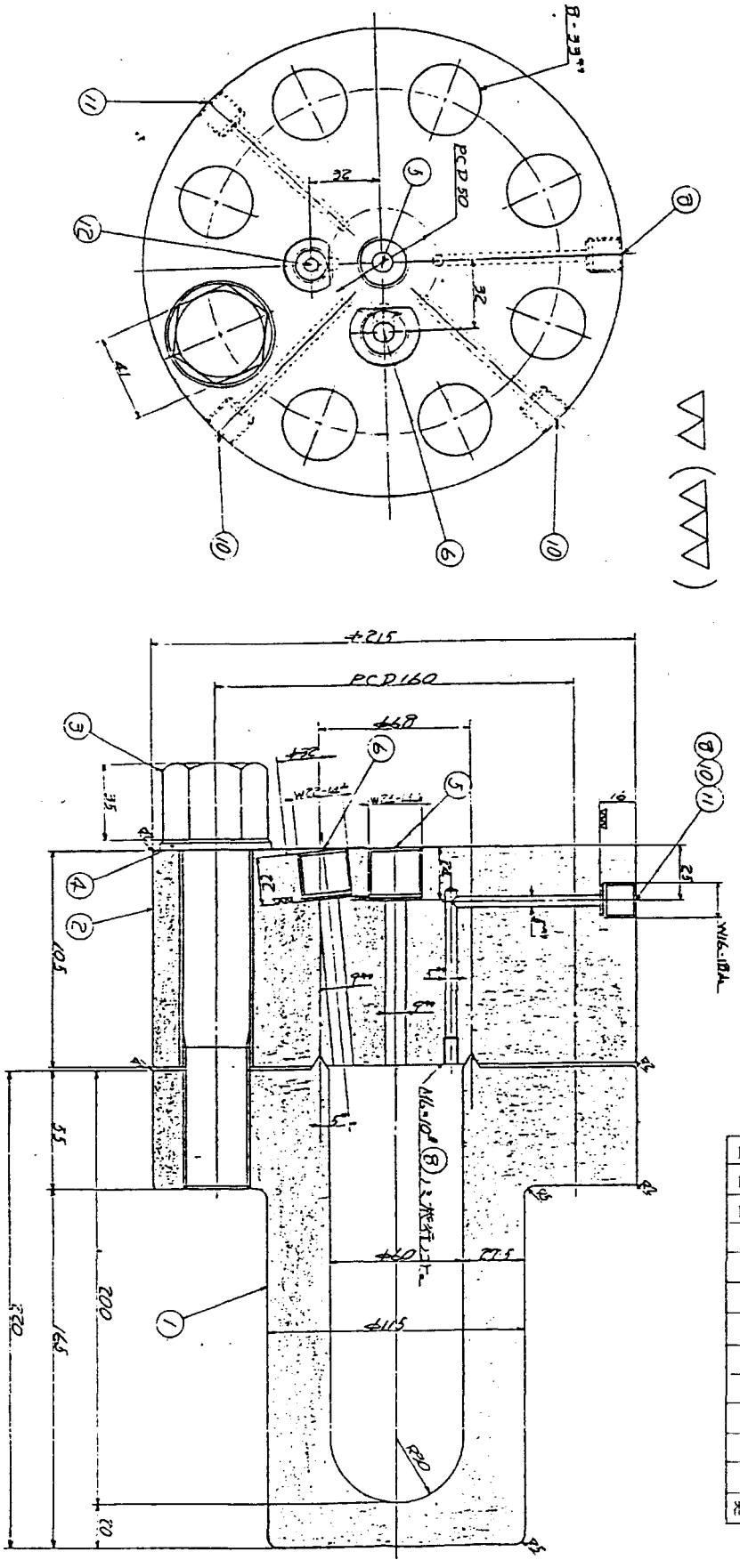


図２－２－２　オートクレーブの温度曲線と圧力曲線

（ 温調はＰＩＤ制御器による ）

表2.2－1　実験用オートクレーブ装置仕様

	オートクレーブNo.	C－1	C－2	C－3	C－10
オートクレーブ本体	容積（ℓ）	0.5	0.5	0.5	10.0
	最高使用圧力（kg/cm²）	400	400	300	300
	最高使用温度（℃）	500	500	500	500
	材質	SUS 316	SUS 316 ハステロイCライニング	SUS 316	SUS 316
	型式	電磁攪拌式	同左	同左	同左
電動機		無断変速機 リングコーン NS-400B 耐圧防爆	同左	同左	同左
電気炉		ルツボ型 200V×2kW×3 N_2 シール 密閉防爆	同左	開閉式 200V×4.5kW	開閉式 200V×25kW N_2 シール 密閉防爆
付属設備		ワイヤー懸架式 本体傾斜架台付	同左	オートクレーブ上蓋 固定式 本体部上下動 機構付 本体傾射機構付	エアーホイスト リフト式 本体傾斜機構付 簡易移動型 台車付



番号	部品名称	材質	個数	
12	コンデンサー接続口	SUSF316	1	
11	圧力計安全弁口		1	
10	バルブ取付口	SUSF316	2	
9	サンプリングパイプ	SUS 316	1	
8	サンプリング口	SUSF316	1	
7	温度計サヤ	SUS 316	1	
6	温度計口	SUSF316	1	
5	攪拌機口	SUSF316	1	
4	ワッシャー	SUS 304	8	φ50×φ31×t5
3	六角ボルト	SUS 316	8	M30×168ℓ
2	フタ板	SUSF316	1	
1	胴体	SUS 316	1	

図２－２－３　Ｃ－１オートクレーブの本体図

2－3　分析方法

2－3－1　生成ガス分析

反応終了後室温で，ガスサンプリング用アルミニウムバッグ(注)を用い，反応残圧が高い時と，パージして低圧になった時のガスを採取し，すみやかにガスクロマトグラフィー（以下ガスクロと略称する）を用いて分析する。

ガスクロは島津製作所ＧＣ－３ＢＴを使用し，同社製のクロマトパックＲＩＡ及びＮＥＣのマイコンＰＣ８００１を併用した。

ガスクロの分析条件

a）　H_2，CH_4，N_2，COの分析

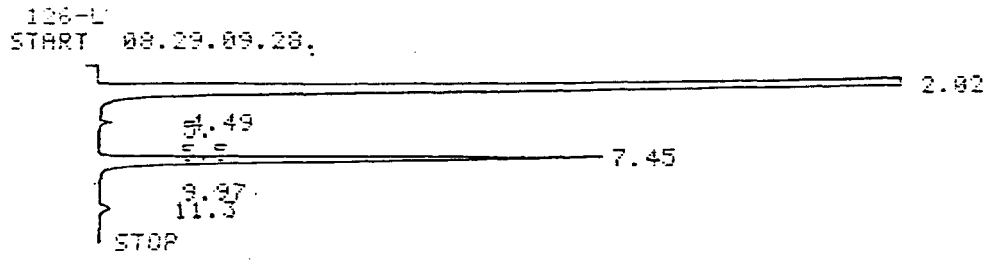
カラム	モレキュラーシーブ５Ａ　80／100 mesh
	ガラスカラム　3Φ×3m
キャリアーガス	アルゴン
同流量	30ml／min
検出法	T.C.D
カラム温度	70℃
検出端温度	70℃

b）　C_2H_6，CO_2，C_3H_8，C_3H_6，i－C_4H_{10}，n－C_4H_{10}，H_2Sの分析

カラム	セバコニトリル　25％／ユニポート　60／80　mesh
	susカラム　3Φ×11m
キャリアー	ヘリウムガス
同流量	23ml／min
カラム温度	40℃
検出端温度	40℃

それぞれのガスクロ分析チャートを図２－３－１，図２－３－２に示す。

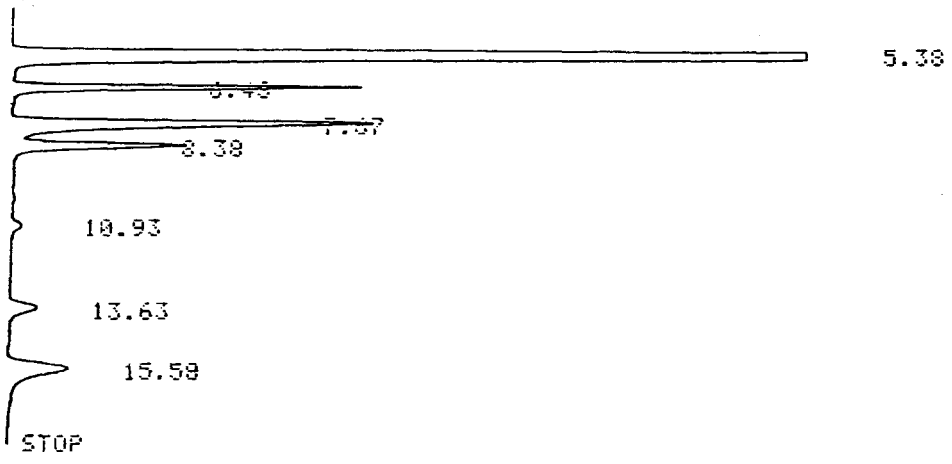
注）ポリエチレン，ポリ塩化ビニリデン，アルミニウム箔，ポリアミド，ポリエステルの５層構造のバックであり，ガス透過性，ガス吸着性がほとんどない。



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 976
METHOD 42

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
1	H2	2.02	96.0445		6642528
3	N2	4.49	0.0501	T	3471
		5.5			421
4	CH4	7.45	3.8068	V	263283
5	CO	11.3	0.0984	T	6806
	TOTAL		99.9999		6916510

図２－３－１　H_2，N_2，CO，CH_4 の分析チャート



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 4
REPT # 2650
METHOD 42

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
1	H2.AIR	5.38	0		32005
2	C2H6	6.48	25.482		4275
3	CO2	7.67	43.4618		6863
4	C3H8	8.38	13.416	V	2868
6	IC4H10	10.93	0.8158		220
7	NC4H10	13.63	2.5422		711
8	H2S	15.58	14.2819		2096
	TOTAL		99.9999		49049

図２－３－２　C_2H_6，CO_2，C_3H_8，i－C_4H_{10}，n－C_4H_{10}，H_2Sの分析チャート

2－3－2　スラリー分析

(1)　液化油の定量

反応後オートクレーブから，生成物（スラリー）を密栓付チューブにサンプリング（約10g）し，ガスクロ用内部標準物としてn－nonane（サンプル量の約1／20量）をチューブに注入し，充分混合後，遠心操作（3000rpm，20min）を行ない，上層オイルを，ガスクロにて分析する。

ガスクロの分析条件を以下に示す。

ガスクロマトグラフイー	GC－7A（自動試料注入装置AOC－7，自動開閉器ADA－7）
検出法	水素炎イオン化検出器（FID）
データ処理装置	C－RIA（Chromatogram and Calculated data）
カラム	カラム用管－U字型ガラス管（3×2100）
	充填剤－固定相担体　Silicone
	固定相液体　Dimethyl Silicone Oil
	粒度　60～80mesh
	固定液相量　1wt%
	流路形式－並列dual column流路
昇温プログラム	Initial Temp　60℃
	Initial Time　4min
	Rate　8℃／min
	Final Temp　250℃
	Final Time　6min

ガスクロ分析結果のチャートの例を図2－1－2に示す。ガスクロからは，Naphtha Oil（C_5～b.p.200℃），Fuel Oil(b.p.200℃～400℃）が定量できる。Oil量は，チューブサンプリング量－（固形分量＋水分量）より求める。

(2)　固形分の定量

反応後，オートクレーブ内より生成物（スラリー）を取り出し，減圧沪過（Whatman #42 沪紙使用）にて，固形分を分離する。分離後の固形分を，抽出溶媒を用いてソックスレー抽出器にて12hr抽出操作を行なう。

抽出溶剤としてヘキサンを用いれば，ヘキサン可溶オイルが，ベンゼンを用いれば，ヘキサン可溶オイル＋アスファルテンが，THF（あるいはピリジン）を用いれば，ヘキサン

可溶オイル＋アスファルテン＋プレアスファルテンがそれぞれ抽出できる。本報告書では特にことわらない場合にはヘキサン抽出とＴＨＦ抽出を併用している。

抽出後の残渣は，真空乾燥器で，１００℃～１１０℃，１０～２０ mmHg ，４～５ hr の条件で乾燥を行なった後，秤量を行なう。残渣は，未反応炭と灰分と触媒とを含む。

(3) 水分定量

生成分（スラリー）をカールフイッシャー法にて測定する。

カールフイッシャー反応

$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5NHI + C_5H_5NSO_3$$

$$C_5H_5NSO_3 + MeOH \rightarrow C_5H_5NHSO_4CH_3$$

装置

三菱化成㈱　デイジタル微量水分測定装置（ＣＡ－０２）

水分気化装置（ＶＡ－０２）

(4) 液化油の粘度

４０℃ の恒温水槽中でオストワルド粘度計を用いて測定する。

(5) 液化油の比重

室温（≒ ２０℃）で比重びんを用いて測定する。

(6) 元素分析

液化油の元素分析は当社の分析センターが担当した。

以上の分析法を図２－３－３のフロー図に示した。また分析後の計算及びデータシートの作成は，すべてマイクロコンピューターを使用した。定常的に使用しているプログラムは表２－３－１の通りである。

表２－３－１　ルーチン計算に使用しているプログラム

プログラム名	解　　説
Ｓｈｋ１	実験で確認したい実験条件を入力すれば，関連計算を行い，反応器中に仕込むべき石炭，触媒，ビヒクルの量等を出力する。
Ｓｈｋ２	仕込量から，種々のパラメーター，水，灰分の量等を計算して出力する。相当反応時間等の計算も可能である。
ＧａｓＢ	ガスフロのインデグレータからの分析値と残圧，温度，仕込条件等を入力すれば，溶解度補正計算を行った値を出力する。
Ａｎａｌ	Shk2とGasBの出力値及び種々のOil 分析結果を入力すると，関連計算を行い，データシートを出力する。

最終的にプログラム　Anal で打ち出されたデータシートの一例を表２－３－２に示す。これらのデータは，すべてフロッピーディスクにファイルされており，いつでも自由に必要なデータを取り出すことが可能である。このデータシートに表示された記号の中，ここで重要なものについて説明しておく。本研究では，液化油を沸点別に３区分し，次のように定義づけている。

N－Oil ： Naphtha－Oil　　C_5 ～ b.p ２００℃

F－Oil ： Fuel－Oil　　b.p２００℃～４００℃

H－Oil ： Heavy－Oil　　b.p４００℃～ THF 可溶分

当然のことながらNaphtha－Oil の沸点は，石油からのナフサに近い留分であるが，組成的には，芳香族に富み，石油系のそれとは異なる。Fuel－Oilは，燈軽油分に相当するが，このF－Oil 分までは未反応炭やAsh，触媒等の固形分との分離が容易である。したがって，N－oil 及びF－oil をより多量に取得できれば，液化プロセスで最も問題になる固液分離工程を簡略化できる。

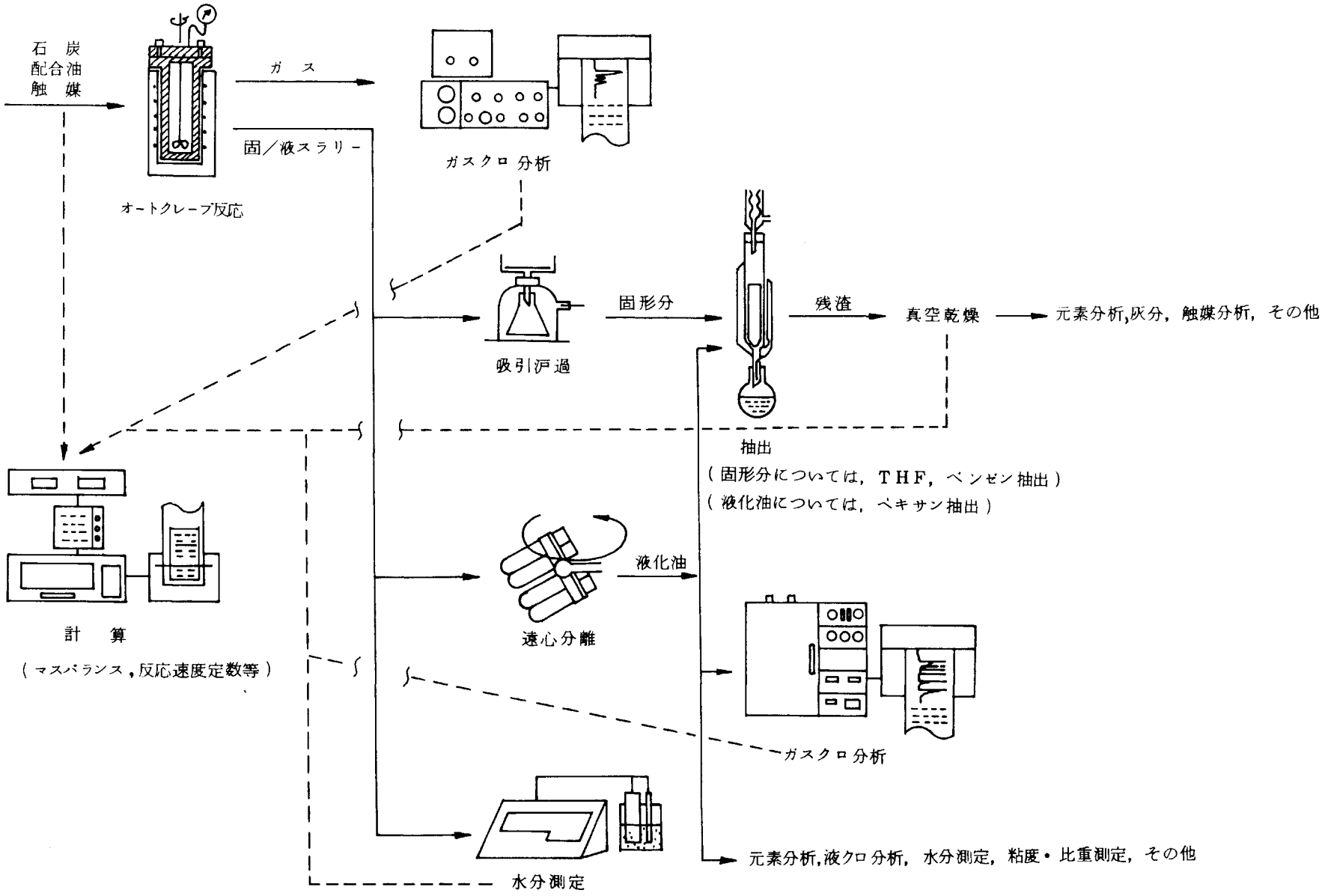


図２－３－３　分析操作のフロー図

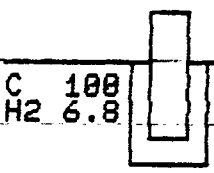
表２－３－２　計算機により打ち出されたデータシート

EXP.NO. 95　　DATE 55-8-7　　AUTO CLAVE C-2.

COAL= Ill　　Fe/MAF(%)= 10.50　　RPM = 1000
CAT.= Fe　　ADD-1/CAT= 0.95　　°C = 460
ADD.= S　　ADD-2/CAT= 0.00　　MIN.= 120(139)
VEH.= A-oil　　VEF/MAF = 2.03　　KgG = 160

(FEED)	g	(RESULTS)	Prod.g	MAF.%	(KINETICS)	*10-4/min
TOTAL	172.93	COM-H2	4.13	8.26	Kch	147.7
MAF	50.01	HC-GAS	8.02	16.04	Khc	
ASH	6.11	C1	3.88	7.76	Khf	33.5
MOI.	2.38	C2	2.13	4.26	Kfh	
CAT.	5.26	C3	1.57	3.14	Kfn	8.7
F-H2	4.97	C3=	0.00	0.00	Kng	4.0
R-H2	0.84	C4i	0.00	0.15	Kfg	4.0
VEH.	101.35	C4n	0.36	0.72	Khg	4.0
WATER	0.36	OIL	136.31	78.63	Kcg	4.0
OIL	100.99	N-OIL	14.32	20.94	Kcco	0.5
N-OIL	3.85	C5-C7	5.83	11.42	Kcco2	1.8
C5-C7	0.12	F-OIL	89.06	5.11	Kcs	1.0
F-OIL	86.51	TET.	2.29	3.82	Kcw	17.3
TET.	0.38	NAPH.	5.96	1.07	(fast coal	90.0%)
NAPH.	5.42	ANT.	16.98	-10.01		
ANT.	21.99	PYRE.	9.37	-3.30		
PYRE.	11.02	H-OIL	32.93	45.30		
H-OIL	18.27	CHAR	8.52	17.04		
(OUTPUT)	g	BY-GAS	0.77	1.54		
		CO	0.11	0.22		
SOLID	19.89	CO2	0.42	0.84		
WATER	7.18	H2S	0.24	0.48		
SAMPLE	136.32	WATER	4.36	8.72		
N-OIL	14.32					
C5-C7	5.83	TOTAL	157.98	113.96		
F-OIL	89.07					
TET.	2.29	CONV.		82.96		
NAPH.	5.96	COM-H2		8.26		
ANT.	16.98	NET-H2		6.76		
PYRE.	9.37					
H-OIL	32.93					

(MODEL FLOW)
460°C- 60 min



GAS	7
N	1
F	42
H	7
C	39
CO	2.8
CO2	0.6
H2S	0.3
H2O	6

2－4　反応モデルの設定と反応速度定数の算出

オートクレーブ反応の定量的解析を行うために，液化生成物を次の7つに分類して，下図の如き反応モデルを設定し，反応速度定数 k i を求めた。

Organic gas	；	$C_1 \sim C_4$
Byproduct gas	；	CO, CO_2 , H_2S, NH_3
Water	；	水 分
N－oil	；	$C_5 \sim$ b.p. 200℃
F－oil	；	b.p. 200 ～ 400℃
H －oil	；	b.p. 400℃～ブレアスファルテン

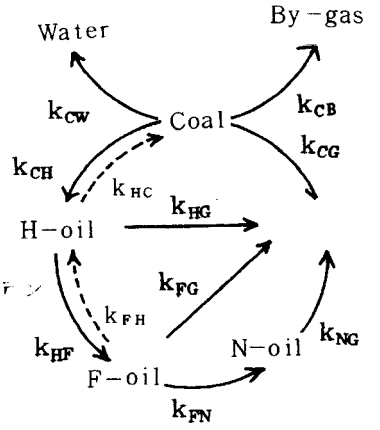


図２－４－１　反応モデル

1個のバッチのデータから k i を求めるルーチン計算では，自由度を小さくするために，$k_{HC} = k_{FH} = 0$ （逆反応は無視し得る），$k_{CG} = k_{HG} = k_{FG} = k_{NG}$ （Gas発生の速度定数はすべて等しい）の2つの仮定をおいて計算している。複数のバッチのデータから k i を決定する場合は，この制約を受けない。4個のデータに基づき，逆反応 k_{HC} ，k_{FH} も考慮した計算値（実線で示す）と実験値のプロットを図２－４－２に示す。

