石炭直接液化反応特性への水素分圧、 触媒添加量の影響*

—1979. 12. 20 受理—

山形大学** 森田 穰, 佐藤 志美雄
橋本 孝雄, 原 祥夫***

1. 緒 言

先に液化特性に影響を及ぼす諸条件として、炭種、反応温度、触媒の種類を取り上げ、それらの影響について検討した。ここでは触媒添加量、水素分圧の影響について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

石炭としては、液化の比較的容易な Morwell-B 炭

と、一般的な液化特性を示すものと思われる平洋炭を取り上げた。両炭の工業分析、元素分析の結果を Table 1 に示す。なお Morwell-B 炭（以後単に Morwell 炭と称す）は先の報告中の Morwell 炭（Morwell-A と称す）とは炭層が異なるもので、液化特性にかなりの差異が認められた。石炭は粉碎し 100mesh 以下のものを約 85℃ で 24 時間乾燥後、デシケータ内に密封保存し逐次取り出し実験に供した。

Table 1 Analysis of coals

Coals	Proximate analysis (wt%)				ultimate analysis (d. a. f, wt%)		
	Moisture	F. carbon	V. matter	Ash	C	H	H/C*
T	6.4	32.3	46.3	15.0	76.0	6.7	1.06
M	7.0	53.2	38.9	0.9	65.5	5.5	1.01

T : Taiheiyo

M : Morwell-B

※ : atomic ratio

混和油としては、川崎製鉄千葉工場製の脱晶アントラセン油を、 Mo_2O_3 触媒 1wt% 添加、水素供給初圧 10.13 MPa（以下すべてゲージ圧である。）、反応温度 350℃、反応時間 2hr の条件下、水素添加処理し、その液生成物を減圧蒸留により常圧換算 b. p. 330℃～380℃ で分留したものを用いた。

触媒としては $\text{Fe}(\text{OH})_3$, S, Mo_2O_3 を重量比で 1:1:1 に混合したものを用いた。なお、本触媒は、筆者の 1 人が関係した戦前新日本窒素 K K 阿吾地工場における石炭液化に際して開発された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -S 触媒を、タール類の水添に活性な Mo_2O_3 を添加することにより改良したもので、従来良く使われている例えば赤泥触媒より高い活性を示すと考えられたので、ここに用いた。

2.2 装置および実験方法

反応器として攪拌用、径 12.95mm の鋼球 1 個を入れ

た振盪式オートクレーブを用いた。

液化実験は 100mesh 以下に粉碎した石炭 12g、混和油 28g、触媒 0～0.033 (g-cat/g-coal)（以後単位同じ）を混合したペーストを、オートクレーブに仕込み、反応器の自由空間を水素置換後 5.07～12.16 MPa に水素を充填した反応器の加熱を開始することにより行なった。予熱冷却条件は前報と同様である。なお、ここに用いた石炭の粒径及び攪拌条件は石炭の分解速度に影響しないと考えられる条件^{2)~4)}である。

反応生成物の分析は液生成物のみについて行なった。分析方法は前報と同様である。なおオイル量は、定量したアスファルテン、未反応石炭量を用い、物質収支より求めているので、ここに示したオイル中にはガス化した量を含んでいる。組成は純炭単位重量当りで示した。

3. 実験結果

3.1 水素初圧の影響

オートクレーブ内圧力は、予熱区間では昇温とともに

* 第15回石炭科学会議にて一部講演

** 工学部化学工学科 山形県米沢市城南 4

*** 現在三井造船千葉研究所

に，ほぼボイルシャルルの法則に従って上昇し，予熱温度が反応温度に到達後は反応時間の経過とともに漸次減少する。その減少の程度は，本実験で採用した条件下では最大到達圧力に対して，たかだか10%以下で，同じ水素初圧（以後単に初圧と略記），反応温度の実験では，ほぼ一定の反応圧力で液化が進行していると見なせた。

なお，以下での初圧の影響を検討した実験での触媒添加量はすべて0.033である。

Fig. 1に反応温度350℃，初圧5.07, 8.61, 10.13, 11.14としたときの見掛け反応時間 NRT(min)に対するMorwell 炭の液化特性を示した。この結果によれば，いずれの初圧下でも NRT=0 の初期石炭分解（即ち予熱，冷却区間，その大部分は予熱区間での分解量）はたかだか20%程度である。これは従来提案されている工業反応速度論的な反応機構⁵⁾⁶⁾の Eq (1)に照らして考えると，原料石炭中

Fig. 1 Experimental liquefaction course of Morwell-B coal under various initial hydrogen pressures ($P_{H_2}^0$) with nominal reaction time (NRT) at reaction temperature 350℃ and catalyst concentration 0.033 (g-cat./g-coal).