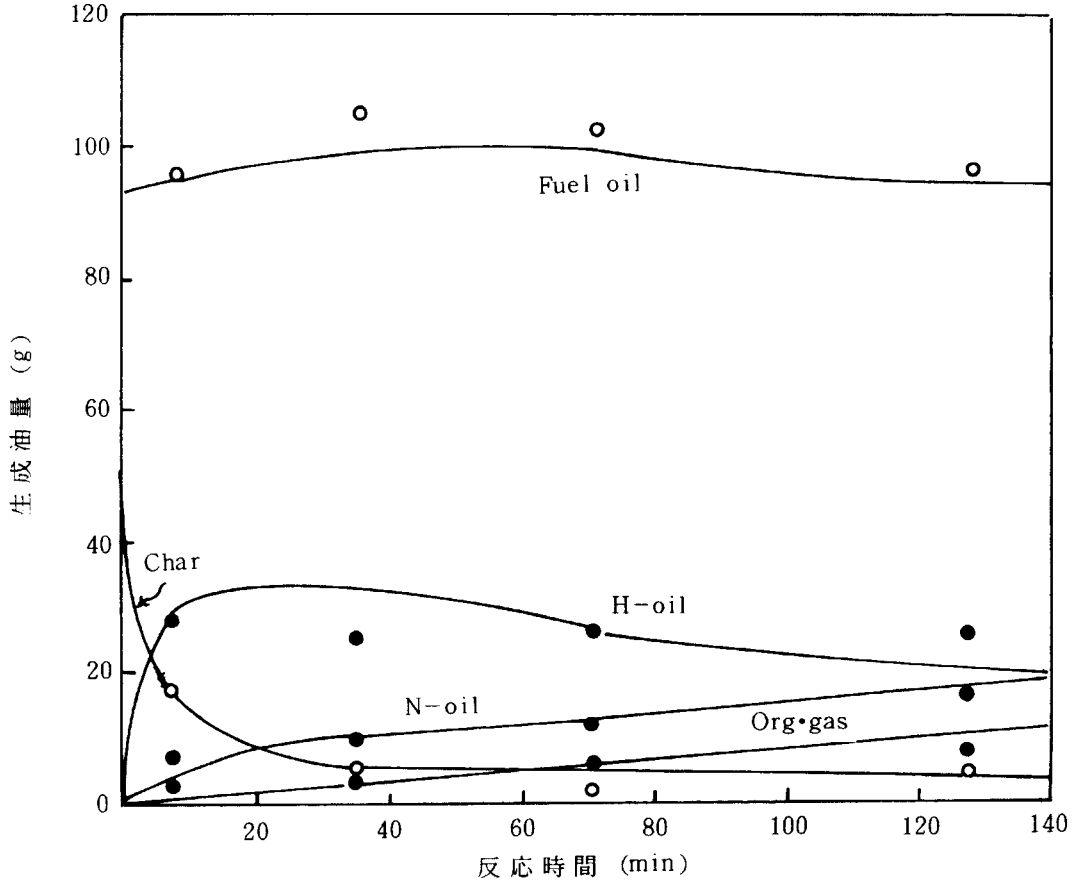


図２－４－２　実験値と計算値の比較　（実線が計算値）

石　　炭　；　ILLINOIS No 6

ビヒクル　；　アントラセン油

触　　媒　；　Fe ＋ S

Fe/MAF Coal ＝ 0.1（g／g）

S ／ Fe　＝ 1.0（mol/mol）

0.5 ℓ撹拌式オートクレーブ．吸込翼

反応温度　；　４６０℃（H_2 初圧；１６０%）

3. データ解析に関する事前検討

3－1　オートクレーブの温度分布

正確な温度計測は，実験の正確さ，再現性等を実現する上で不可欠なことであり，そのためには温度計測の実態の把握は重要である。オートクレーブ実験における温度測定に関して注意すべき点および内部温度分布について検討した結果を報告する。

3－1－1　内部温度の計測

温度の計測の方法には，物体と測温部を接触させて両者を熱的に平衡の状態におき温度を測定する接触方式と，物体と測温部を接触させる事なく，放射熱や電磁的性質を利用して測定する非接触方式とがある。表3－1－1に，温度検出端の種類と使用範囲を示す。[1)]

表3－1－1　各種温度検出端

	温度検出端の種類	使用可能温度（℃）	常用温度（℃）		使用可能温度（℃）
接触式	液体封入ガラス温度計				
	水銀	－55	－35	350	650
	有機液体	－100	－100	100	200
	圧力式温度計				
	液体膨張	－40	－40	400	500
	蒸気圧	－20	40	180	200
	抵抗温度計				
	白金	－200	－180	500	500
	ニッケル	－50	－50	120	150
	サーミスタ	－50	－50	200	300
	熱電対温度計				
	PR	0	200	1400	1600
	CA	－200	0	1000	1200
	IC	－200	0	600	800
非接触式	光高温計	700	900	2000	2000
	自動輝度温度計	700	700	2000	2000
	放射温度計	50	100	2000	2000

1）電気学会「工業計測」　P 117

本研究のオートクレーブ反応実験においては，使用温度範囲0℃～500℃であり，熱電対温度計（CA）を使用している。伝熱現象を利用する接触型の温度計測は，それを正しく行なうには，物体と測温部との良好な接触を得て熱的平衡状態を実現させることが重要である。ところが伝熱現象は本来温度差がないと生じないので伝熱計測の場には常に温度分布，温度勾配が存在し，本質的に非平衡状態であり，両者の完全な熱平衡状態は不可能というジレンマが存在する。

予測される計測誤差の解析は，実際問題，熱伝導，対流，熱放射，空力加熱（粘性消散）の影響が絡み合った極めて複雑な伝熱問題を解かねば算定できない。従ってここでは通常陥りやすい測定誤差について調査し，その誤差のオーダを知ることにとどめその知見を実験装置の設計や改善に役立てる目的で検討を行った。

3－1－2　熱電対保護管の位置と輻射熱により発生する指示誤差

熱電対保護管の挿入深さや，位置によっては，液温を測定せずに，ガス温を測定している事がある。

図3－1－1は，液体量が少なく（あるいはない場合）保護管が液に浸っていない場合，図3－1－2は，保護管の設定位置が悪く，攪拌翼による渦流の発生により，保護管に液が接触していない場合である。

このような状態に熱電対保護管が位置していると，壁面あるいは液からの熱放射を受け真のガス温度より高い温度を指示することが知られている。[1)]
この放射熱による誤差を計算で推定してみる。

2）藤田重文「化学工学Ⅰ」　岩波全書　P84～85

壁から温度計への放射熱量Qrは温度計から気体への伝熱量 Qc に等しくなる。

$$Qr = hc \cdot A(Ts - Tg) = Qc \quad \cdots(1)$$

hc；熱伝達率〔Kcal／m²／hr．℃〕

A ；伝熱面積〔m²〕

Ts；温度計指示温度〔℃〕

Tg；ガス温度〔℃〕

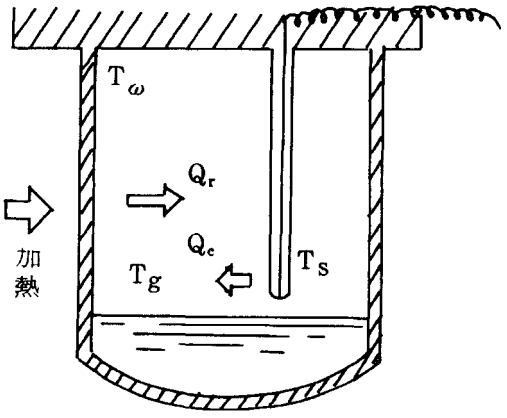


図３－１－１　液体に熱電対保護管が浸っていない場合

ところで

$$Qr = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A(Tw^4 - Ts^4) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

σ：Stefan－Boltzman 定数

ε：黒度

黒度とは，完全黒体表面から発せられる熱放射エネルギーに対する実在固体面から発する熱放射エネルギーの比であり，鉄およびその酸化面は 0.9 と近似できる。

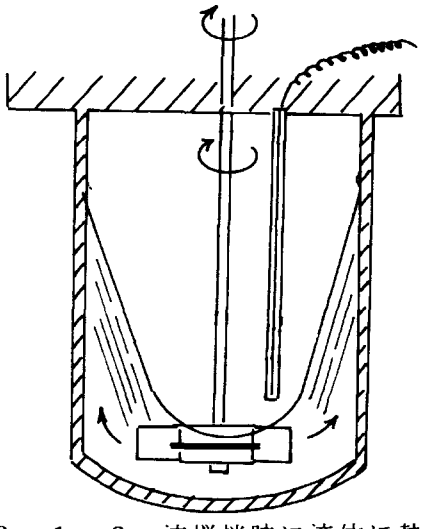


図３－１－２　液撹拌時に液体に熱電対保護管が浸っていない場合

(1)式と(2)式を等置して

$$Tg = Ts - \frac{\sigma \cdot \varepsilon (Tw^4 - Ts^4)}{hc} \cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

を得る。

ところで，熱電対からガスへの熱伝達率 hc は流れに直角に置かれた円柱の式（Hilpert の式）から求まるとすれば

$$Nu = \frac{hc \cdot D}{k} = C\left(\frac{\bar{u} \cdot \rho \cdot D}{\mu}\right)^n \quad \cdots\cdots\cdots(4)$$

$\bar{u}$：流　　速　〔m／sec〕

ρ：密　　度　〔Kg／m³〕

μ：粘　　度　〔Kg／m・sec〕

D：円 柱 径　〔m〕

k：熱伝導度　〔Kcal／m²・°K〕

(4)式の（ ）内はレイノルズ数 Re であるから

$$Nu = \frac{hc \cdot D}{k} = C \cdot Re^{n} \qquad \cdots(5)$$

(3)，(5)式より Tw がかわれば Tg が求まる。

ここで，本研究で使用しているオートクレーブを例にとり試算を行なってみる。

水素の物性値は次のとおりである。

$$\rho = 3.62 \times 10^{-2} \quad [Kg/m^3]$$

$$\mu = 1538 \times 10^{-8} \quad [Kg/m \cdot sec]$$

$$k = 0.148\,(Tg/273)^{0.78}$$

$$\bar{u} = 5\ [m/sec],\ D = 8 \times 10^{-3}\ [m]$$

$$Re = \frac{5 \times 3.62 \times 10^{-2} \times 8 \times 10^{-3}}{1538 \times 10^{-2}} = 94.1$$

$40 < Re < 4{,}000$ の場合は，(4)式で

$C = 0.615$，　$n = 0.466$ である。

又，$Tg = 450℃$ として

$$K = 0.148\,\{(450+273)/273\}^{0.78}$$

$$= 0.316 \quad [Kcal/m^2/°K]$$

以上 (4)式に代入して

$hc = 201.8$ [Kcal／m²／hr／℃] を得る。

(3)式より

$$Tg = Ts - \frac{4.88 \times 0.9\,\{(Tw/100)^4 - (Ts/100)^4\}}{201.8}$$

指示測定温度 $Ts = 460℃$ のとき

$$Tg = 733 - 0.0218\,\{(Tw/100)^4 - 2886\}$$

Tw を変動させてみると表３－１－２の値が得られる。

表３－１－２　壁温とガス温と見かけの温度

壁温（Tw）	ガス温（Tg）	指示温度（Ts）	Ts－Tg
460	460	460	0
470	456	460	4
480	453	460	7
490	449	460	11
500	445	460	15
520	437	460	23
550	423	460	37
590	402	460	58

ガス中に熱電対ケースの先端が位置している時指示温度は，真のガス温度よりどの程度高い値を示すか実験した結果を，図３－１－３に示す。

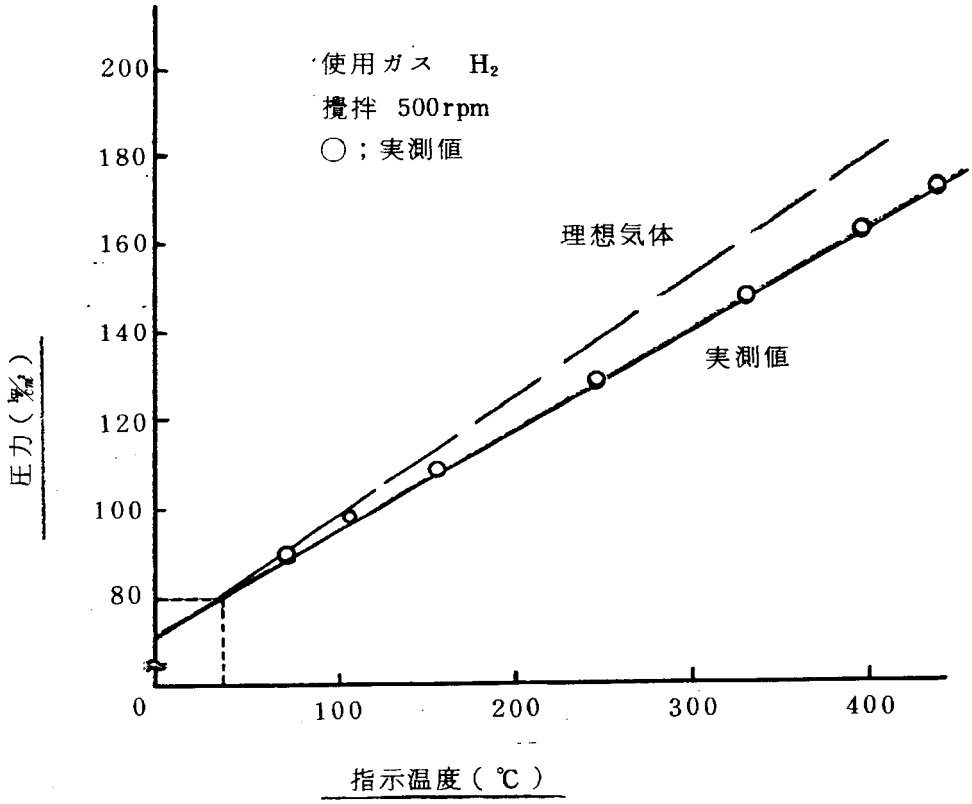


図３－１－３　オートクレーブ中の圧力と指示温度との関係

内容積1005 mlのオートクレーブ中にH_2ガスを室温で80Kg/cm²仕込み，外温をかけ次第に昇温しつつ，その途中の熱電対の指示温度と圧力計の読みをプロットしたものである。温度と圧力の間に理想気体の状態方程式が成立するとすれば

$$P = 0.261\,T + 71.4$$

となる。（図3－1－3の点線）

これに対し実測値は

$$P' = 0.229\,T' + 72.3$$

となる。この差は前述の器壁から輻射熱により熱電対の指示値が高めにでているためで，真のガス温度は，ゲージ圧から理想気体の状態方程式で求めた温度に等しいと仮定すると指示温度460℃の時の真のガス温は407.0℃となり，その差は約50℃となる。

（ファンデルワールスの状態方程式を用いるとその差はより開く方向にある）

この時，表3－1－2から，器壁温度約580℃となる。

実際の系では，液が反応器中に存在し，液温は器壁温度とガス温度の中間に位置し，かつ器壁の温度に近いと考えられる。またオートクレーブの中の状態が図3－1－2のような状態の場合には器壁ではなく液からの輻射熱を受けることになり，液が存在しない場合のモデルに比して，真のガス温度と指示値の差はより縮小されると考えられる。

3－1－3　熱電対保護管内部の状態により発生する指示誤差

前項の熱放射に対し，熱電対ケース内部の熱伝導によっても指示誤差が生じる。

流体温度を熱電対で図3－1－4のように計測する場合，熱伝導による誤差を考えるには，オームの法則のアナロジ（温度－電位，熱抵抗－電気抵抗，熱流－電流）が有効であり，[1]これを図3－1－5に示す。

Tf から外界へは熱は，$Q_1 = Q_2 + Q_4 = Q_3 + Q_4$ が流れ途中の温度は，熱抵抗に応じて定まる。

指示温度 Ts を Tf に近づけるには R_1，R_0をできるだけ小さく，R_3～R_2，R_4はできるだけ大きくするほうがよい。

R_2 を大きくするには細長くうすく熱伝導率の悪い保護管を使えばよく

R_3 を大きくするには入口を断熱材で覆うと良い。

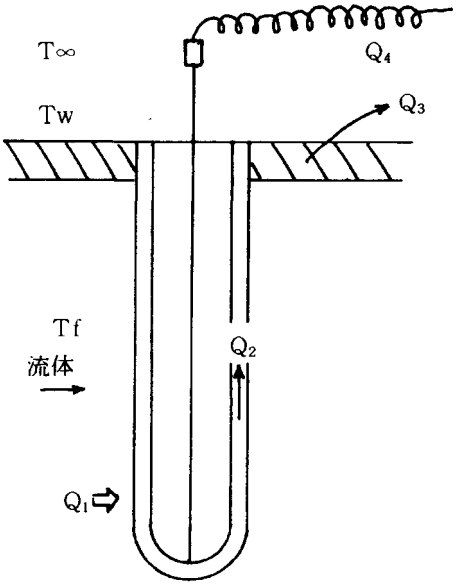


図3－1－4　熱電対とその保護管

1）鳥居　薫　計測技術　11（1977）

R_1 を小さくするには，保護管先端径を小さくする。

R_0 を小さくするには空気層の存在は避けなければならない。

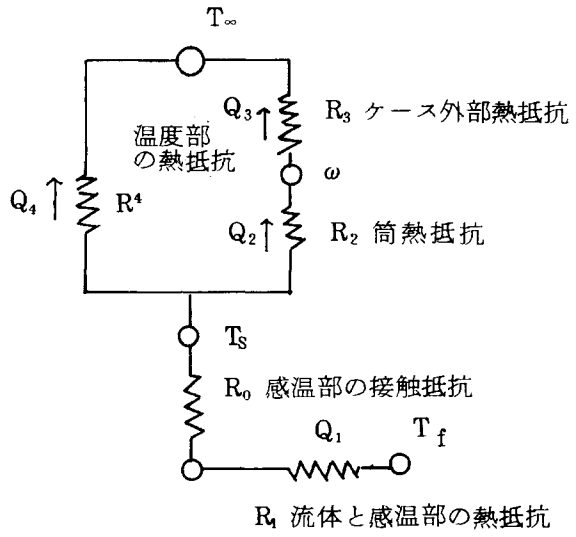


図３－１－５　熱電対保護管内部の伝熱抵抗のモデル図

３－１－４　要　約

反応液の正しい温度にできる限り近い値を，熱電対温度計を用いて検知するためには

① 熱伝対保護管の先端が充分反応液に浸漬していること。

② 熱電対が熱電対保護管の先端に接触していること。

③ 熱電対保護管中に銅粉のような金属粉を充塡するなどして熱の伝導性を良くすること。

などの注意が払われていることが必要である。我々もこれらの事に特に留意して実験を行った。

3－2　オートクレーブ回分実験の非等温解析

従来から石炭液化反応の基礎的実験は、オートクレーブの回分実験により検討されてきたが、この際には、設定反応時間までの昇温時間及び冷却時間に数１０分を要し、その間に反応が進み、正確な反応速度の解析が困難となる。このため、急速加熱、急速冷却の必要が叫ばれるとともに、昇温及び冷却時間の影響の補正法の検討が提案されてきた。昇温時間の短縮化の方法としては、あらかじめ設定反応温度に到達せしめたオートクレーブに、石炭スラリーをフィードする方法[1)～3)]等が実施され、かつ冷却時間の短縮には、高速ファン等が利用されている[3)]。これに対して、昇温、降温時間の影響の補正法を検討した報告は数少い。Amoco Oil 社の提出したEPRI レポート[4)]では、左図の結果をもとにして、すべてのデータに一様に、反応時間に更に0.3 hr を加えて解析している。一方、森田ら[5)]は、回分実験の非等温解析法として補正計算法を提案している。

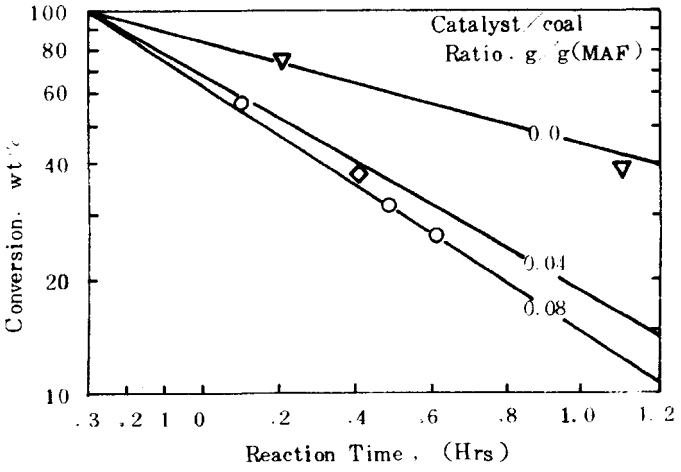


図３－２－１ 石炭液化反応の経時変化[4)]

本研究でもこの昇温及び冷却時間の影響の補正法を検討した。

石炭の液化反応を擬一次反応とすると

1）D.C.Cronauer,D.M.Jewell,Y.T.shah and K.A.Kuiser
Ind.Eng Chem.Fundam.18(2)153(1979)

2）J.Guin,A.Tarrer,L.Taylor,Jr,J.Prather.and S green,fr.
Ind.Eng.Chem.,Process Des.Deu.,15(4)490(1976)

3）M.A.Shalabi,R.M.Baldwin,R.L. Bain, J.H.gary and J.Q.Golden
Ind.Eng.Chem.,Process.Des.Deu.,18(3)474(1979)

4）J.A.Brooks,R.J.Bertolacini,L.C.Gutberlet and D.K.Kim
EPRI annual Report AF-190(1976)

5）佐藤、橋本、森田；燃料協会誌　59 (634)103(1980)

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad ①$$

C；石炭量（ g ）

k；反応速度定数（ min^{-1} ）

t；反応時間（ min ）

と表わせる。ここで反応速度定数kをArrheniusの式で示すと、

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad ②$$

A；頻度因子

E_A；活性化エネルギー（ kcal／mol ）

R；気体定数

T；絶対温度（ °K ）

となる。

昇温、降温曲線を直線近似して、

$$T = at + b \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad ③$$

（ a ，b は定数）

とすると

$$k = Ae^{-\frac{E}{R(at+b)}}$$

これを①式に代入して積分する。

$$\int_0^t \frac{dt}{C} = -\int_0^t Ae^{-\frac{E_A}{R(at+b)}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad ④$$

④式の解は

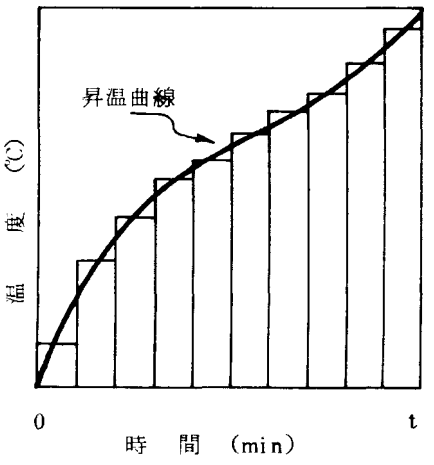
$$\ell n \frac{C_t}{C_0} = \left(t + \frac{b}{a}\right) e^{-\frac{E_A}{R(at+b)}} - \frac{b}{a} e^{-\frac{E_A}{b_R}} + \frac{E_A}{a_R} \ell n \left| \frac{b}{at+b} \right|$$

$$+\frac{E_A^2}{aR}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\frac{1}{bR}-\frac{1}{R(at+b)}}{n.n!} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad ⑤$$

となる。

この⑤式から、昇降温時の反応率を計算し得る。しかしながら、式そのものが複雑であるため、その簡略化を検討し、計算機による逐次計算法を確立した。以下にその手法を紹介する。

図3－2－2 昇温曲線と時間きざみ



左図の如き昇温曲線を描いて反応温度が変化した時の反応率を求める。

まず反応時間全体を等時間間隔（ t_E ）に刻み、それぞれの刻み内の平均温度 T_A を求める。ここにｉ番目の刻みの平均温度を $T_A i$ とすると、この時の反応速度定数ｋｉは

$$k_i = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R.T_A i}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad ⑥$$

として求め得る。このｉ番目の時間刻みの初めの反応物の濃度を C_{i-1}， 終りの反応物の濃度を C_i とすると、

$$\frac{C_i}{C_{i-1}} = e^{-k_i \cdot t_E} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad ⑦$$

の関係が成立する。（①より）

以上から昇温時間内全体の反応率ｒは

$$r = \frac{C_t}{C_0} = \prod_{i=1}^{t}\frac{C_i}{C_{i-1}} = e^{-\sum_{i=1}^{t} k_i \cdot t_E} \quad \cdots\cdots\cdots \quad ⑧$$

となる。

当該反応率ｒを、ある設定反応温度 T_0 の等温条件下で達成せしめるのに必要な反応時間を「相当反応時間」と称し、 t_S で示すと、

$$R = e^{-k_0 \cdot t_S} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad ⑨$$

ここでk_0は、反応温度t_0の時の反応速度定数で

$$k_0 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_0}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ⑩$$

である。従って相当反応時間t_sは⑧と⑩より、

$$t_s = \frac{\sum_{i=1}^{t_E} k_i \cdot t_E}{k_0}$$

と表わせ、t_sが求められる。

本研究のオートクレーブ回分実験における昇降温曲線を図3－2－3に示す。後述するが200℃以下では、ほとんど石炭の液化反応はおこらないので昇降温曲線を同図に示した2本の直線で近似し得る。この仮定にもとづいて前述した計算機による逐次計算法を適用し、約1分間の時間刻みで計算したのが表3－2－1である。ここにいう相当反応時間とは460℃の等温反応で、その昇降温時に達成した反応率と等しい反応率を与える時間をいう。同表では活性化エネルギーを15、20、25kcal／molとそれぞれ仮定しているが、200℃以下ではほとんど反応に寄与せず、400℃以上で、約60～80％の相当反応時間に寄与している。これから判断すると、400℃以上の昇降温時間をいかに短縮するかが、正確な反応解析を行う上での鍵になる。以上で紹介した手法を用いて組んだプログラムのフロー流れ図を次頁以下に示した。当該プログラムの機能としては、相当反応時間を求めるだけでなく、反応速度定数を求めるためにも利用できる。

図3－2－3　オートクレーブ回分実験による昇温及び冷却曲線

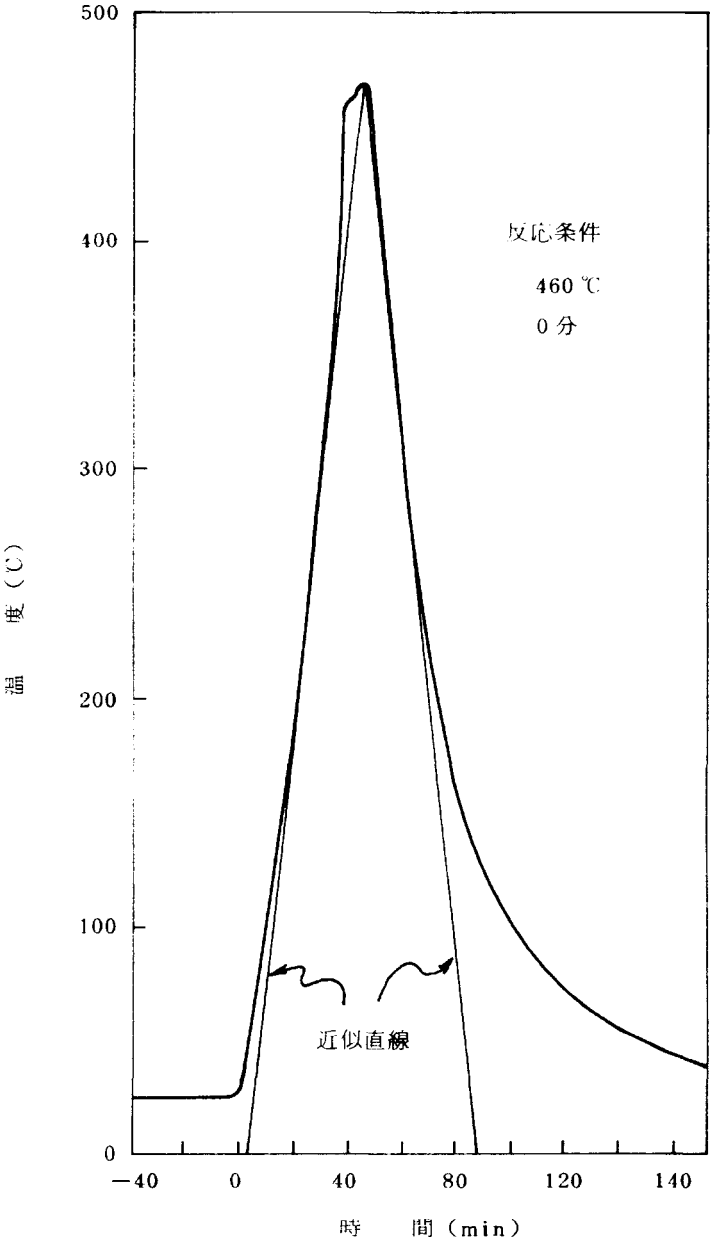


表３－２－１　昇降温時間に対応する相当反応時間

（４６０℃→０℃）

		所用時間 (min)	相当反応時間 (min)		
			Ea＝15kcal/mol	Ea＝20kcal/mol	Ea＝25kcal/mol
昇温過程	２７→１００℃	8.1 0	0.0 0	0.0 0	0.0 0
	１００→１５０	5.5 4	0.0 0	0.0 0	0.0 0
	１５０→２００	5.5 4	0.0 0	0.0 0	0.0 0
	２００→２５０	5.5 4	0.0 4	0.0 0	0.0 0
	２５０→３００	5.5 4	0.2 0	0.0 8	0.0 3
	３００→３５０	5.5 4	0.5 5	0.2 5	0.1 2
	３５０→４００	5.5 4	1.4 5	0.9 4	0.6 1
	４００→４６０	6.7 1	4.4 3	3.9 2	3.4 9
	小　　計	48.0 5	6.6 7	5.1 9	4.2 5
冷却過程	４６０→４００℃	5.8 1	3.8 4	3.3 9	3.0 2
	４００→３５０	4.8 6	1.3 2	0.8 7	0.5 7
	３５０→３００	4.8 6	0.5 1	0.2 4	0.1 1
	３００→２５０	4.8 6	0.1 4	0.0 5	0.0 0
	２５０→２００	4.8 6	0.0 4	0.0 0	0.0 0
	２００→１５０	4.8 6	0.0 0	0.0 0	0.0 0
	１５０→１００	4.8 6	0.0 0	0.0 0	0.0 0
	１００→　２７	7.0 1	0.0 0	0.0 0	0.0 0
	小　　計	41.9 8	5.8 5	4.5 5	3.7 0
合　　計		90.3 3	12.5 2	9.7 4	7.9 5

この解析法検討のために行ったテスト実験では石炭の solid conv. (%) は６６.４％であったが、この時の４６０℃における反応速度定数ｋを求めた。実験条件は、反応温度４６０℃、反応時間０分である。先に仮定した昇降温の直線近似を利用し、頻度因子と活性化エネルギーを仮定すると、全体の反応率が求まる。この結果と実験値を比較して、異っていれば、改めて頻度因子あるいは活性化エネルギーを仮定し直して計算する。こうして try and error 法で計算値と実験値が一致する点を求める。以上の計算結果を表３－２－２に示す。

図 3－2－4 Program の流れ図

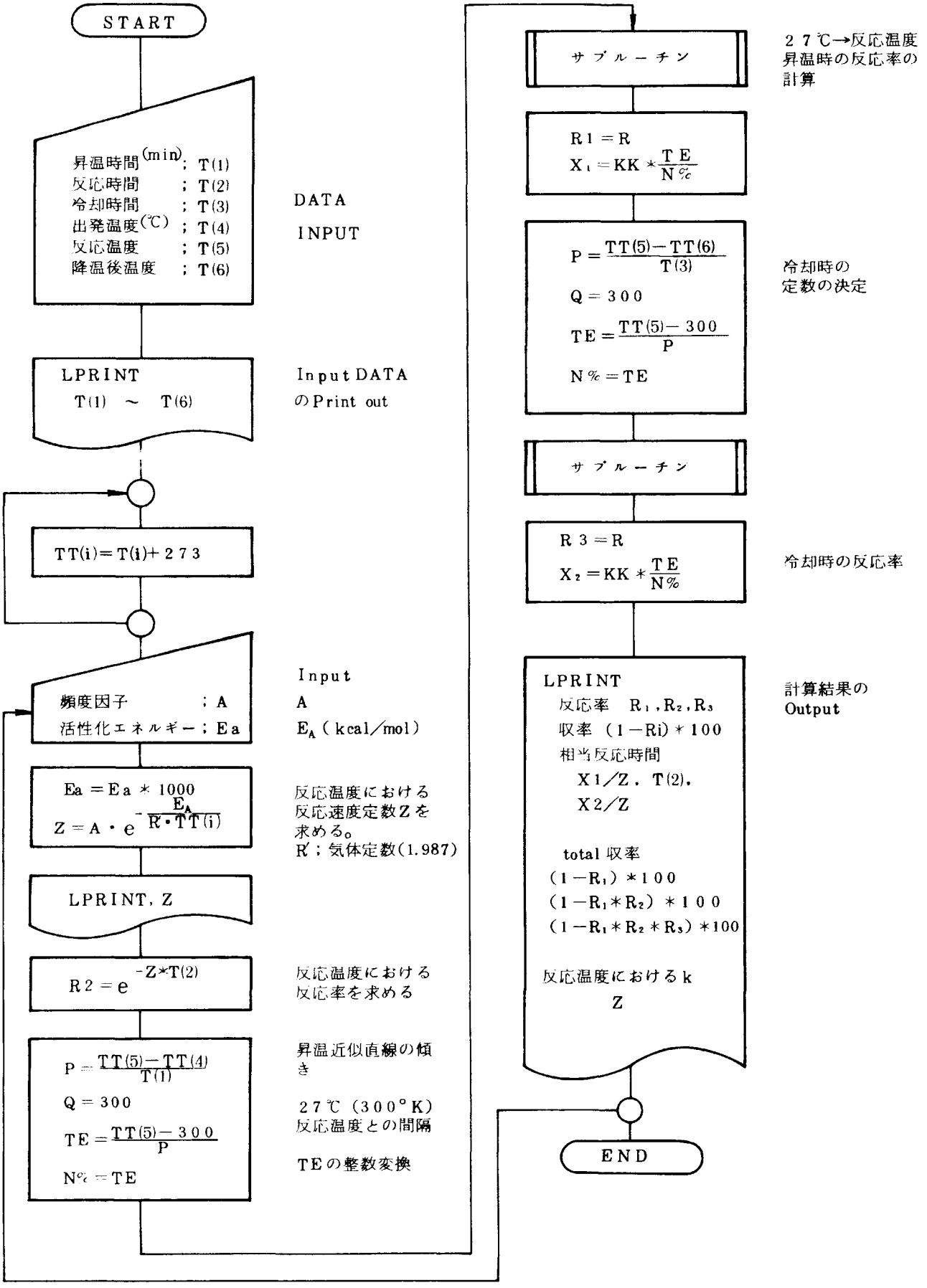
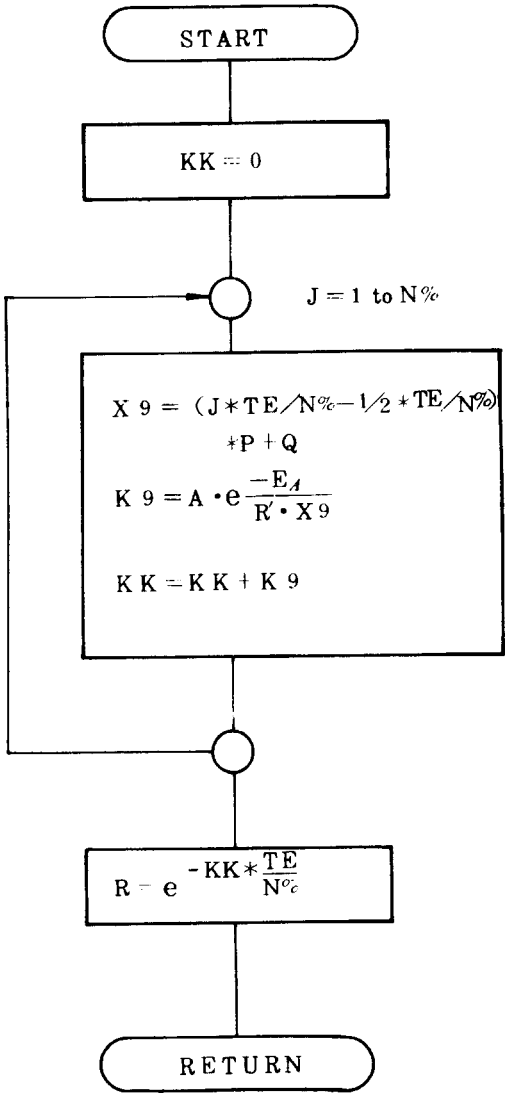


表３－２－２ total conv. ６６.４％を与える E_A，Ａの組み合せ

活性化エネルギー E_A（kcal/mol）	１５	２０	２５
A （min^{-1}）	2.6×10^3	1.03×10^5	3.9×10^6
k at 460℃（min^{-1}）	0.088	0.112	0.137

このように一義的には定められないが、活性化エネルギーあるいは頻度因子が別法により推定できれば、解が求まる。

図３－２－５サブルーチンのフロー流れ図



KKの初期値設定

単位きざみ内の平均温度Ｘ９を求める。
Ｘ９での反応速度定数Ｘ９を求める。
R′：気体定数（1.987）
反応速度定数の総和

反応率の計算

前述の方法による逐次計算法により，容易に相当反応時間を求め得るが，本研究ではさらに簡便な方法を検討して採用した。

昇降温曲線の直線近似の方法については，２００℃以下でほとんど反応が進まないこと（表３－２－１），２００℃以下で冷却時ゆるやかな曲線を描き直線近似しにくいこと等を考慮して，２５０℃を基準温度に決めた。すなわち，２５０℃から設定反応温度に到達するまでの時間を「昇温時間」とし，逆に設定反応温度から２５０℃に冷却するまでの時間を「冷却時間」として，このデータから近似直線の傾きを求め，逐次計算法を用いて相当反応時間を計算する。ただし逐次計算法を適用する温度範囲は，２７℃から設定反応温度までとする。設定反応時間を４６０℃とした時，E_A＝１０，１５，２０，２５，３０Kal／molについて，それぞれ経過時間（昇温時間 or 冷却時間）と相当反応時間の関係を求めると，図３－２－６のように原点を通る直線関係が成立する。同様に種々の設定反応温度においてこの関係を求め，これらの直線の傾きを「換算係数」として，活性化エネルギーに対してプロットすると図３－２－７が得られる。設定反応時間と活性化エネルギーが決れば，この図から換算係数を求め，この換算係数を昇降温時間（経過時間）に乗じて，相当反応時間を求めることができる。

本研究で検討した非等温解析手法を用い，オートクレーブ回分実験で問題になる昇温あるいは冷却時間の変動による実験結果のばらつきを補正できる。またより真実の値に近い反応速度定数を求めるのが可能になり，かつ昇降温度の反応の状態を容易に推算し得る。さらには回分基礎実験を基にしたプロセスデータの予測が精度の高いものになる等の利点もある。今後は昇温あるいは冷却時間の短縮化をはかるが，オートクレーブを使用する以上回避できない昇降温に要する時間の補正は，さらに改良した非等温解析手法を検討し，研究の進展に努めたい。

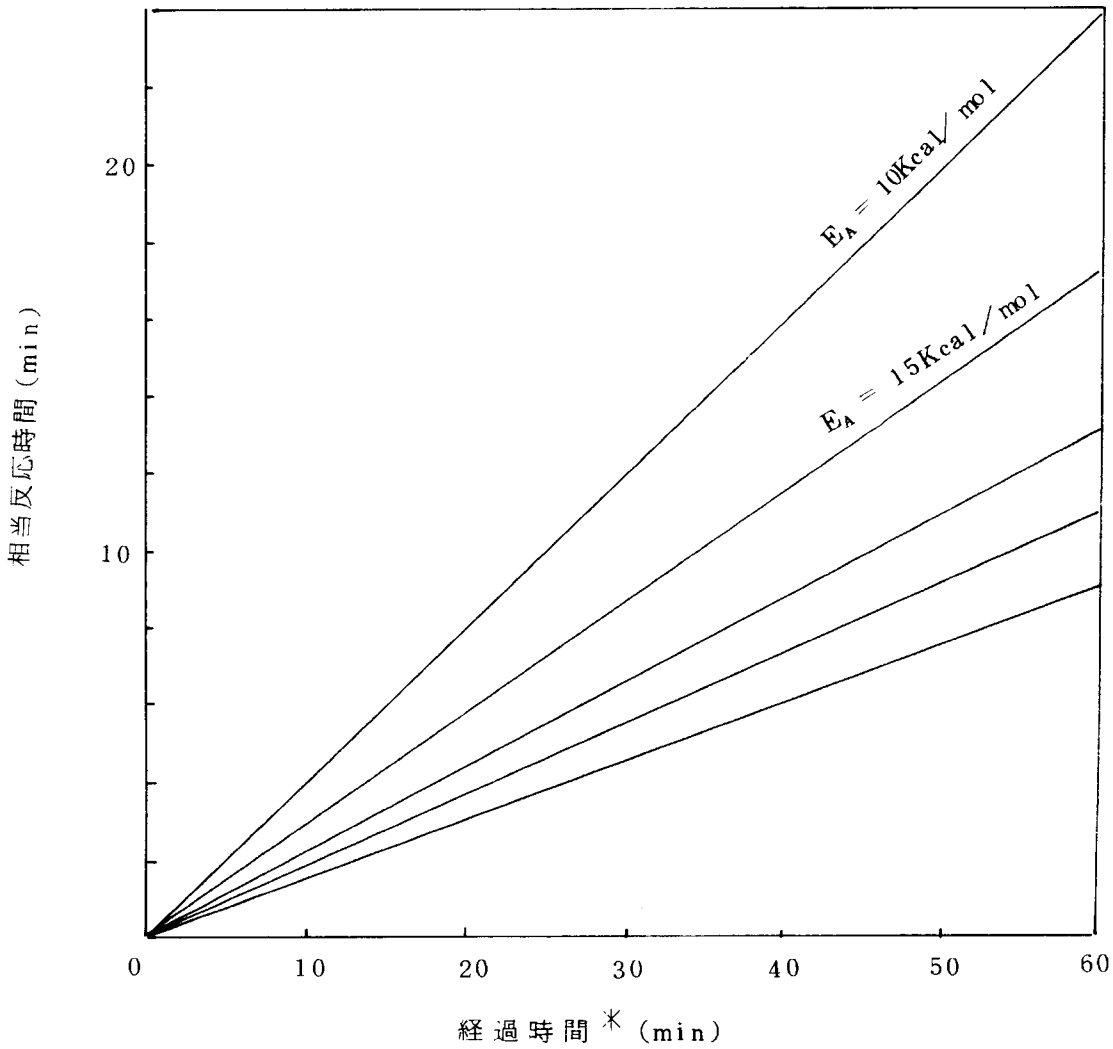


図３－２－６　昇温あるいは冷却時間に対する相当反応時間

＊経過時間とは設定反応温度（ここでは４６０℃）と
２５０℃の間の所要昇温あるいは冷却時間

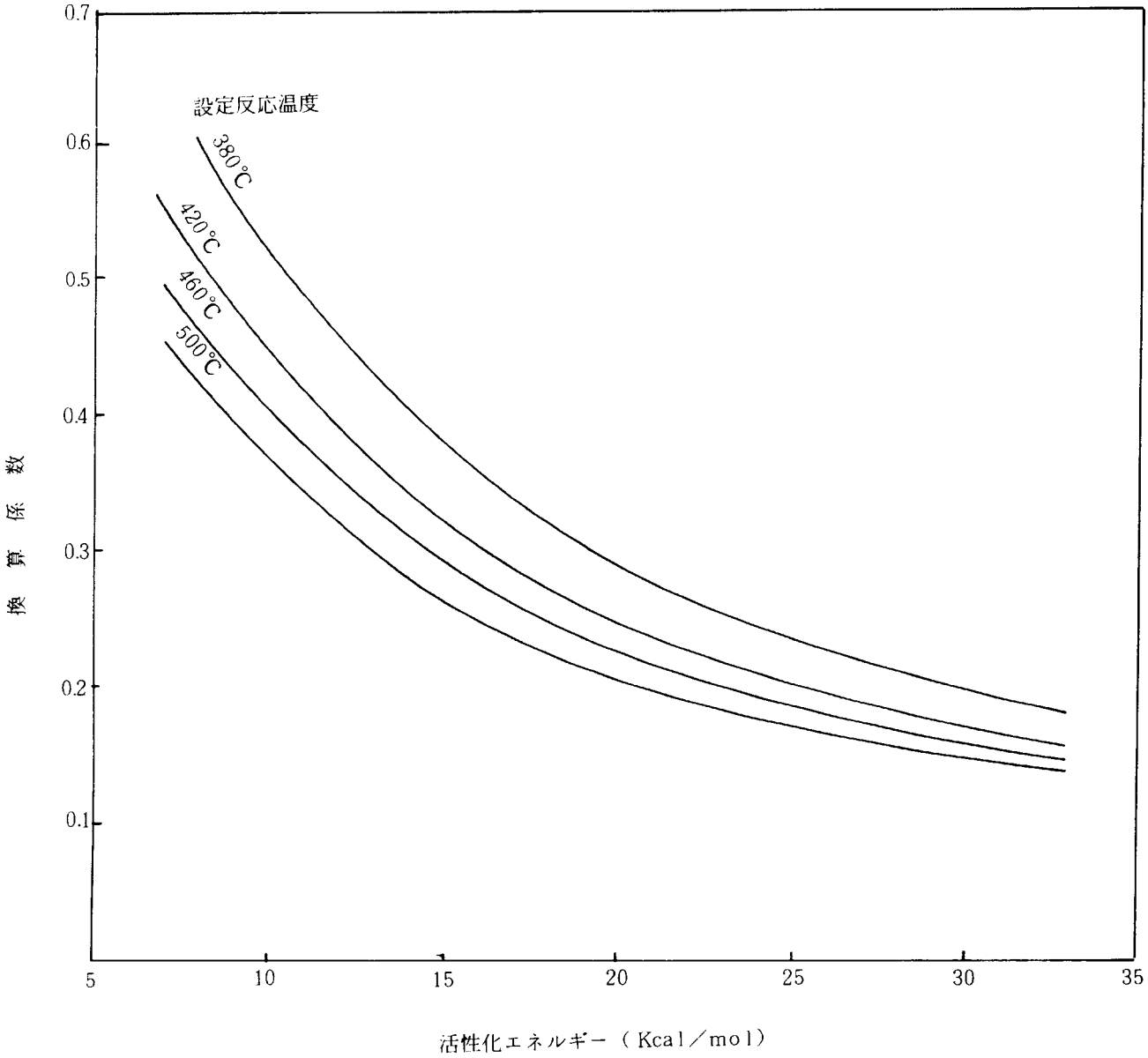


図３－２－７　　活性化エネルギーと換算係数の関係

3－3　ガス組成及び発生量の計算方法

ガス組成は，高圧時にサンプリングしたガスと低圧時にサンプリングしたガスの両者から決定している。この場合，高圧時には，オイル中にある程度，ガスが溶存するために，高圧時と低圧時のガス組成は異なる。高圧時に採取したガスの方が低圧時のそれに比較して H_2 濃度が高い。これは H_2 ガスより有機ガスが液化油に溶解しやすいためである。この高圧時のガスの液化油への溶解によって生じる誤差の補正法について以下に記述する。

高圧時採取分と低圧時採取分のガス中の各成分組成の実測値を次のように定める。

＜測定値＞

高　圧　側（P_1）		低　圧　側（P_2）	
H_2	: v_{H2}	H_2	: v'_{H2}
CH_4	: v_{CH4}	CH_4	: v'_{CH4}
⋮		⋮	
H_2S	v_{H2S}	H_2S	: v'_{H2S}

高圧から低圧にかけての全ガス中の i 成分の組織比を（V_i+V_i'）／2と考え，この時の全圧をPとすると各成分の分圧は

$$P_i'' = \frac{v_i + v_i'}{2} P \qquad (P = \Sigma P_i'') \cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

で表現できる。

（すなわち，ここでは（V_i+V_i''）／2の濃度組成比をもつ全発生ガスを，オートクレーブ空間部に圧縮した時の圧力がPということである）

一方　高圧側の各成分の分圧は，

$$P_i = v_i P_z \qquad (P_z = \Sigma P_i) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

と考えられる。

各成分の全圧 P_z と常圧 P_o における溶解量の差を X_i とすると，

$$\left(\frac{P_i V}{RT} \times M_i + X_i\right) = \frac{P_i'' V}{RT} \times M_i \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ③$$

V　：空間部容積

Mi　：i 成分分子量

となるから

$$Pi'' = Pi + \frac{RT}{VMi} Xi$$

$$\therefore (v_i + v_i)/2 \cdot P = v_i Pz + \frac{RT}{VMi} Xi$$

$$\therefore P = \frac{2 v_i}{(vi + vi)} Pz + \frac{2 Xi RT}{VMi (vi + vi)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ④$$

よって1成分のXiがわかれば，PとPzの関係が明らかになる。

ところで，J.A.Guinらにより

液化油中の水素のXiは，

$$Xi = 6.57 \times 10^{-6} \cdot W \cdot (Pz - Po) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ⑤$$

④式にXi，Mi＝2.0を代入すると

$$P = \frac{2 v_{H2}}{v_{H2} + v_{H2}'} Pz + \frac{6.57 \times 10^{-6} \cdot v_{H2}' \cdot (Pz - Po) \cdot WRT}{V (v_{H2} + v_{H2}')} \cdots\cdots\cdots ⑥$$

各成分ガスの発生量Wiは

$$Wi = \frac{P'' \cdot V}{RT} \cdot Mi$$

であるから，これに①式を代入すると

$$Wi = \frac{v_i + v_i'}{2} \cdot \frac{PV}{RT} Mi \quad . \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ⑦$$

となる。

この補正を行うことにより現実に近いガス発生量を決定しうる。一例として，溶解度の補正を行なわずに，高圧時に採取したガスと低圧時に採取したガスの分析の平均値から求めたガス量と本補正法を適用して算出したガス量とを比較すると次のような結果が得られる。表3－3－1　計算手法とガス量

	単純平均値	本報による補正値
H_2	1.29 g	1.40 g
CH_4	2.82 g	3.03 g
C_2H_6	1.56 g	1.69 g
H_2S	0.16 g	0.17 g
全ガス量	6.27 g	6.78 g

1）J.A Guin，Ind.Eng.Chem 16(3)277（1977）

さらに，実際にガスメータで実測したガス容積と，本項で紹介した計算法により求めたガス容積とを比較したのが次表である。

表３－３－２　ガス容積の実測値と計算値との比較

Run No	ガスメータによる実測値	単純平均値	溶解量補正値
Run No. 157	24.1（ℓ）	22.2（ℓ）	23.2
〃 160	21.5	18.8	20.1
〃 163	12.2	11.3	12.6

この結果から明確なように，単純平均値にくらべ溶解量補正値の方が，ガスメーターの実測値により近いガス容積値を示している。また，溶解量補正値が，高圧時にサンプリングしたガス組成と，低圧時にサンプリングしたガス組成の差異を定量的に説明できる。さらに真実に近い値を算定しようとするならば，溶解量補正値により求めたガス量を，ガスメーターによる実測値で補正した後，ガス組成比から再度各成分ガスの量を決定するか，あるいは，全ガスを大きい容器に常圧でため、十分に均一化した後に分析すべきである。

しかしながら非常に繁雑になるため，本研究ではすべてガス分析は溶解量補正値を用いて計算した。この時のガス容積の誤差の実測値は －7～3％（表３－３－２）であった。簡単な方法で，より正確なガス分析を実施する上で有効な補正法である。

4. 実験結果

4－1　鉄触媒の量的効果

鉄触媒を比較的多量に使用することにより，ガス発生を抑制し，軽質油に富む液化油を得る目的で実験を行った結果を報告する。使用した触媒は，電解鉄－硫黄（原子比1：1）である。電解鉄を選定したのは不純物の混入が避けられるためであり，実用触媒として最良と考えているわけではない。増量効果を拡大把握する目的でMAF炭に対し電解鉄を10％及び25％添加した場合と無触媒の場合について実験を行い反応成生物の比較を行った。

実験条件はいずれも，下記のとおりである。

石　炭	イリノイ№6（バーニングスター№2）
ビヒクル	アントラセン油，(アトラセン油／MAF＝2.0)
触　媒	Fe＋S　（S／Fe＝1.0）
反応温度	460℃
反応時間	60min

充塡水素圧 80㎏/㎠ 及び 160㎏/㎠ の条件での実験結果を図4－1－1以下に示した。本実験では未水添のアントラセン油を使用しているため，水素消費量は大きい。アントラセン油の水添には約 1.5～2％の水素が消費される。

図4－1－1と図4－1－2に鉄触媒の量と液化生成物収率に関する実験結果を示した。これを解析したグラフを図4－1－3以降に示す。

図4－1－3によれば，N－oil 及び（N＋F）oil つまり軽質分が増加しているのに対し，ガスの生成量はほとんど増加しない。H_2 消費量に対するガスの発生量の割合をみてみると，むしろ鉄触媒の増量により減少している傾向もある。これらの傾向は図4－1－4の H_2 仕込圧 160 Kg／㎠のデータでも同様である。

図4－1－5にヘキサン可溶分と粘度の変動を示したが触媒増量とともに生成油中のヘキサン可溶分が増大し，液化油の粘度が低下していることが認められる。

このように有機ガスの発生量を増加させずに軽質分を増加させ得ることは，H_2 消費を抑制できる点で大きなメリットがある。また軽質分を増大することが可能になればプロセスの構成を考えた場合，固液分離工程を簡素化することも可能になる。また，こうした触媒の量的効果は，鉄触媒固有のものではなく他の触媒系においても同様の傾向がみられる。

次にガス発生状況をみたのが図4－1－6である。触媒の量が増すとともにガス生成量中のメタンの占める割合が減少する。CH_4 が減少するというのは，とくにそれだけ水素消費量が減ることになりメリットが大きい。

図4－1－7に k_i の触媒量依存性を示した。この図からも明らかな如くオイルの軽質化を促す k_{HF}，k_{FN} は次第に増大する一方，ガス発生の反応速度定数 k_{XG}（k_{CG}，k_{HG}，k_{FG}，k_{NG} の総称）はほとんど増加しない。

以上の現象を総合すると，鉄触媒を増量することで，軽質分オイルは増加し，ガス生成量は増加しないという特徴が明らかになった。

図４－１－１　鉄触媒増量と液化生成物収率（対MAF炭生成物重量％）
（H_2 仕込圧８０kg/cm²）

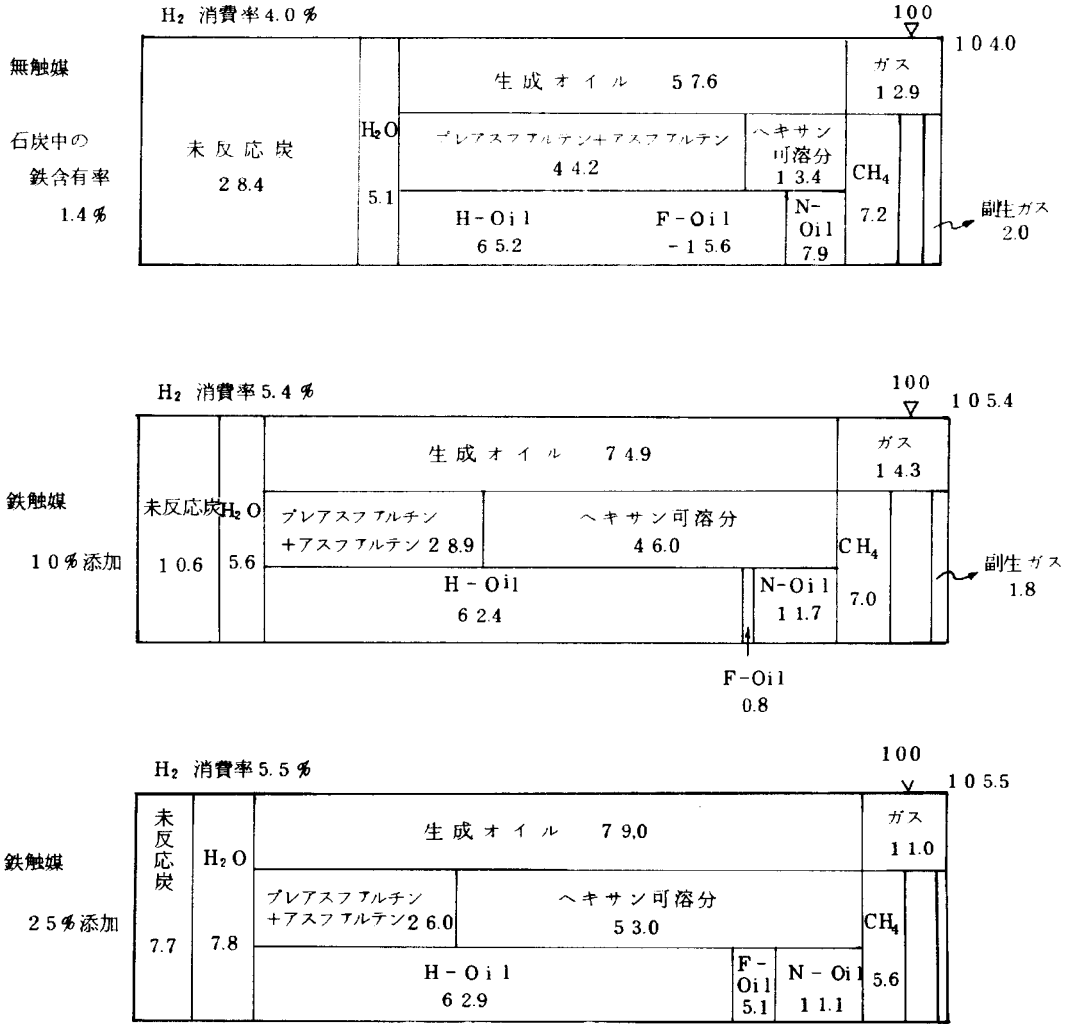


表４－１－１　鉄触媒増量と有機ガス生成率

	無触媒 鉄含有率 1.4%	鉄触媒 10％ 添加	鉄触媒 25% 添加
有機ガス 生成率	10.9	12.5	9.7
有機ガス組成			
CH_4	66.2	56.2	58.3
C_2H_6	19.2	23.1	21.9
C_3H_8	11.0	15.6	15.0
C_4H_{10}	3.6	5.1	4.8
計	100.0	100.0	100.0

図４－１－２　鉄触媒増量と液化生成物収率（対MAF炭生物重量％）
（H_2 仕込圧 160㎏/㎠）

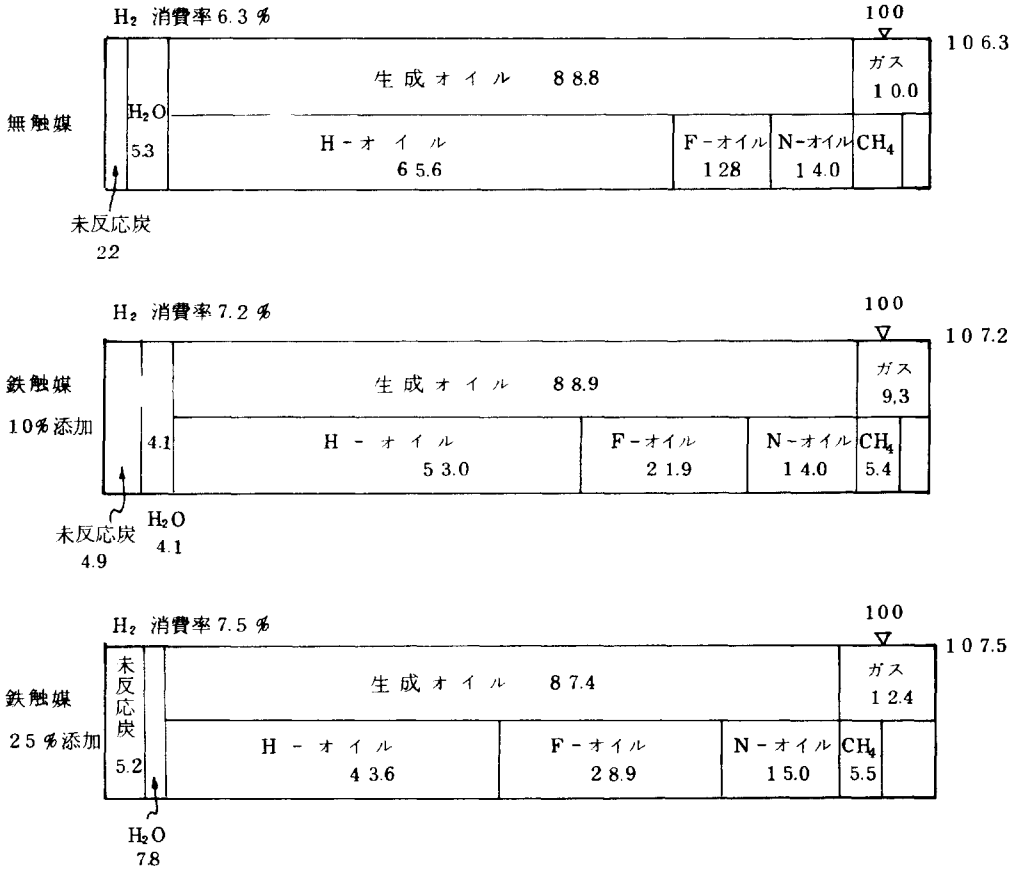


表４－１－２　鉄触媒増量と有機ガス生成率

	無触媒（鉄含有率 1.4％）	鉄触媒 10％ 添加	鉄触媒 25％ 添加
有機ガス生成率	8.83%	8.34%	11.14%
有機ガス組成			
CH_4（モル%）	69.0	65.2	49.6
C_2H_5	17.0	20.1	27.7
C_3H_8	10.8	11.5	17.9
C_4H_{10}	3.2	2.9	4.8
計	100.0	100.0	100.0

図 4 − 1 − 3　液化反応に対する触媒濃度の影響

石　　炭；Illinois №6
ビヒクル　；アントラセン油
反応温度；460℃
反応時間；　60min
H_2 仕込圧；　80 ㎏/㎠

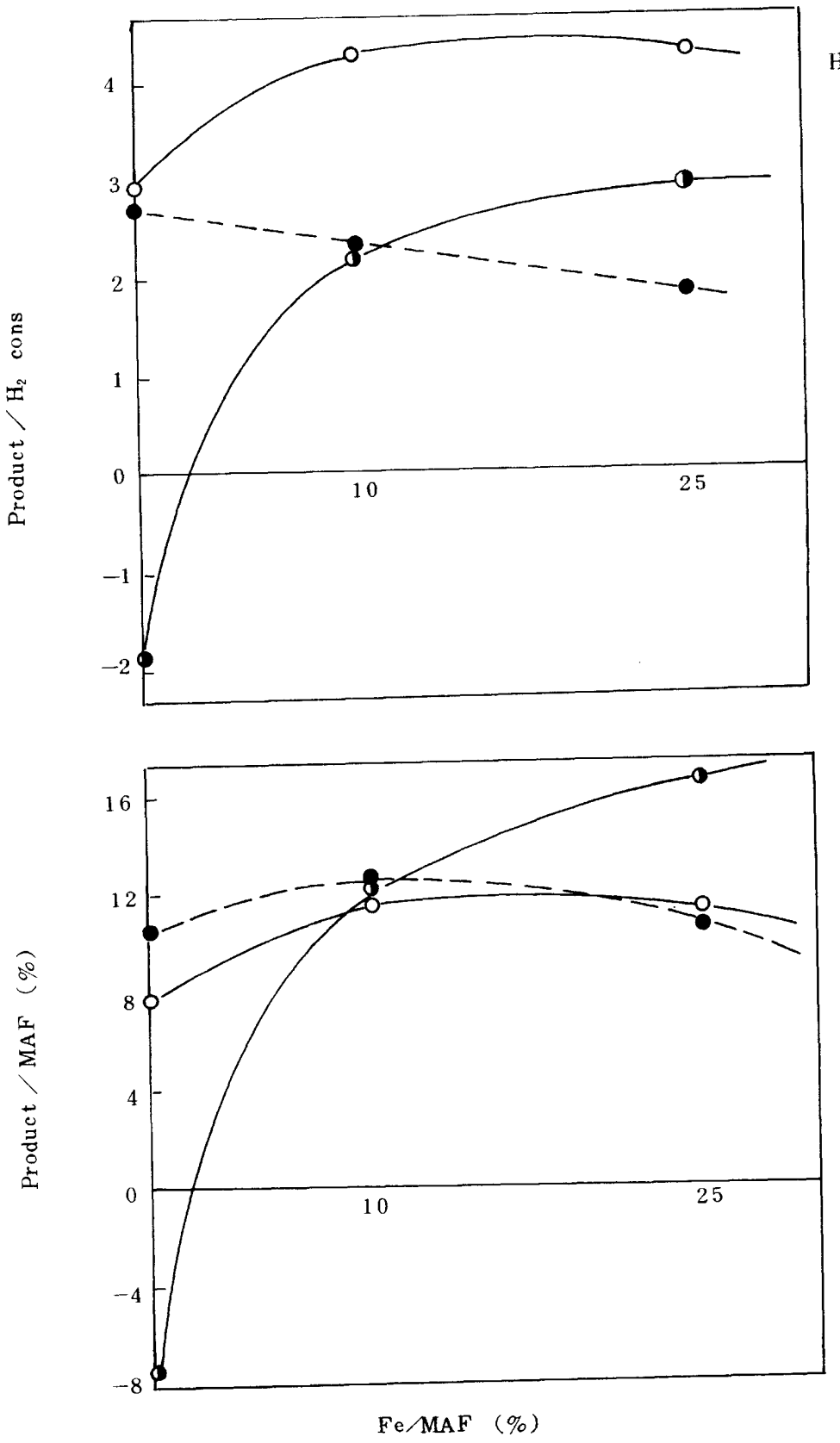


図４－１－４　液化反応に対する触媒濃度の影響

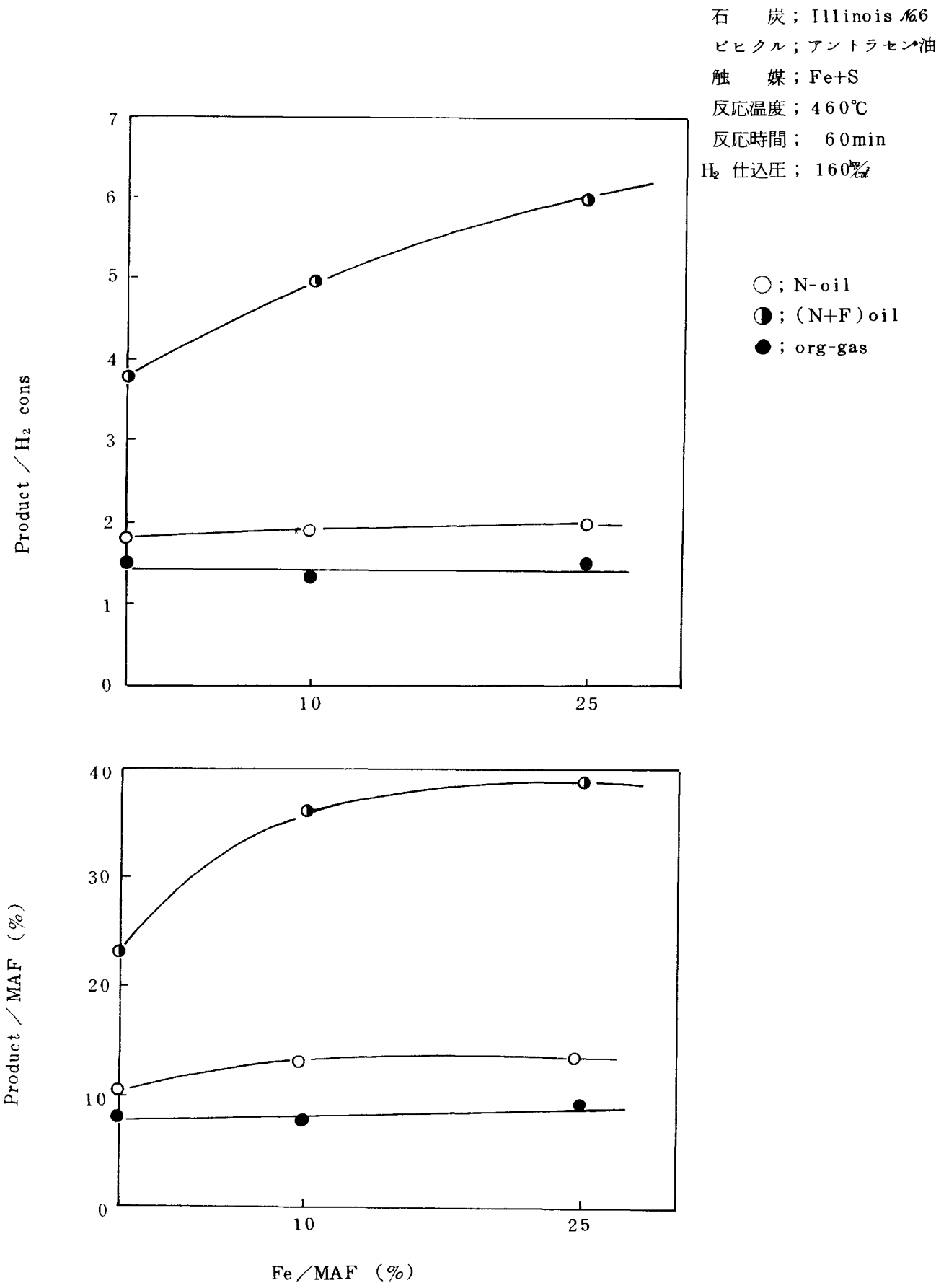


図４－１－５　液化油の物性に与える触媒濃度の影響

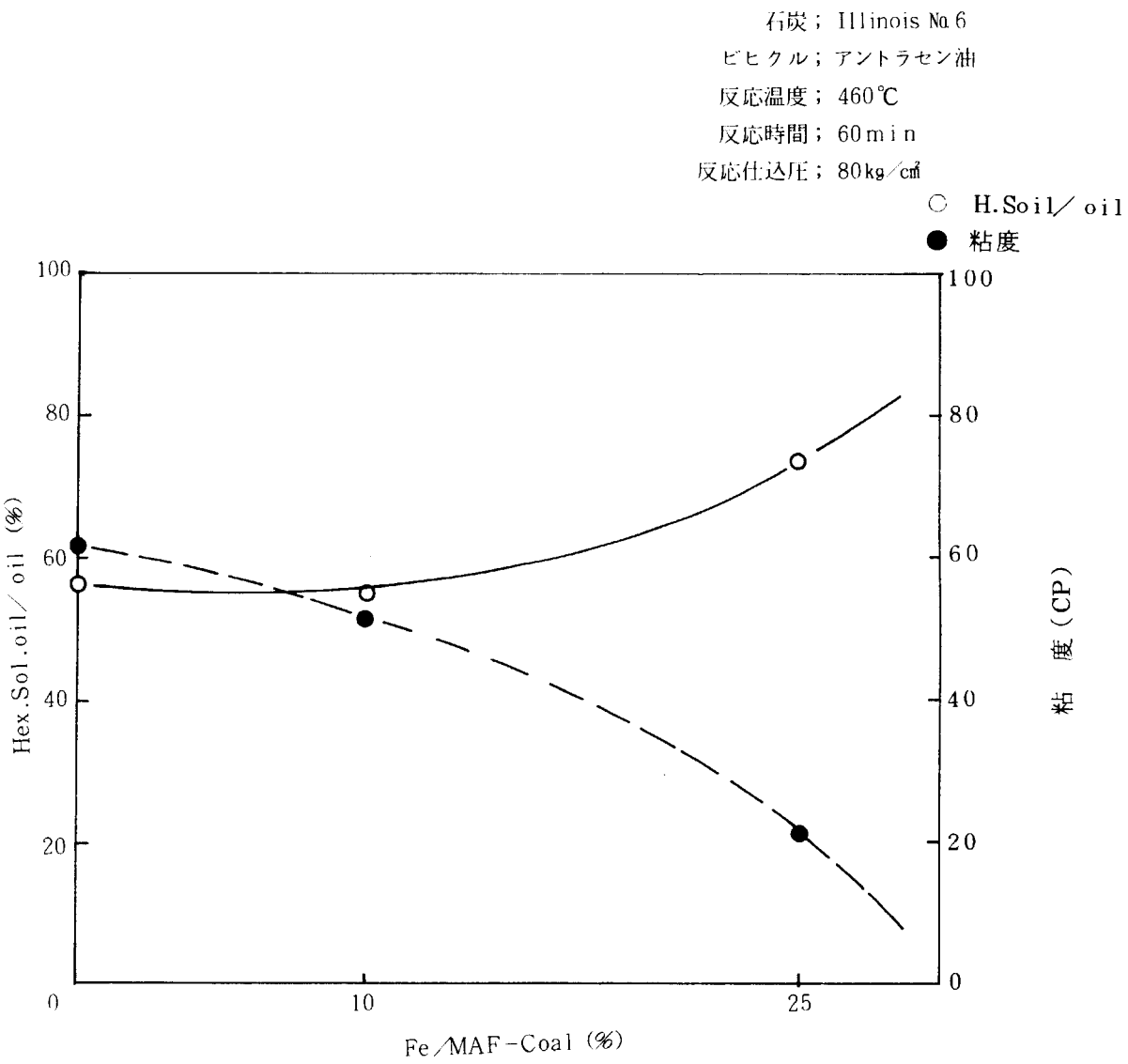


図４－１－６　ガス組成に対する触媒濃度の影響

石炭；Illinois №6
ビヒクル；アントラセン油
触媒；Fe＋S
反応温度；460℃
反応時間；60min

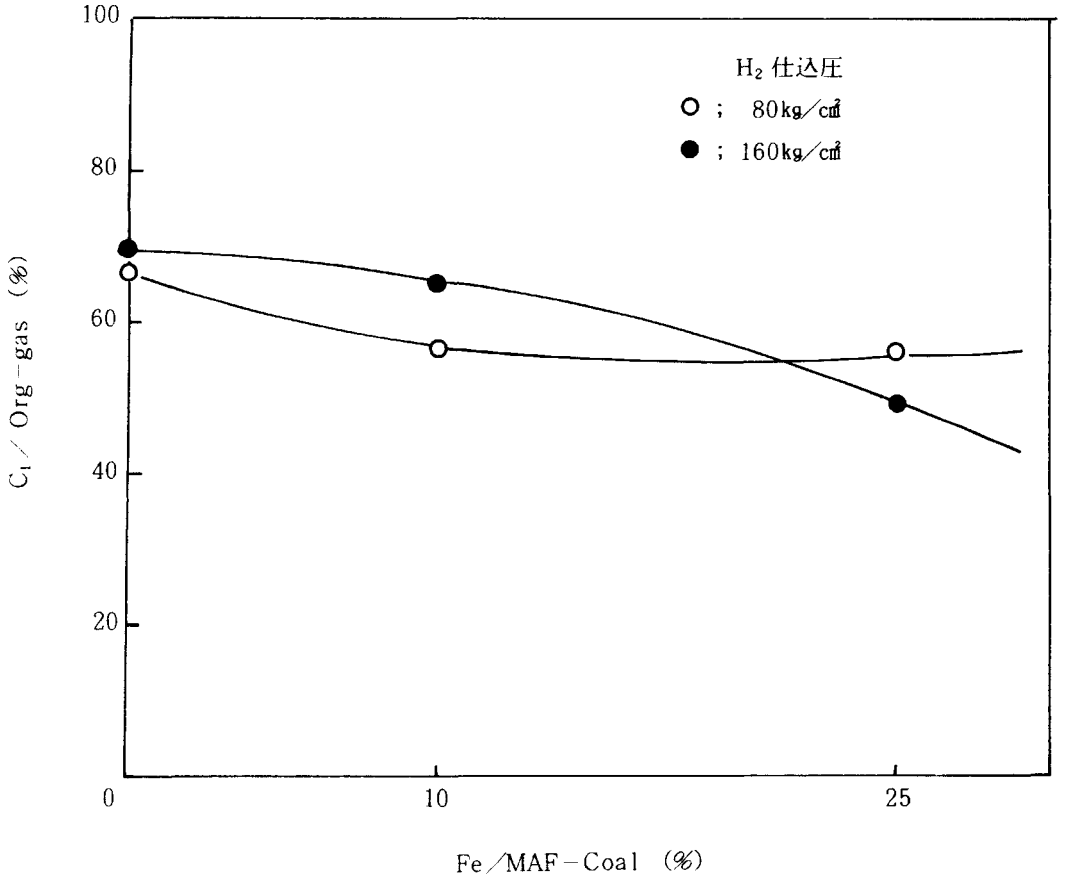
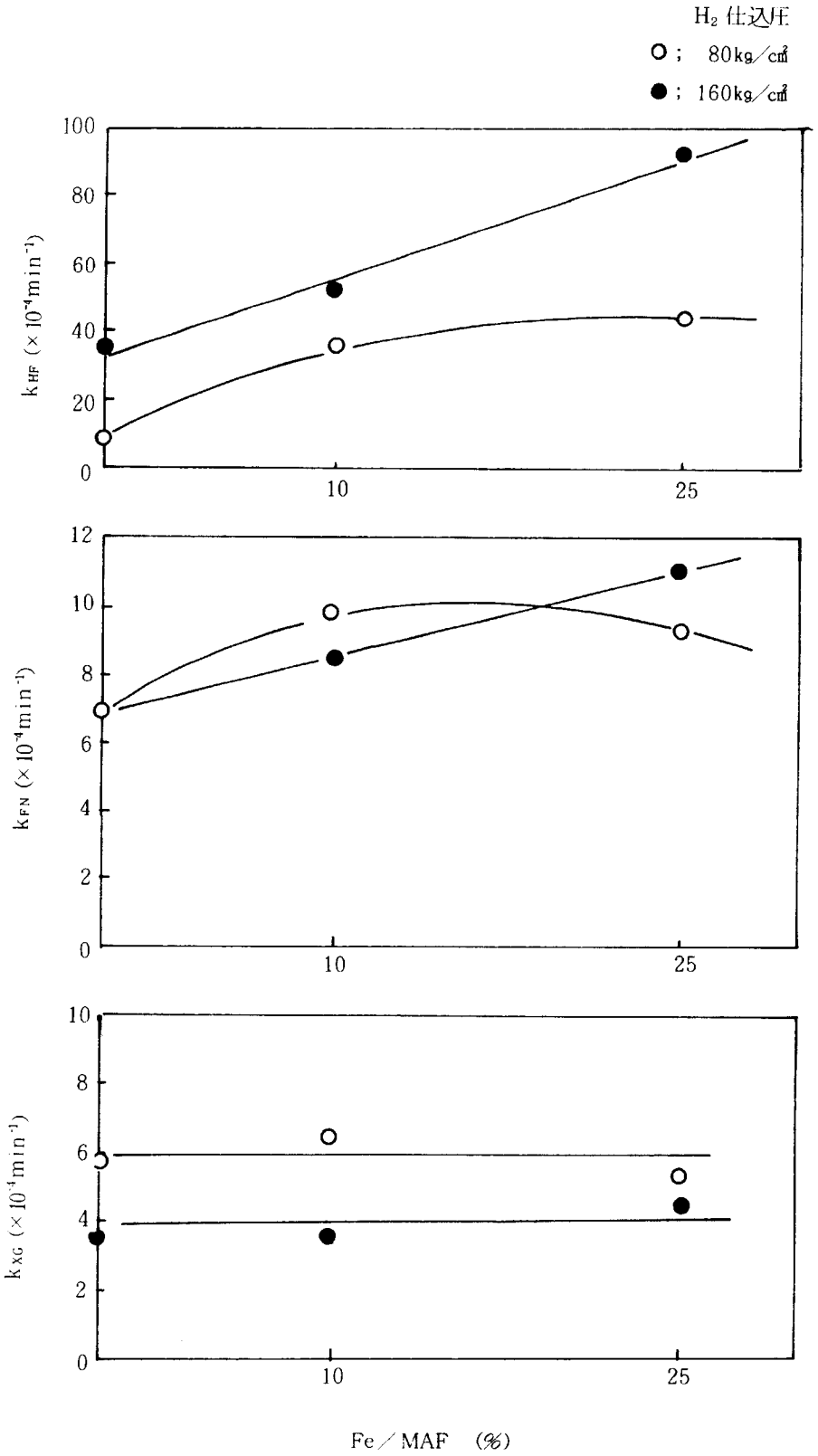


図４－１－７　触媒濃度の反応速度定数に及ぼす影響



4－2　液化反応に及ぼす各種反応条件の影響

石炭の液化反応の研究を進めるにあたり，各種の反応条件の変動が液化反応に及ぼす影響を把握し，触媒の量的効果と比較するとともに，その原因について究明した。

反応条件として，反応時間，反応温度，水素分圧をとりあげる。反応条件はすべて次のとおりである。

石　　炭　　Illinois №6

ビヒクル　　アントラセン油，（アントラセン油／MAF＝2.0）

触　　媒　　Fe＋S　（S／Fe＝1.0）

4－2－1　反応時間の影響

図4－2－1に無触媒，図4－2－2にFeをMAF炭の10％，SをFeと等モル添加した時の反応時間と生成物の関係を示した。反応時間を増すと，N－oilも増大するが，同様にガスの生成量も増加している。図4－2－3にN＋Fオイルと反応時間との関係を示したが極大値を持つ曲線を示す。反応時間を長くするとF－oilの生成よりもF－oilの分解が増大することがわかる。

4－2－2　反応温度の影響

反応温度の影響は反応時間延長の効果と類似している。図4－2－4，図4－2－5に結果を示したが，反応温度を高くするとN－オイルが増大するとともにガス生成量も増大し，かつ（F＋N）－オイルの生成量は極大値をもつ。

4－2－3　水素圧力の影響

図4－2－6，図4－2－7に検討結果を示したが，水素圧に及ぼす効果は触媒の量的効果に類似している。つまりN－オイルは増大するがGas生成量は増大しない傾向が認められる。

以上の検討で得られた反応条件の生成物に及ぼす効果を整理して定性的に示すと下表のようになる。

表4－2－1　液化反応実験における反応条件の寄与

	F＋N	N	Gas	H_2 Cons.	F+N／H_2 cons.	N／H_2 cons.	Gas／H_2 cons.
触媒増量	↗	↗	→	↗	↗	↗	→
圧力増大	↗	↗	→	↗	↗	↗	→
時間延長	⌒	↗	↗	↗	⌒	↗	↗
反応温度上昇	⌒	↗	↗	↗	⌒	↗	↗

これらの結果からH_2消費量をそれ程増さずに軽質分を増すためには，水素分圧を上げ，かつ触媒の増量添加が有利な方向である事が明白である。

反応時間延長と反応温度上昇が同じような傾向を示すことは次のような理由が考えられる。石炭の分解反応を擬一次反応とすると次式で示される。

$$C = C_0 \ e^{-kt} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

$$k = A\, e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

①式中で，kを増すことと，tを増すこととは同等の効果がある。②式のようにkを増すことは反応温度を上げることを意味する。しかし，石炭の液化反応が，複数の素反応から成立しているために，厳密には二要因は同義ではない。つまり反応時間の延長は，各素反応は一定の反応速度定数比で同程度の影響を被るが，反応温度は，それぞれの素反応の活性化エネルギーが異るため，それぞれの素反応におけるkの増大の程度に差異があり，必らずしも同じではない。

活性化エネルギーE_Aを25Kcal／molと仮定すると，反応温度Tを10℃昇温した場合

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A.\ e^{-\frac{E_A}{RT}}}{A.\ e^{-\frac{E_A}{RT}}} = e^{\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

もとの反応温度を460℃とすると

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_A}{R}\left(\frac{T_1}{T_1}-\frac{T_2}{T_2}\right)} = e^{\frac{25\times10^3}{1.987}\times\frac{(-10)}{733\cdot743}} = \frac{1}{127}$$

よって反応時間tを27％延長した場合と同等の効果を示す。

水素分圧の増大と，触媒の増量が類似した効果を示す理由については反応機構の詳細が解明されていない現段階では明らかではないが両条件とも系内の活性水素濃度の増大に寄与していることも考えられる。

今後，これらの効果と機構を究明するとともに，その他の反応条件の影響も検討し，石炭液化全体のエネルギー及びコストを最小にできるプロセスの確立に努めたい。

図 4 − 2 − 1　液化反応に及ぼす反応時間の影響
（無触媒）

石炭；Illinois No.6
ビヒクル；アントラセン油
触媒；無
反応温度；460℃
H_2仕込圧；160kg/cm²

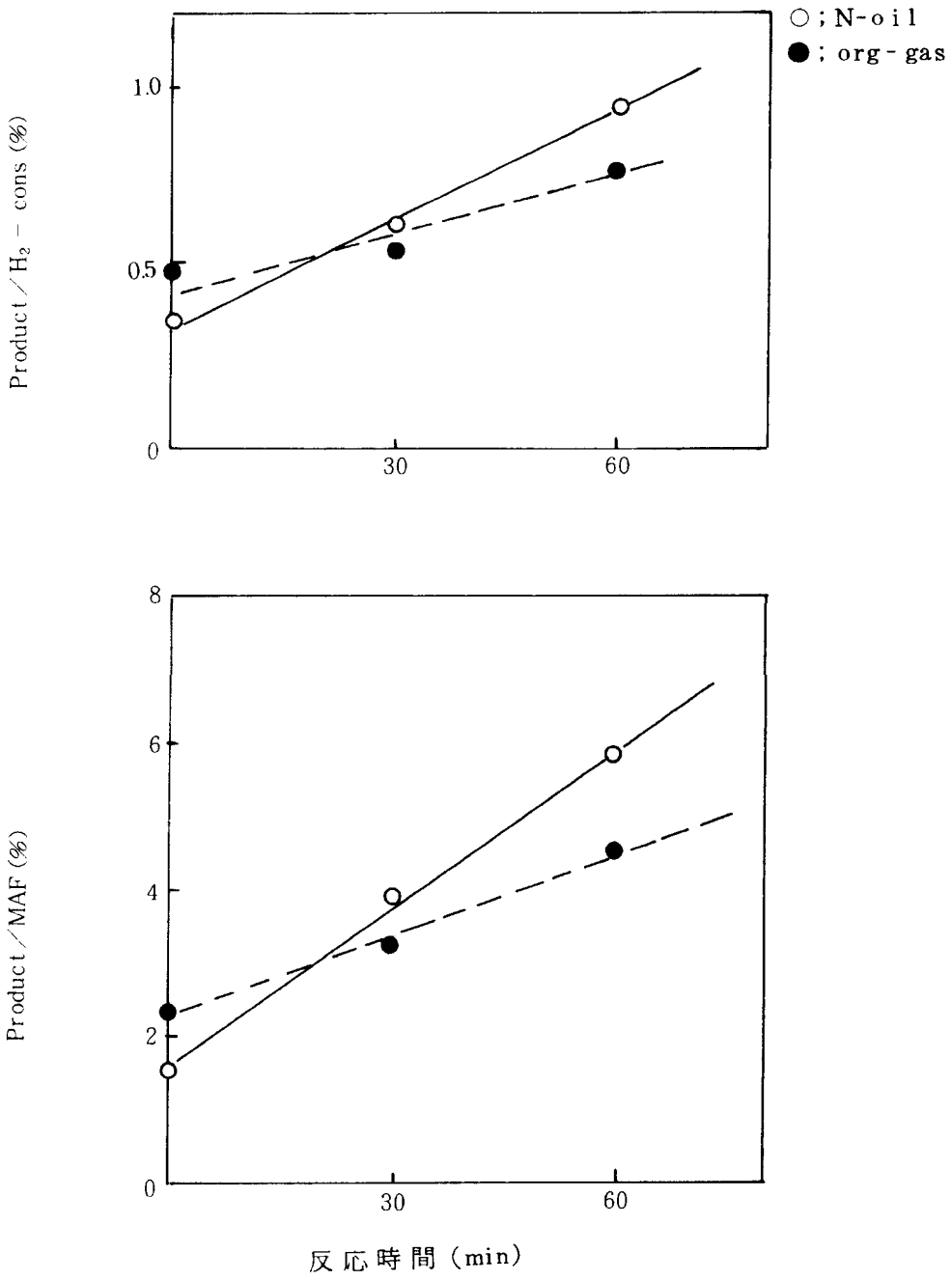


図４－２－２　液化反応に及ぼす反応時間の影響

石　　炭；Illinois №6
ビヒクル；アントラセン油
触　　媒；Fe＋S（Fe／MAF＝10％
反応温度；460℃
H_2仕込圧；160㎏/㎠

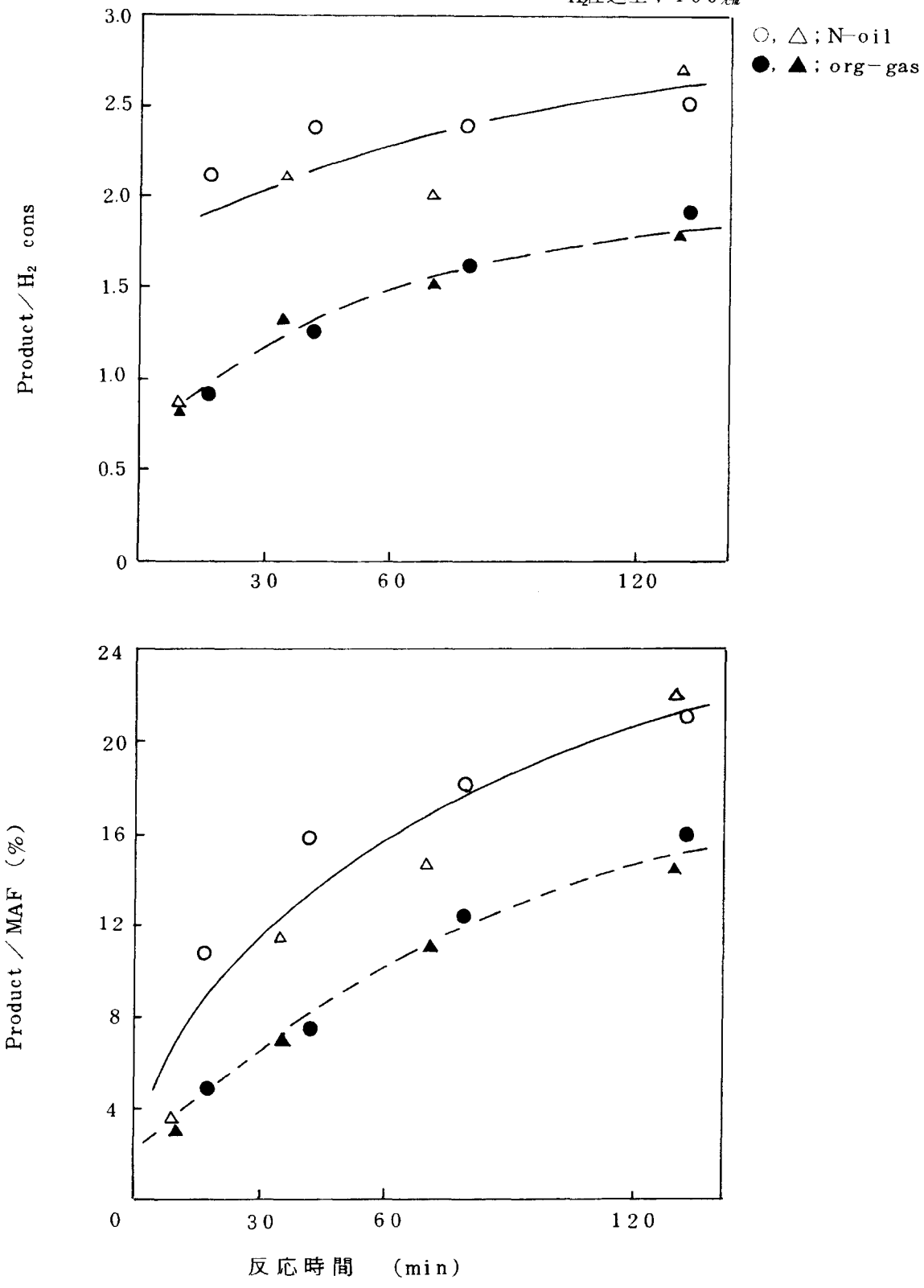


図４－２－３　（F+N）オイルの生成に及ぼす反応時間の影響

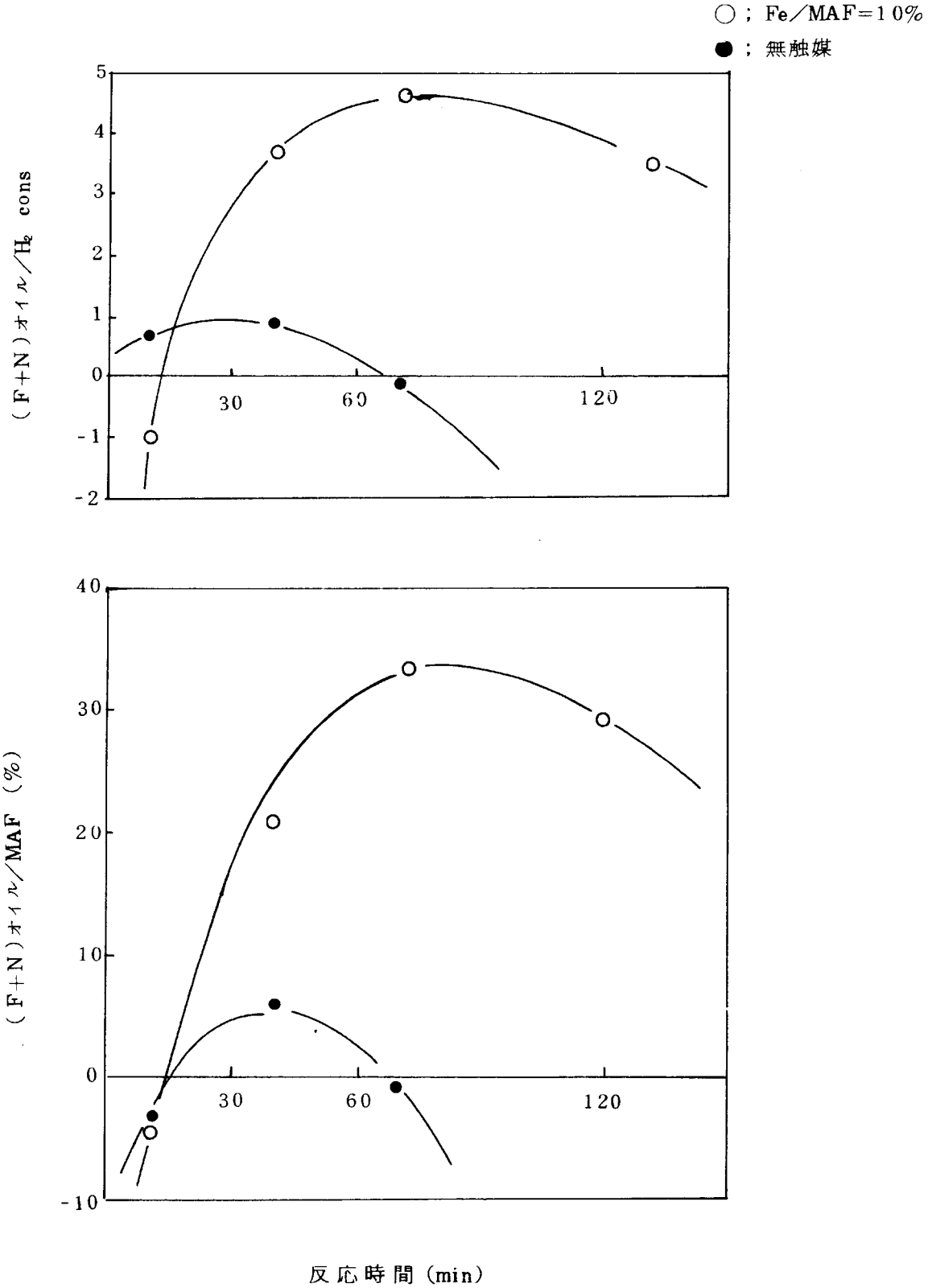


図４－２－４　液化反応に及ぼす反応温度の影響

石　　炭；Illinois No.6
ビヒクル；アントラセン油
触　　媒；Fe＋S
（Fe/MAF＝10％）
反応時間；30min
H_2 仕込圧；160kg/cm²

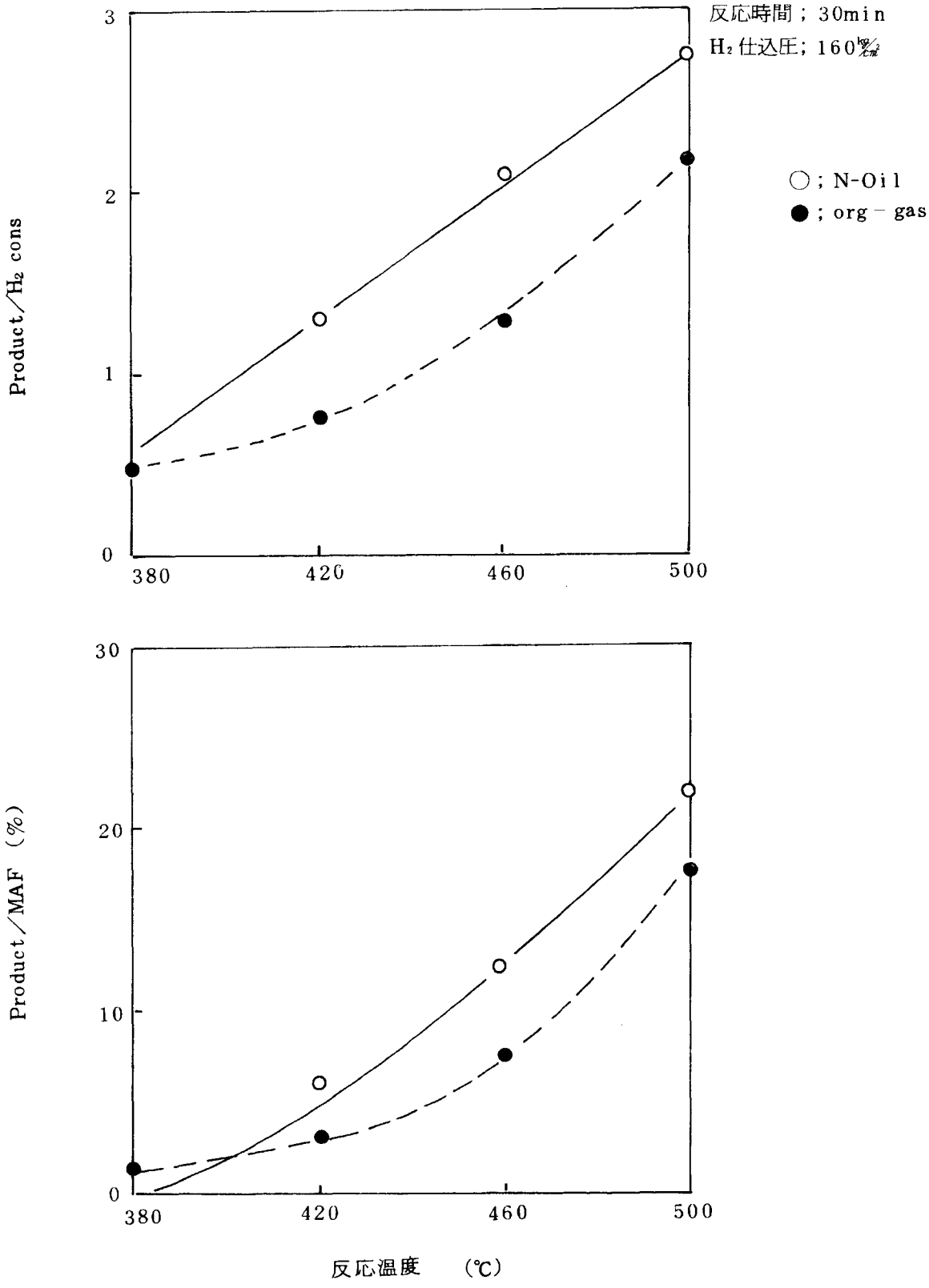
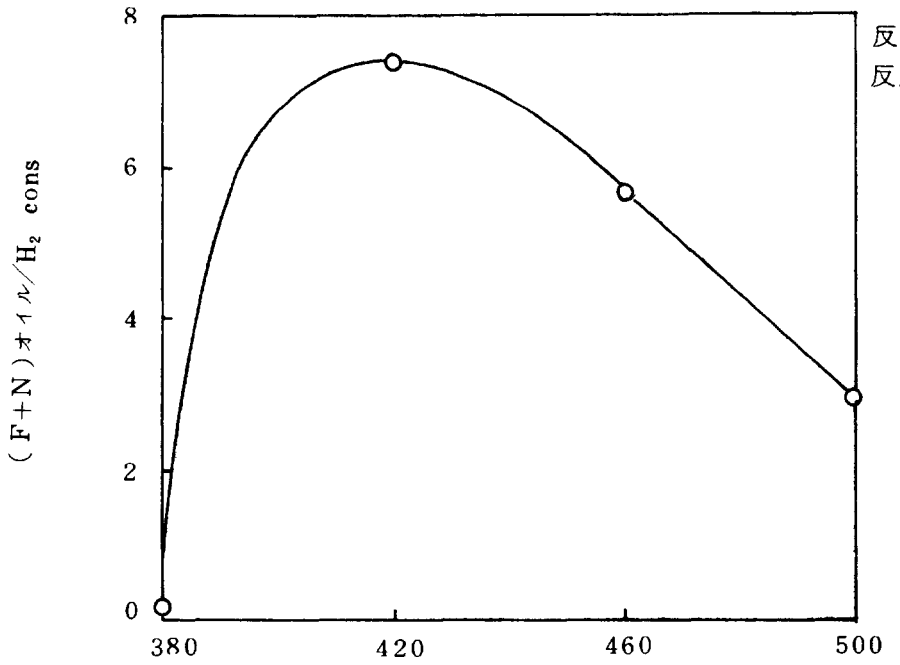
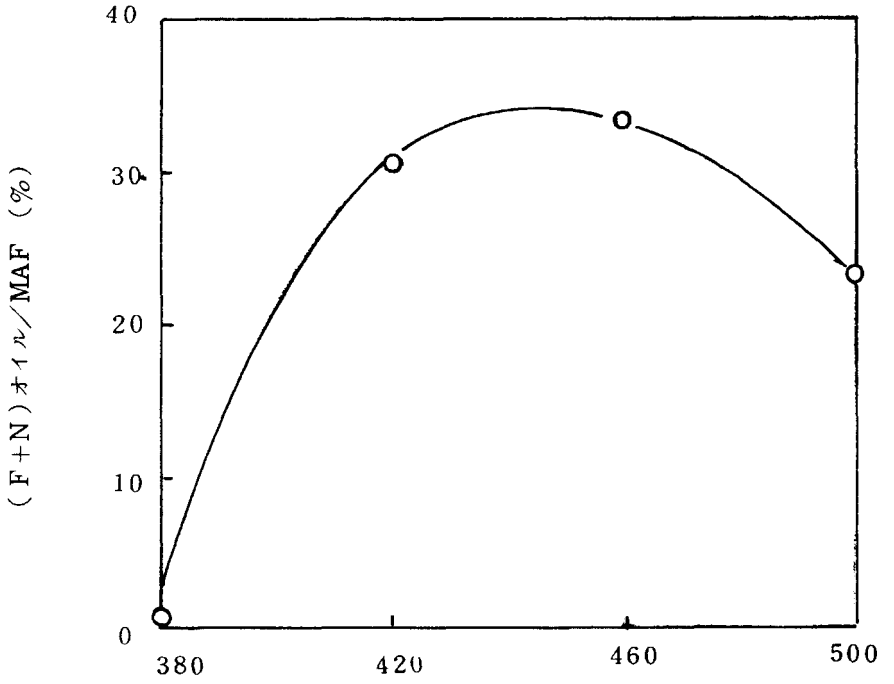


図4－2－5 (F+N)オイルの生成に対する反応温度の影響

石　　炭；Illinois No.6
ビヒクル；アントラセン油
触　　媒；Fe+S
(Fe/MAF=10%)
反応時間；30min
反応温度；460℃





反応温度(℃)

図４－２－６　液化反応に及ぼす水素圧力の影響

石炭；Illinois No.6
ビヒクル；アントラセン油
触媒；Fe＋S
（Fe／MAF＝10％）
反応時間；30 min
反応温度；460℃

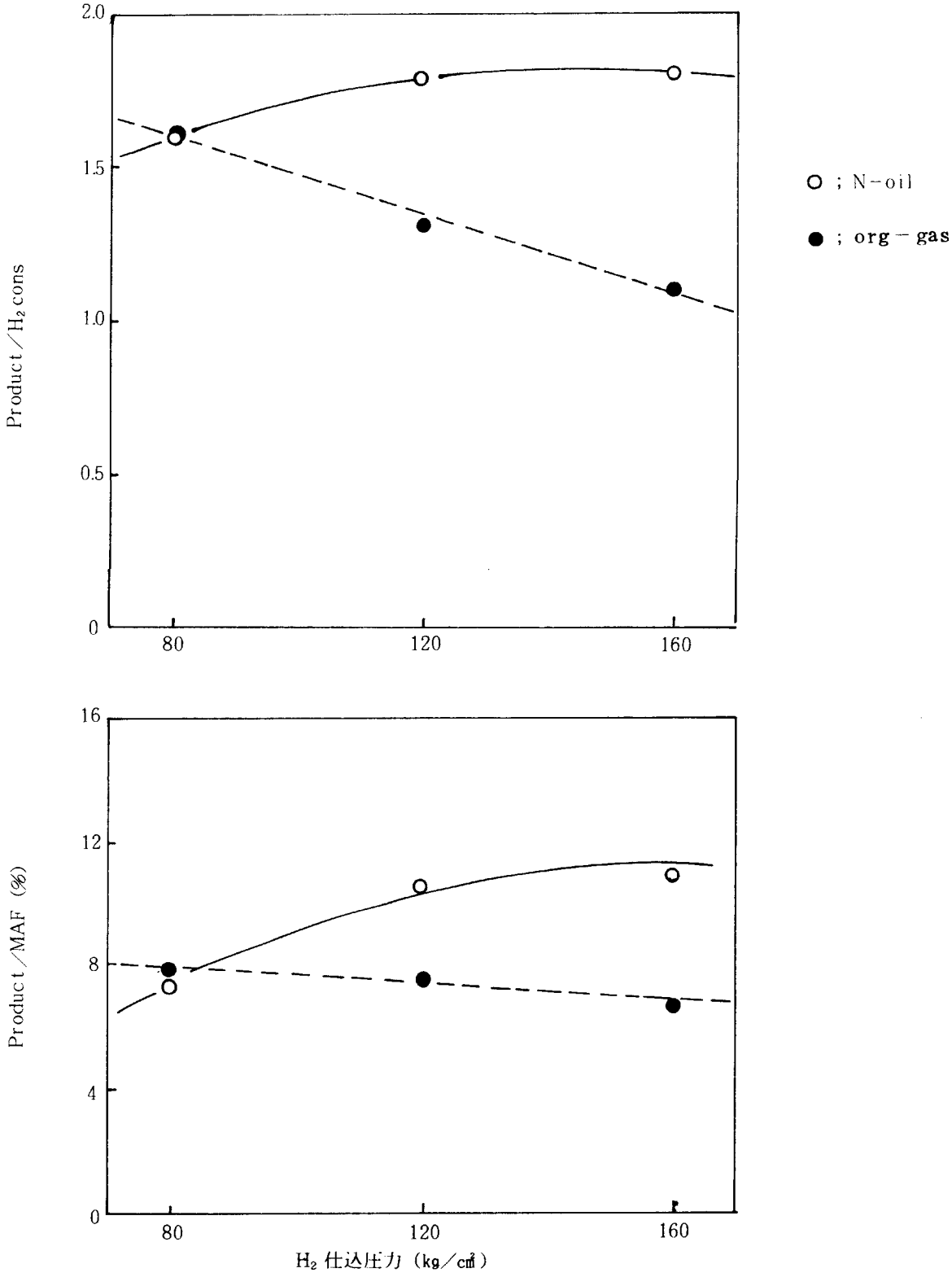
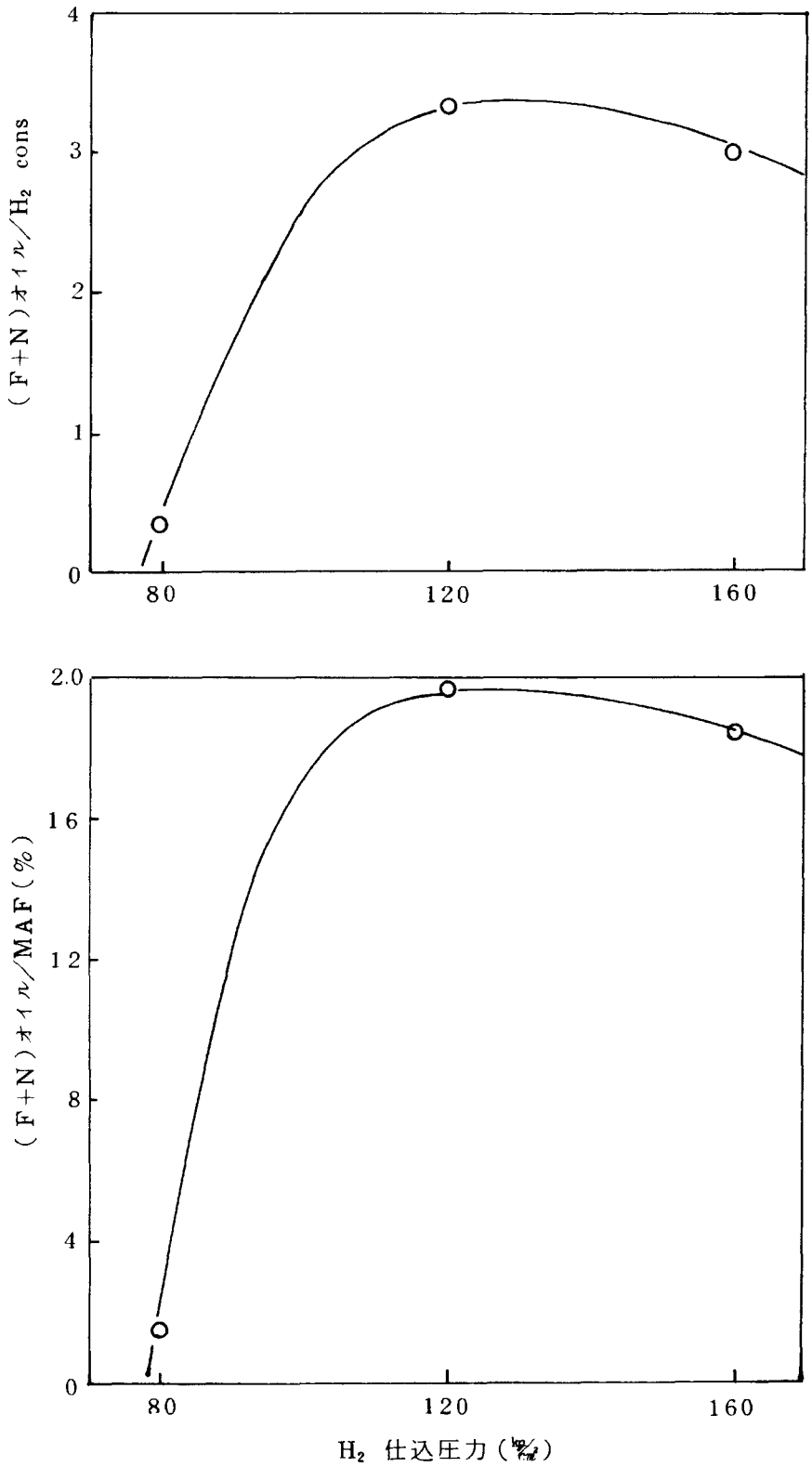


図４－２－７　（F+N）オイルの生成に及ぼす水素圧力の影響

石　　炭；Illinois No. 6
ビヒクル；アントラセン油
触　　媒；Fe+S
（Fe／MAF=10%）
反応温度；460℃
反応時間；　30min



4－3　鉄系触媒の種類，化合物系と液化反応

4－3－1　目　　的

有利な石炭液化反応とは，最小の水素消費量で，ガス発生量を最小にして液化油取得率（特に，蒸留可能な液化油の取得率および軽質液化油の取得率）を最大にして，しかも，ヘテロ原子（O，S，N）の除去が充分に行なわれている反応であろう。このような液化反応を実現するために，触媒に要求される特性としては，

1）　高分子化合物を低分子化合物にする分解活性を有すること。

2）　分解の促進のための芳香族化合物の核水添能および分解によって生じるフラグメントの安定化のための水素化能を有すること。

3）　石炭中の灰分および硫黄により触媒活性が低下しない（むしろ，これらの成分の存在で活性が向上すれば望ましい）耐被毒性を有すること。

4）　安価であり，回収，再生が容易なこと。

等々が挙げられる。上記の観点から，基本触媒として，鉄（0価）－硫黄系触媒を用いて液化反応を行なっている。この特性をさらに向上させるためには，鉄触媒の改良を行なうことが必要となる。改良の方向としては，化学的組成に基づく鉄触媒の修飾と物理的形態に基づく鉄触媒の修飾の2通りが考えられる。

本年度は，主に化学的組成に基づく修飾を中心に予備的検討を実施した。

すなわち，本年度の触媒検討項目としては，種々の鉄化合物－硫黄系，灰分成分添加の影響，（鉄－金属）酸化物－硫黄系の項目にまとめることができる。

4－3－2　反応条件および解析方法

反応条件は

石炭（イリノイ№6）仕込量	50～60 g－MAF Base
ピヒクル／石炭	2（重量比）
反応温度	460℃
反応時間	30～120 min
水素初圧	80 kg/cm² 或いは160 kg/cm²

であり，触媒量は，石炭（MAF Base）に対して，鉄原子換算で10 wt %を加え，さらに，硫黄単体を鉄に対して等原子量加えた。触媒性能を比較するための対照実験として基本触媒である電解鉄－硫黄系（1：1原子比）触媒を用いた。

第2章に記述した解析方法にしたがって，マスバランスおよび逐次反応モデルによる反

応速度定数を求めた。しかし上記の反応条件下では，ほとんどの実験において石炭転化率は充分高く（９０％前後），触媒性能の比較は，液化物の中味で比較するのが望ましく，この方が液化反応性能を検討する目的にも適している。したがって，主として,軽質油取得率，ヘキサン可溶分取得率，炭化水素ガス（HC－Gas）発生量，水素消費量を中心に報告する。

4－3－3　種々の鉄化合物－硫黄系触媒

種々の鉄化合物－硫黄系触媒をFe／MAF－Coal＝１０wt％で使用した場合の実験結果を，N－oil（C_5～b.p.２００℃相当）得率，単位水素消費量当たりのN－oil得率，HC－Gas（C_1～C_4）発生量，単位水素消費量当たりのHC－Gas発生量について，反応条件毎に図４－３－１，２，３に示す。

これらのデータ結果に基づいて軽質油取得率を上昇させ，ガス発生量を抑制する触媒効果順序を分類して整理すると，

第１グループ　$FeCl_2$－S，　$FeSO_4 \cdot 7H_2O$－S

第２グループ　FeO－S，FeS，還元Fe－S，FeS_2（pyrite），スポンジFe－S，Fe_3O_4－S

第３グループ　$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$－S，$FePO_4 \cdot 4H_2O$－S

の３グループに整理できる。

第１グループ，第２グループに含まれる還元鉄，酸化鉄，塩化鉄，硫酸鉄に硫黄を加えた系および硫化鉄は，反応後の回収触媒のX線回析像，（図４－３－４），H_2S発生量などから，反応後すべて硫化鉄（厳密にはPyrrhotite，$F_{10}S_{11}$）になっていることが確認され，ベースとしての触媒効果は，硫化鉄の作用によるものと考えられる。（これらの鉄化合物は，S，H_2Sと反応して硫化物になることは，J. A. Cusumano等によって熱力学的にも証明されている。[1]）　一方，第３グループに含まれる燐酸鉄は，硫黄との反応性が悪く一部分しか硫化鉄に変化せず，触媒効果も劣ることから，マイナーな触媒である。

第２グループに含まれる鉄化合物－硫黄系触媒は，相互に顕著な違いが見られず，触媒作用としては硫化鉄（Pyrrhotite）の型で効いていると考えられ，仕込時の化学組成の違いは大きくは影響しないものと考えられる。(これらの触媒系は，昇温時の４２０℃においてすでに硫化鉄になっていることが確認された。)

第１グループに含まれる触媒系は，硫化鉄による触媒効果以上に，その効果が認められ

1）J. A. Cusumano et. al, "New Catalytic Material for the Liquefaction of Coal", EPRI Report（１９７５）

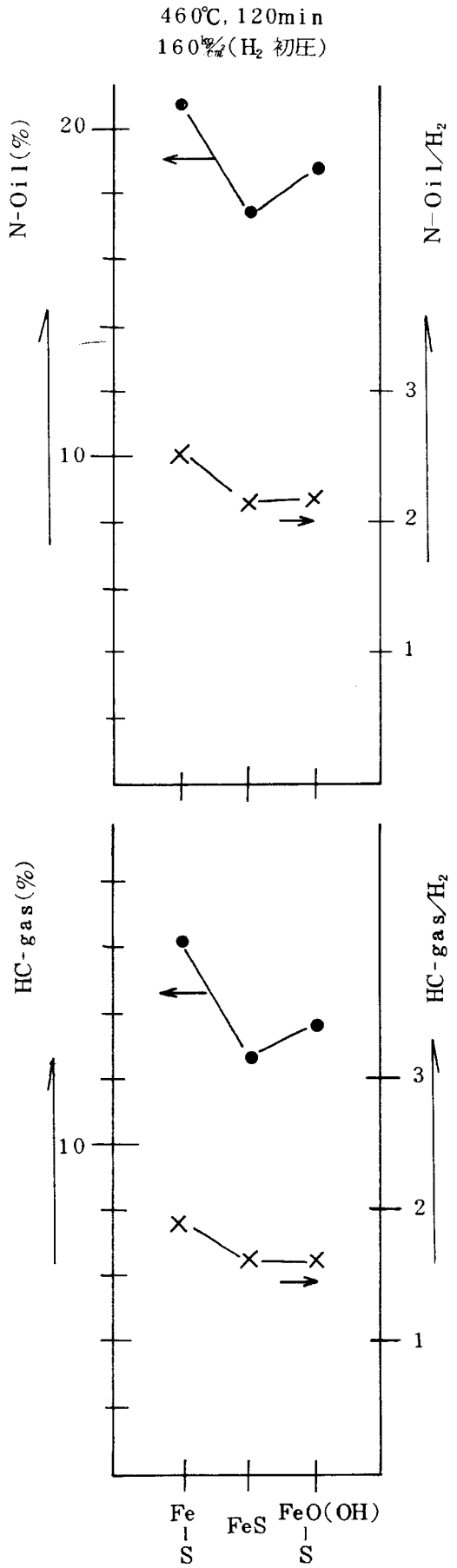


図 4.3－1　種々の鉄化合物－硫黄系触媒効果－1

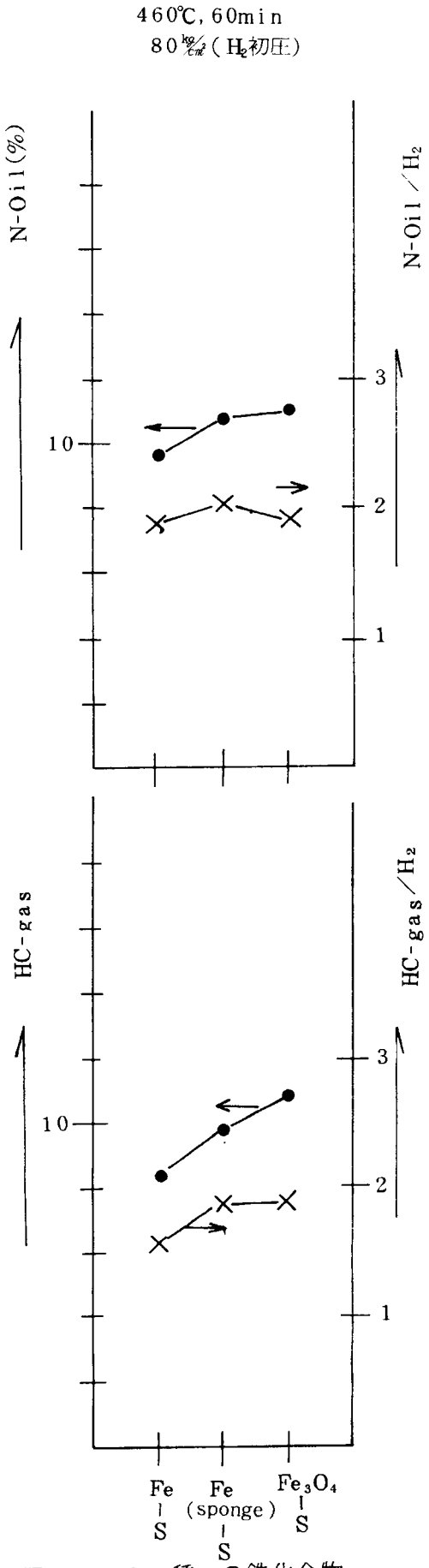


図 4.3－2　種々の鉄化合物－硫黄系触媒効果－2

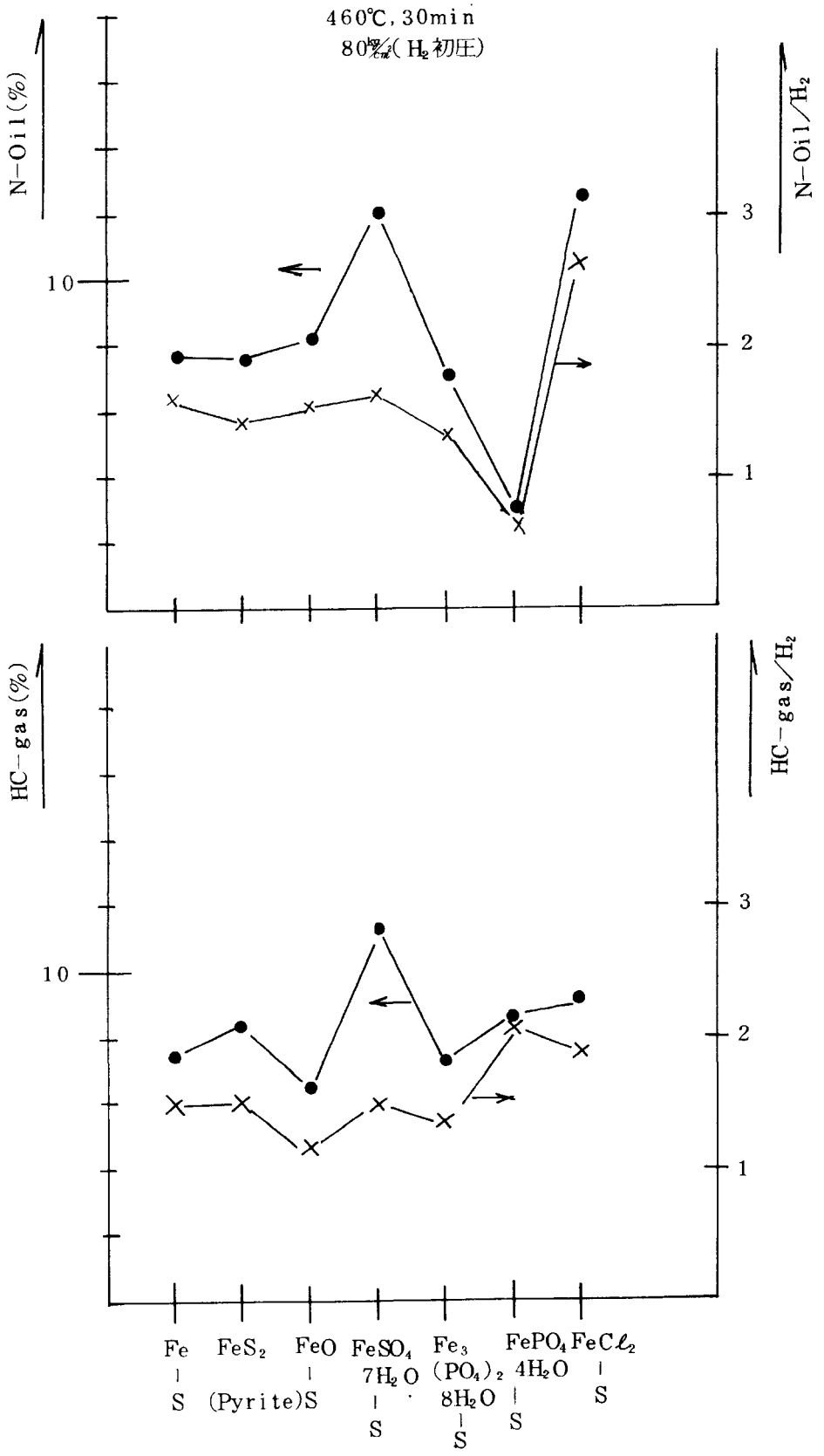


図 4 − 3 − 3　種々の鉄化合物－硫黄系触媒効果－ 3

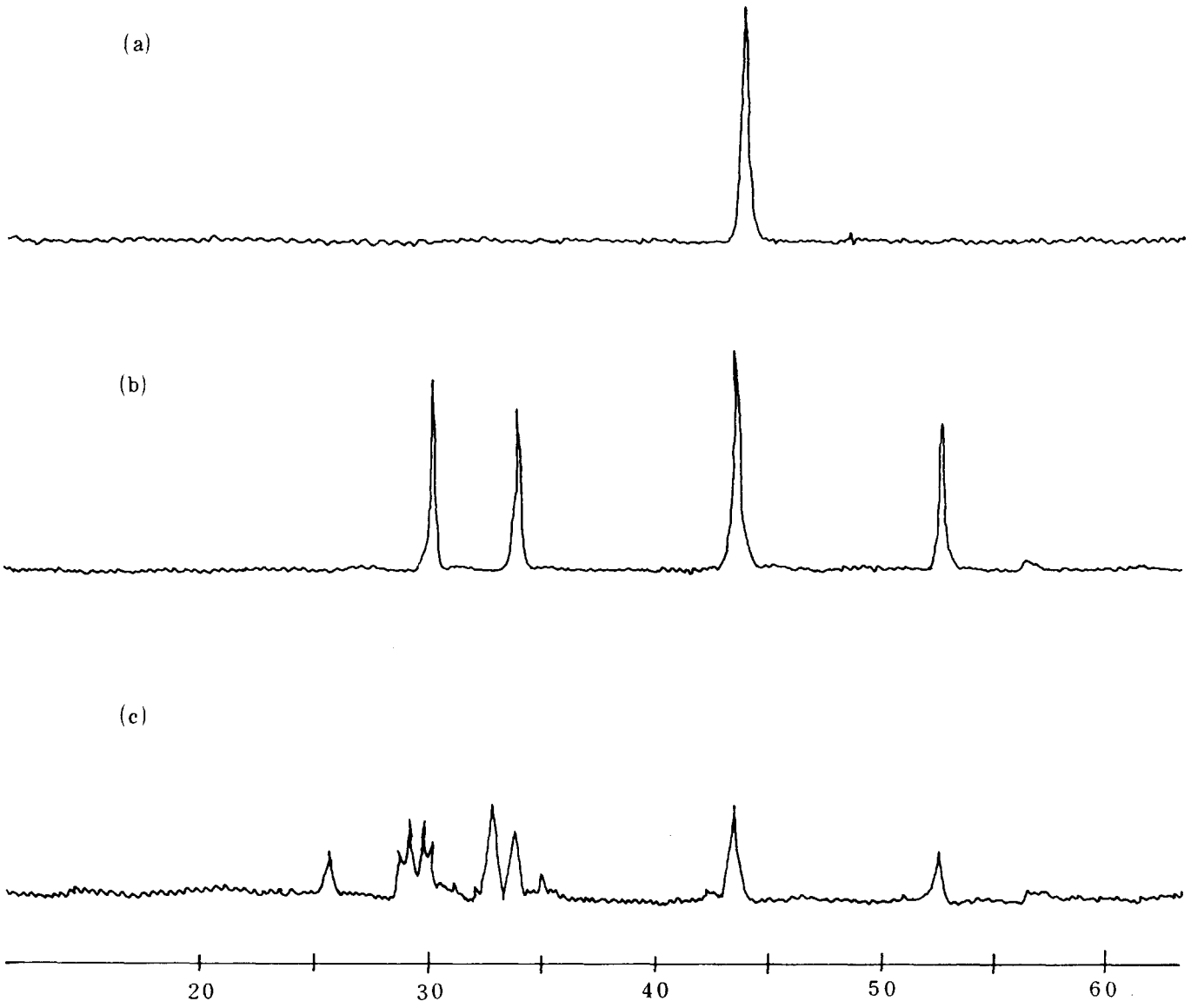


図４－３－４　Ｘ線回折図

(a)　電解鉄

(b)　電解鉄－Ｓ系触媒反応後の回収触媒（第1,第2グループに属す鉄化合物－硫黄系触媒の反応後の回収触媒も全て同じパターンを示す。すなわち$Fe_{10}S_{11}$のＸ線回析像が得られる。）

(c)　$FePO_4 \cdot 4H_2O$－Ｓ系触媒 反応後の回収触媒
$Fe_{10}S_{11}$および数種の燐酸鉄化合物の混合物のパターンを示す。

（反応後の触媒の回収は、反応後残渣をテトラヒドロフランで抽出した後、比重差遠心法で鉄化合物のみを沈降させて得た）

るものであるが，$FeCl_2-S$，$FeSO_4-S$ は，1次的には$ZnCl_2$，$FeCl_2$ などと同様に酸触媒としての分解効果を，2次的には硫化鉄としての水添効果を有しているものと予想される。（$ZnCl_2$，$FeCl_2$に見られるコーキング現象が顕著に見られないことも裏付けになるであろう。）

4－3－4　灰分成分の影響

灰分中には種々の金属成分が含有されているが，これらの成分が鉄触媒系にいかなる影響を及ぼすかについて検討した。灰分中に含まれる金属成分としては使用しているイリノイ No.6 石炭の場合には，下表の通りである。[1]

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
5.32	2.13	0.10	1.99	0.12	0.77	0.045	0.22	0.81

Dry-Coal Base　　（Total　11.5 wt%）

反応条件は，反応温度 460℃，反応時間 30 min，水素初圧 160 kg/cm²で，触媒として電解鉄－硫黄系（1：1原子比，MAF－Coal に対して 10 wt %）を用い，これに灰分中に含まれる各金属成分を化合物の形で，鉄に対して 25 wt %（MAF－Coalに対して2.5 wt %）加えて実施した。結果を図4－3－5に示す。

アルカリ金属の影響については，Naの場合軽質油取得率は負傾向で，ガス発生が増加する悪影響パターンを示すのに対して，Kは，ほとんど，悪影響を示さない結果が得られている。

アルカリ土類金属の Ca，Mgは，アルカリ金属に比して，軽質油取得率への悪影響が顕著である。転化率も，基本触媒が 90.1 % であるのに対して，CaO の場合 83.1 %，MgO の場合 83.6 % と悪い。

固体酸であるAL_2O_3，TiO_2，SiO_2は，軽質油取得率に対して増加傾向が認められる。ただし，TiO_2は分解活性が高くガス発生も増加する。

1）J. A. Brooks et. al　EPRI annual report　P15（1976）

460℃, 30min
160 kg/cm²（H_2初圧）

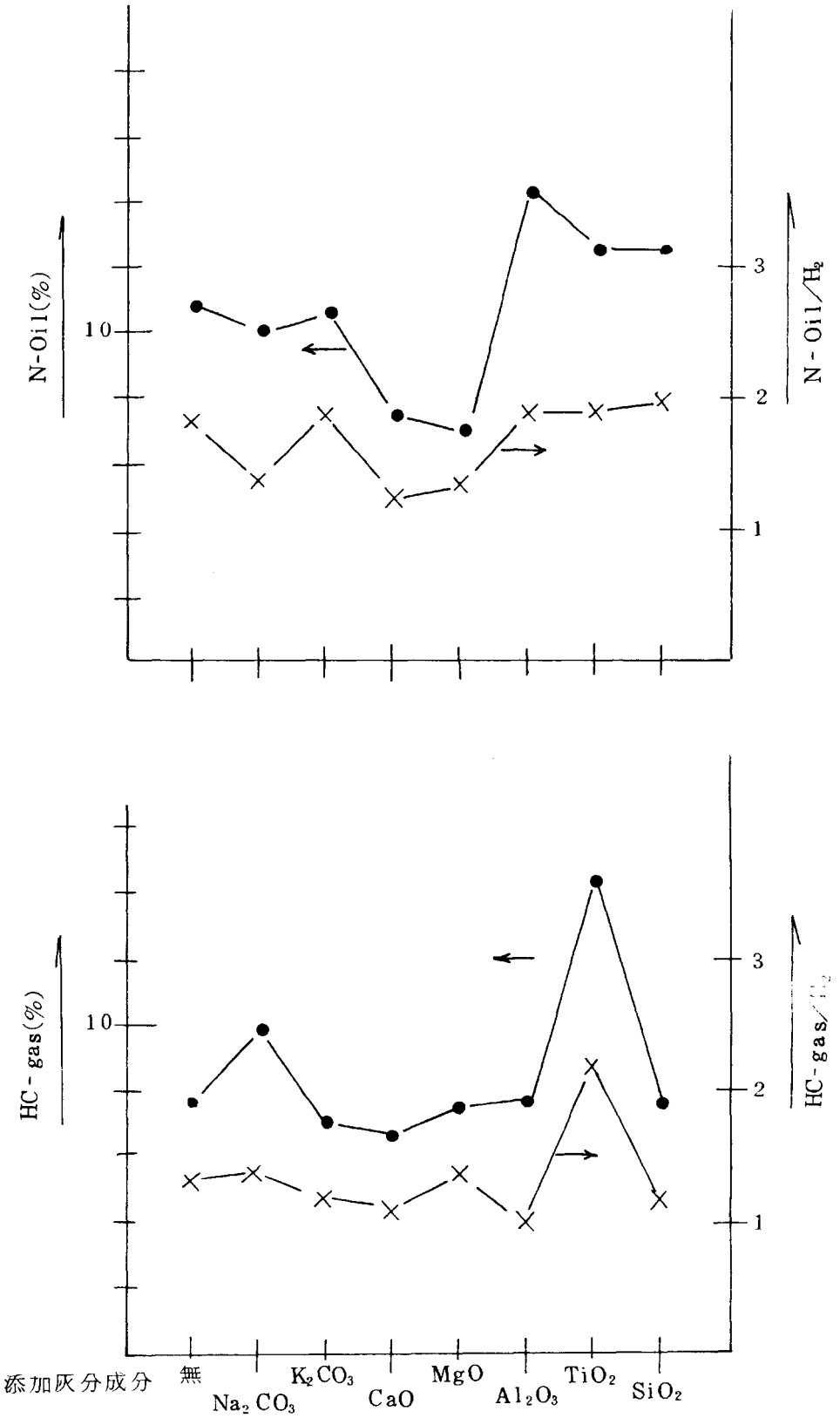


図４－３－５　灰分成分の影響

このように石炭中の灰分成分は鉄系触媒効果に対し，塩基成分は負の方向へ，固体酸成分は正の方向へ作用する。実験に用いたイリノイ炭№6は灰分成分として固体酸成分を多く含む炭種であり，かつ，鉄を1.4wt％（dry base）も含有している。現在の実験系では，灰分による阻害作用は問題にならず，むしろ灰分成分そのものが触媒として作用し，液化反応を促進していると考えられる。（イリノイ炭№6を使用する液化方法は，SRC＝Ⅱプロセスとして成立している。）今後の実験では，反応後の固形分（触媒）の再利用やリサイクルオイルを使用した検討を行う予定であるが，灰分が濃縮されてくる場合や，イリノイ炭№6以外の炭種を使用する場合には，灰分の影響について注意を払っていく必要があろう。

4－3－5　＜鉄－金属＞酸化物－硫黄系触媒

鉄触媒をより高活性化する手段として，化学組成的な修飾による方法が有力手段として考えられる。したがって多核芳香族化合物や重質油等の水素化による軽質反応に効果の認められている種々の金属と，鉄との混合物である＜鉄－金属＞酸化物を共沈法による触媒調整法で作成し，これらの複合酸化物と硫黄とを反応系に1：1混合比で加えることによって，触媒効果を検討した。反応条件は，反応温度460℃，反応時間30min，水素初圧80kg/cm²で，触媒量は，鉄原子換算でMAF－coal当たり10wt％使用した。

これらの実験結果を，MAF－coal当たりの各成分取得率に整理して図4－3－6に示す。図中の液化油成分区分の定義は次の通りである。

Preasph＋Asph	THF抽出油からヘキサン抽出油を差し引いたもの
Heavy oil	ヘキサン抽出油中でb.p.300℃以上に相当する油で3環以上の芳香族化合物が主に含まれる。
Light oil	Hexane抽出油中でb.p.300℃以下に相当する油で軽質パラフィン，1環芳香族化合物，2環芳香族化合物が主に含まれる。このうちb.p.200℃以下に相当する油が，N－oilである。

Light oil取得率は，

(1) その生成量が軽質油取得率として意味がある。

(2) 現在の反応条件下ではビヒクルである脱晶アントラセン油よりも，石炭自体から生成する割合の高いものである。（脱晶アントラセン油の分解実験により確認）

(3) 触媒活性を見る場合，分解能のひとつの尺度と見ることができる。

Light oil + Heavy oil（ヘキサン抽出油）とPreasph+Asph との割合（すなわちTotal oilに占めるHexane oil の割合）は，

(1) 液化油の物理的性状である粘度，比重と相関がある。

(2) 固液分離に関係する沪過速度，抽出速度，遠心分離速度は，いずれもヘキサン抽出油の割合が高い方が優れている。

(3) ヘキサン抽出油は，蒸留可能な液化油と考えられる。

(4) 触媒活性を見る場合，水添能のひとつの尺度と見ることができる。

等の理由により，それぞれ重視すべき値と考えている。

このデータ（図4－3－6）から明らかなように，＜Fe－Cu－K ＞oxide－ S系，＜Fe－W＞ oxide － S系を除いて，基本触媒に比べて，Total oil中に占めるHexane Soluble Oilの割合の増加が認められ，水添活性に効果のあることが示される。その順序は，

Fe－Mo（79.6％）＞Fe－Co（75.0％）＞Fe－Mn（73.0％）＞Fe－V（66.8％）＞Fe－Ti（56.0％）＞Fe－W（48.9％）～Fe（48.8％）＞Fe－Cu－K（43.9％）であり，

また，軽質油取得率は，Light oil得率で見た場合，

Fe－W（28.1％）～Fe－Co（26.9％）～Fe－Mo（26.1％）＞Fe－Cr（21.3％）～Fe－Ti（20.8％）～Fe（19.1％）～Fe－V（19.0％）＞Fe－Cu－K（17.1％）

である。Fe－Co，Fe－Mo 系は，Co，Moそれぞれの水添分解活性が高いことから説明できるが，Fe－W系は，Preasph.+ Asph.，Char 量が高いにもかかわらず，軽質油取得率が高く特異的な分解パターンを示す。

このように，微量（MAF－Coal に対して0.5wt％相当）の金属を鉄に混合することにより，液化反応の向上が認められ，化学的組成の修飾により，鉄触媒の高活性化が可能となる。複合化合物により触媒機能を多元化することは，高活性化への魅力ある手段であるが，加える金属の量（コストとの関連），回収性，活性維持能等を今後検討する必要がある。

ただし，基本触媒である還元鉄－硫黄触媒においても，実験条件をシビアな方向へ持っていくことにより，液化性能を改善することは可能である。参考データとして，図4－3－7に示したように，反応時間を30minから60minに延長すると，Total Oil中に占める

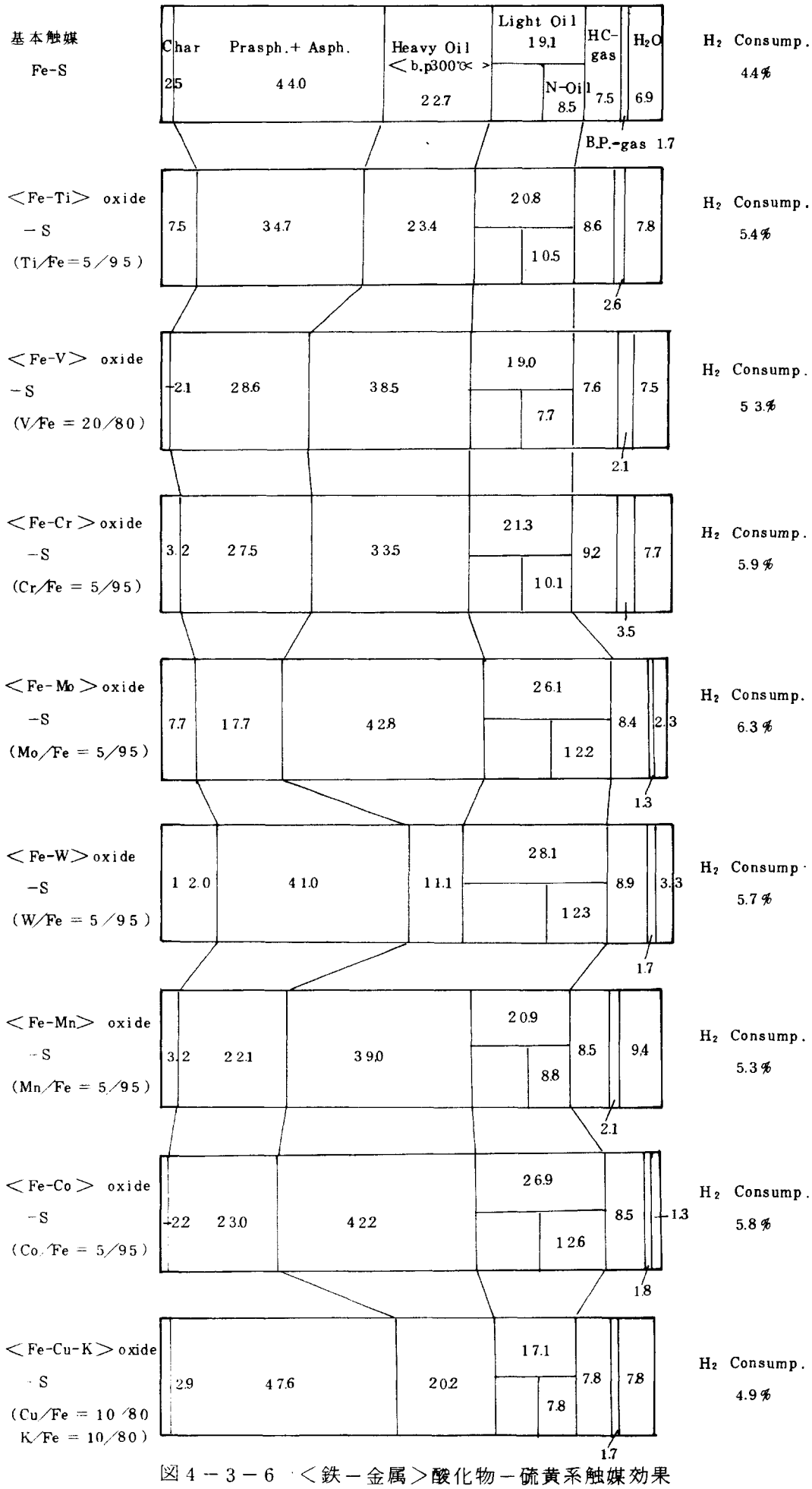


図4－3－6 <鉄－金属>酸化物－硫黄系触媒効果

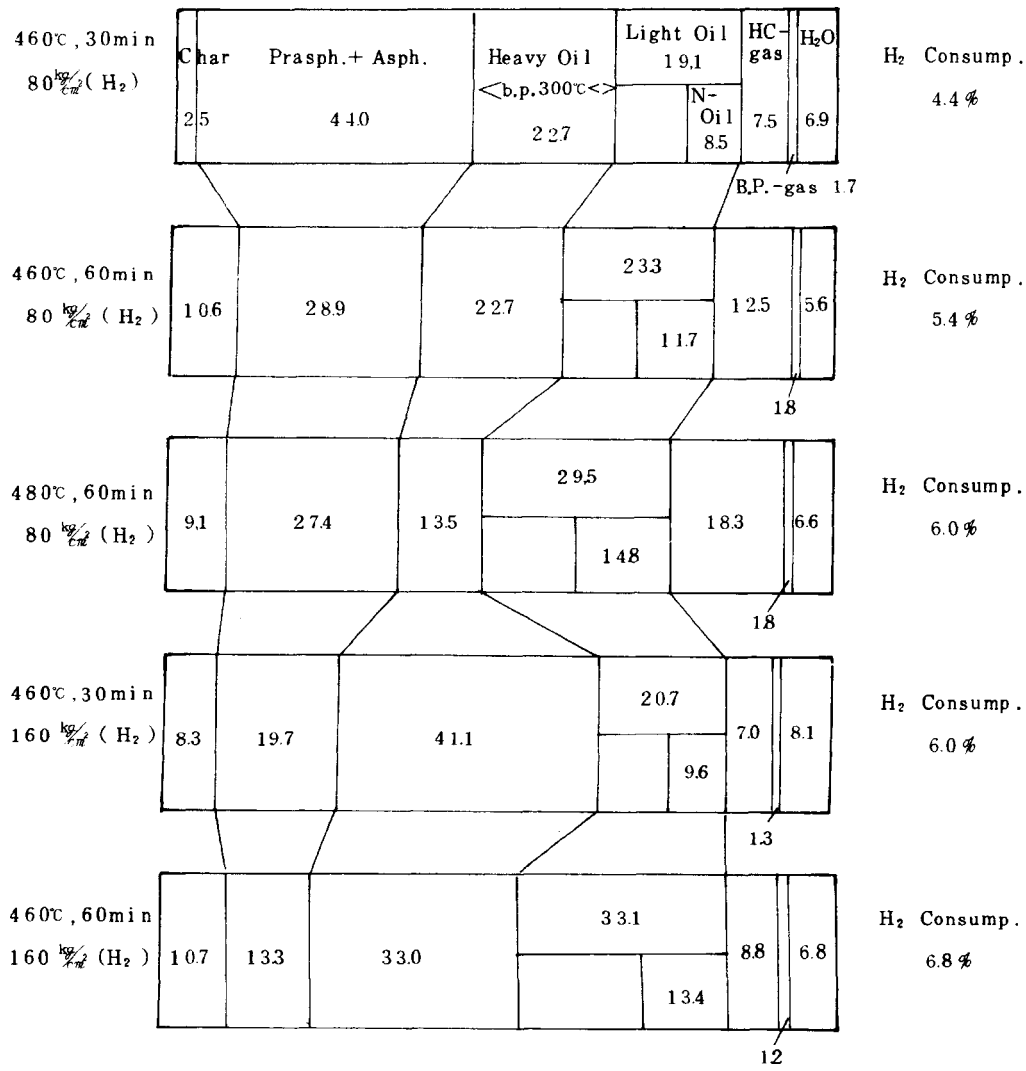


図４－３－７還元鉄－硫黄系触媒を用いての反応条件の影響

Hexane Soluble Oil の割合，Light Oil 取得率はともに増加する。（ただし，ガス発生も増加する。）さらに，反応温度を460℃から480℃に上昇させると，Preasph＋Asph量は，変化しないものの，分解が顕著となり，Light Oil 得率が増加する。（それにともない，ガス発生も顕著になる。）一方，460℃ 30minの条件で，水素初圧を80kg/cm²から160 kg/cm²へ増加させると，Light Oil 取得率はそれ程増加しないものの，Hexane Soluble Oilの割合は著しく増加する。さらに，反応時間を30minから60minへ延長すると，Hexane Soluble Oil の割合はさらに増え，しかもガス発生が抑えられたところで，Light Oil 取得率が顕著に増加する。

このように，反応条件を厳しくすることによって液化性能を向上させることは可能であるが（現在までに得られた実験条件の中では，水素初圧の増加が，最も効果的である。），このように反応条件をシビアな方向へ持っていくことは，エネルギー消費，コストアップの方向であり，反応条件を緩和して，液化性能を改善していくために触媒開発や改良が必要になる。

4－4　炭種と鉄触媒効果

4－4－1　目　　的

炭種の相違によって液化反応の挙動が異なることはよく知られた事実であり，多くの研究報告がある。しかし，炭種を変えることによって触媒（鉄触媒）が，液化反応，特に，液化油性状にどの程度の効果を及ぼすかといった観点からの研究例はほとんど見あたらない。

したがって，炭種を変えることによって，鉄触媒有無でどのように液化生成物が変化するかを実験し鉄触媒の液化反応に及ぼす効果を検討した。

4－4－2　使用石炭の種類と分析値

使用炭種としては，外国炭として，イリノイ炭No.6と豪州褐炭Aを，日本炭として，幌内炭と太平洋炭をそれぞれ選び実験に用いた。石炭化度の高い方から，イリノイ炭No.6，幌内炭，太平洋炭，豪州褐炭Aである。それぞれの石炭の分析値を表4－4－1に示す。

揮発分，C％は，石炭化度と相関を示すが，H／C，O／Cは，明確な相関を示していない。イリノイ炭，幌内炭は，鉄含有量が多いのが特徴的であるが，一方，幌内炭は，アルカリ土類金属であるカルシウムも多い。外国炭2種は，有機硫黄含有量が高いのが特徴であり，特に豪州褐炭Aは，無機硫黄含有量も極端に高い。また，豪州褐炭Aは，H／Cが1を超るほど高く，灰分中のアルカリ，アルカリ土類金属が高い。

表4.－4－1　使用石炭の分析値

Coal	Ultimate analysis (% MAF base)							Proximate analysis (% Dry base)			Inorganic analysis (% Ash base)						
	C	H	N	S	O	H/C	O/C	VM	FC	Ash	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Na_2O	CaO	SO_3
イリノイ炭	79.7	5.1	1.4	3.8	10.0	0.77	0.09	36.0	52.6	11.4	17.3	46.3	18.5	0.9	0.4	6.7	8.8
幌内炭	78.1	6.4	1.4	0.3	13.8	0.98	0.13	44.2	47.4	8.4	18.1	19.5	16.6	0.8	1.7	40.5	6.4
太平洋炭	77.9	6.3	1.5	0.5	13.8	0.97	0.13	51.3	35.5	13.2	6.6	50.6	24.4		1.1	9.7	2.8
豪州褐炭A	69.6	6.7	0.5	0.5	19.2	1.16	0.21	53.9	38.2	7.9	5.3	14.3	4.5	0.06	14.6	10.6	33.6

4－4－3　反応条件および解析方法

反応条件は，次の通りである。

石炭仕込量	60g－MAF Base
ビヒクル／石炭	2（重量比）
反応温度	460℃
反応時間	30min或いは60min
水素初圧	80kg/cm²

触媒有の系は，電解鉄を石炭（MAF Base）に対して10wt%（6g），硫黄単体を電解鉄に対して等原子量（3.5g）それぞれ加えた。

第2章に述べられた解析方法にしたがって，マスバランスおよび逐次反応モデルによる反応速度定数を求めた。データとしてはこれらの結果に基づいてまとめたものを示す。

4－4－4　炭種と鉄触媒効果（鉄触媒有無の相違）

MAF 基準の炭種別の液化反応結果を，鉄触媒有無で区別したものを，表4－4－2，3に示す。

(1)　水素消費量

イリノイ炭No.6は灰分の触媒作用により，無触媒系においても水素消費量が多いが他の石炭は，鉄触媒有無で明らかに水素消費量が異なり，なかでも，豪州褐炭Aは最も差が顕著で経時変化によっても水素消費量が大きく変動する。

また，表4－4－2,3に示したように Hexane Oil，HC－Gas をそれぞれ水素消費量で割った単位水素量の値で比較すると，全ての炭種において Hexane Soluble Oil／H_2 では，鉄触媒系の方が値が高いのに対して，HC－Gas／H_2 では，無触媒系の方が値が高く，明らかに鉄触媒有の系の方が，水素を有効に液化油へ作用させていることがわかる。

(2)　転化率

いずれの炭種においても，実験条件下では鉄触媒有無で差が現れている。鉄触媒有の系では，反応時間30minで既に90%以上の転化率を示し，難分解部を残して，分解されるべきものは，全て分解されている。ただし，イリノイ炭No.6では反応時間が60minになると逆に転化率が下がる傾向を示すが，これは不溶解残渣（セミコークス）への再縮合反応（高分子化）が起るためと考えられる。この再縮合反応を抑制する効果においても鉄触媒が作用していることが，表からわかる。

表4－4－2　　種々の炭種による液化反応結果

Coal	Catalyst	Reaction Time (min)	H_2 Consumption (%)	Conversion (%)	Oil				H.C.-gas		B.P.-gas and H_2O (%)
					Total Oil (%)	H.S.Oil (%)	H.S.Oil / H_2	Light Oil (%)	H.C.-gas (%)	H.C.-gas / H_2	
イリノイ炭	無	30	4.0	90.5	82.3	22.1	5.5	11.2	7.3	1.8	4.9
		60	4.0	71.6	57.6	13.4	3.4	11.8	10.9	2.7	7.1
	有	30	4.4	97.6	85.9	41.9	9.5	19.1	7.5	1.7	8.6
		60	5.4	89.4	74.9	46.0	8.5	23.3	12.5	2.3	7.4
幌内炭	無	30	1.9	77.6	64.5	5.4	2.9	11.2	6.2	3.3	8.8
		60	2.8	84.0	67.8	21.5	7.6	14.8	10.5	3.7	8.5
	有	30	4.3	94.2	79.8	39.4	9.2	15.5	8.3	1.9	10.4
		60	4.9	91.7	76.8	42.5	8.6	19.3	11.9	2.4	7.9

Catalyst ：電解鉄－硫黄　　% ：MAF coal base　　H.S.Oil ：Hexane Soluble Oil

Light Oil ：C_5～b.p.300℃相当Oil　　H.C.-gas ：C_1～C_4 gas　　B.P.-gas ：CO, CO_2, H_2S

表４－４－３　　種々の炭種による液化反応結果

Coal	Catalyst	Reaction Time (min)	H_2 Consumption (%)	Conversion (%)	Oil				H.C.-gas		B.P.-gas and H_2O (%)
					Total Oil (%)	H.S.Oil (%)	H.S.Oil / H_2	Light Oil (%)	H.C.-gas (%)	H.C.-gas / H_2	
豪州褐炭A	無	30	1.7	79.0	51.8	5.9	3.6	4.3	7.0	4.3	21.9
		60	3.5	81.2	55.1	9.7	2.8	6.8	11.2	3.2	18.4
	有	30	4.4	98.7	72.6	43.5	9.9	14.0	8.3	1.7	22.2
		60	5.6	94.3	75.4	53.4	9.6	22.3	9.9	1.8	14.6
太平洋炭	無	30	2.6	85.5	75.0	12.9	4.9	9.4	6.7	2.6	6.4
		60	3.4	87.2	70.8	15.8	4.2	11.6	9.9	2.7	9.9
	有	30	4.1	90.7	77.8	31.2	7.6	14.0	7.6	1.8	9.4
		60	4.5	96.6	80.9	70.4	15.8	18.5	8.5	1.9	11.7

Catalyst ： 電解鉄－硫黄　　% ： MAF coal base　　H.S.Oil ： Hexane Soluble Oil

Light Oil ： C_5～b.p.300℃相当Oil　　H.C.-gas ： C_1～C_4 gas　　B.P.-gas ： CO, CO_2 , H_2S

(3) 液化率および液化油性状

いずれの炭種においても，液化率，Hexane Soluble Oil取得率，Light Oil取得率のいずれもが，鉄触媒有の系の方が優れており，触媒の効果は顕著である。

炭種別に触媒作用の効き方を比較すると，イリノイ炭№6では，石炭の分解後に起こる再縮合反応を抑制する作用と，軽質油取得率とに作用している。

幌内炭では，Hexane Soluble Oil 取得率で現れているように，鉄触媒有の系は反応時間 30 minのような比較的温和な実験条件下で，すでに，充分水添分解が起っている。

豪州褐炭Aでは，他の炭種に比して，無触媒の系で液化反応が見劣りするが，鉄触媒系を加えることにより液化反応の改良度合が大きく，最も触媒効果が顕著に現われる炭種である。特に無触媒系では配合油である脱晶アントラセン油そのものも，水素分子の補充に比べて，石炭，石炭分解フラグメントへの水素供与が大きいためか，再縮合反応により（Asph + Preasph ）化する現象が見られる。

太平洋炭も鉄触媒無の系では，豪州褐炭Aほどではないが，配合油そのものの再縮合反応が見られる。しかし，鉄触媒系を用いることによって，水素分子，配合油，石炭間での水素移動が効果的に働き，再縮合反応は解消する。太平洋炭では鉄触媒効果は最も顕著であり，Hexane Soluble Oil 取得率が，反応時間 60 minで，70 %にも達する程である。

(4) 炭化水素ガス発生率

石炭化度の比較的高いイリノイ炭№6と幌内炭でのHC−Gas 発生率を鉄触媒の有無で比較すると，鉄触媒有の系でも発生は多いが，液化油取得率が増加する割合に比してその増加割合は小さい。鉄触媒系が，HC−Gas発生に対して抑制的に作用していることがわかり，触媒作用効果を裏付けている。この現象がより明瞭に現われるのは，石炭化度の比較的低い豪州褐炭Aと太平洋炭でのHC−Gas 発生率であり，反応時間 60 minでは，鉄触媒有無でその発生量は逆転し，時間軸に対してその傾きを異にする。これらの現象と液化油性状とを併せて考察すると鉄触媒効果が大きいことが明瞭になる。

以上のような限定された炭種で予備的に検討した結果をもってしても，液化反応に対する鉄触媒効果は，歴然としている。しかしその効果の程度，作用の仕方は，炭種により異なり，現在までの知見では，石炭化度の低い炭種の方が液化油性状の向上への効果が大きい。

今後さらに数多くの炭種について鉄触媒の効果を検討し，鉄触媒を用いる石炭液化プロセスの汎用化をはかる検討を進めたい。

5 結 論

本年度は研究の初年度にあたるため、有効な触媒を開発していく上で、まず

(1) 所定の実施設備の購入、整備

(2) オートフレーブによる実験操作法の整備

(3) 各種分析手法の整備

(4) データ解析に関する事前検討

を充分に行なって、データの相互評価や方向づけのための手法を確立した。これらのことでデータの積算が可能になり、触媒探索とその性能評価が効率よく進むことが期待できる。

引き続き、

(5) 鉄触媒量の検討

(6) 反応条件の影響のチェック

(7) 鉄触媒の一次加工

(8) 炭種による鉄触媒の効果

をひとわたり検討してみた。これらは石炭の直接液化反応に及ぼす直接的条件であって、この条件の変動と液化生成物の動きから液化反応の動態がある程度予測されるし、また触媒の効き方も予測される。そして我々の目標とする出来るだけ軽質化した液化油の効率的取得という点に関し、この予測の精度向上がそのまま触媒開発の効率化につながると考えられる。

現在、我々が得ているデータからの推察では、触媒の効き方は反応温度の上昇や滞留時間の延長といった活性面の上昇というよりも触媒の増量とH_2圧の増加とが同一パターンにあって、鉄触媒は反応速度の向上よりむしろラジカル安定剤の如き効き方をしているようである。このことは炭種を褐炭にかえたときさらに顕著にあらわれてくる。すなわち褐炭の分解では分解生成物の再縮重合化が起りやすくなり，結果的に触媒の存在効果が大きく出てくる。ただしそれらが単に褐炭と瀝青炭の炭化度の差なのか、あるいは特定灰分の含有度合なのかはそれが最終的に液化反応方式の汎用化につながると考える故に今後詰めていきたい。

これらの考察をふまえて触媒の開発を進めているが、今年度はその第1次的スクリーニングとして、鉄の化合物型の変更及び若干の（鉄－金属系）触媒のテストを行なってみた。化合物型では簡単に鉄の硫化物を作り易いものはほぼ同じ活性を示すこと（逆に活性種は鉄の硫化物であるとも云える）また硫酸塩、塩化物は軽質分を多くする作用もあるが、逆

に重縮合反応も促進することもわかり、鉄化合物の使い方についてもさらに吟味を要するが、逆にこのような現象より触媒調製に関するいくつかのヒントを得た。また（鉄ー金属）系では、一般的に鉄単味よりもオイル化しやすい方向にあるが、添加する金属の種類によって軽質化の度合いはさまざまであり、今後ともデータの積み上げをおこなってゆきたい。

6　今後の課題

直接水添液化プラント用実用触媒を開発するため、今後下記テーマについて研究する要がある。

(1)　触媒探索、開発

- 鉄触媒の調製法の検討（粒径含む）
- 鉄触媒への第二、第三成分の添加
- 反応条件、前処理操作と触媒の役割の把握

(2)　流通系における触媒の動態把握

- 定常状態における触媒活性、液化特性
- 触媒の一次ライフ
- 流通系における水素消費パターン（ビヒクルの変更を含めて）

(3)　触媒の回収、再利用に関する検討

- 固／液分離手法の検討
- 触媒再生、賦活法の検討

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ、通産省工業技術院サンシャイン計画推進本部の許可を受けて下さい。

電話　03—434—5644～7（直通）