○ : Oil, ● : Coal, ⊙ : Asphaltene

の液化の容易な成分 Coal_2 が主として予熱区間で分解消費され，NRT>0区間では残された液化困難な成分 Coal_1 が分解消失して行くためであろう。また低初圧のもとでは，NRT を変えてもオイル組成に大きな変化が見られないのに対し，未反応石炭及びアスファルテンは NRT とともにそれぞれ減少，増加し，この低初圧下では，NRT>0 で $\text{Coal}_1 \longrightarrow \text{Asphaltene}$ の反応が主として起っていることを示している。一方，高い初圧のもとでは，アスファルテン組成の変化が余り見られないのに対し，オイルの増加，未反応石炭の減少が見られる。これは，低初圧では小さかった $\text{Asphaltene} \longrightarrow \text{Oil}$ 反応の速度が，反応圧力が高くなるとともに大となり， $\text{Coal}_1 \longrightarrow \text{Asphaltene}$ 反応の速度と同程度となるため，見掛けアスファルテン生成速度は零に近くなり，もっぱら石炭からオイルが生成しているように見えるためであろう。

Fig. 2 ～ 4 にそれぞれ反応温度380℃～440℃における太平洋炭の液化特性を示した。初圧は380℃の場合5.07, 8.61, 11.14, 12.16, その他の反応温度はすべて，5.07, 8.61, 10.13, 11.14である。これらの結果によれば，いずれの温度においても初期石炭分解量に

Fig. 2 Experimental liquefaction course of Taiheiyo coal under similar conditions to those in Fig.1 except for reaction temperature 380℃.

○ : Oil, ● : Coal, ⊙ : Asphaltene

Fig. 3 Experimental liquefaction course course under similar conditions to those in Fig. 2 except for reaction temperature 410°C.

○ : Oil, ● : Coal, ⊙ : Asphaltene

比して、NRT>0でのそれが少なく、Morwell 炭と同様に予熱区間では、原料炭中の Coal_2 に相当する部分が、NRT>0区間では Coal_1 に相当する部分がそれぞれ主として分解しているとみなせる。また低反応温度 380°C では、いずれの初圧下でも NRT の増大とともにオイルの増加、アスファルテン、未反応石炭の減少が見られ、この条件下では(a)反応が主として起っていると考えられる。これに対し 高反応温度 440°C では、NRT の増大とともに未反応石炭量の増加とオイル量の減少が見られ、この温度条件下ではコークス化などの副反応が相当程度起っていると考えられる。また初圧が高くなるほどオイル収率が高くなり、水素圧が高い条件ほど、コークス化が抑制される傾向がある。このようなコークス化の反応圧力に対する特性は、従来の知見^{7,8)}とも一致する。

中間の反応温度 410°C では、初圧 8.61~11.14 で、380°C の場合と同様な液化特性を示し (a) 反応が主として起っていると見なせるのに対して、低初圧 5.07 では NRT が増大してもほとんど反応が進行せず、液化特性が他の初圧の場合と比較して特異である。これはこ

Fig. 4 Experimental lipuefaction course under similar conditions to those in Fig. 2 except for reaction temperature 440°C.

○ : Oil, ● : Coal, ⊙ : Asphaltene

の場合反応温度がコークス化の影響の見られた 440°C に近く、かつコークス化の影響が低圧力ほど大きいことから判断して、やはりこのような副反応の効果が現われたためと考えられる。

3.2 触媒添加量の影響

液化反応に対する触媒探索及びその効果については多くの報告が見られる⁹⁾が、液化特性に対する触媒添加量の効果について定量的に検討した例はほとんど見当たらない。そこでコークス化の影響のない反応温度 350°C, 380°C, 初圧 10.13 を選び触媒の添加量を変えたときの液化特性を NRT に対して追跡した。Morwell 炭の場合 (350°C) を Fig. 5, 太平洋炭の場合 (380°C) を Fig. 6 に示した。これによれば、Morwell 炭の場合、いずれの添加量においても NRT の増大につれて、未反応石炭の減少とオイルの増大が見られ、その減少量と増加量がほぼ対応している。また予熱区間では Coal_2 がより分解し易く、かつ反応条件がきびしいほどその分解量も大きいものと考えられるので、添加量が最も大きい場合 (Fig. 1 (e)) と比較すると、初期未反応石炭中に占める Coal_2 の割合はかなり

Fig. 5 Experimental liquefaction course of Morwell-B coal under different catalyst concentrations C_c at reaction temperature 350°C and initial hydrogen pressure 10.13MPa.

○ : Oil, ● : Coal, ⊙ : Asphaltene

Fig. 6 Experimental liquefaction course of Taiheiyō coal under similar conditions to those in Fig. 5 except for reaction temperature 380°C.

○ : Oil, ● : Coal, ⊙ : Asphaltene

大きいものと推定される。以上の特性から添加量の小さい場合には、(a)反応が多少起っているもののオイルが直接生成する(b)反応が主であり、添加量の増大とともに(a)反応による分解量が増加し、結局 Eq. (1)の並列機構で反応が進行するものと考えられる。

太平洋炭の場合には、無触媒の場合を除き、初期未反応石炭量及び全体の液化特性が 380°C で初圧を変えた場合 (Fig. 2) の特性と相似しており、添加量が 0.005 以上ではほぼ (a) 反応が主として起っているものと考えられる。一方、無触媒では、初期未反応石炭量がかなり大きく、したがってその中には、 Coal_2 成分が相当程度含まれ、(b) 反応による分解が無視できないと考えられるので、この触媒条件下では、Eq. (1) の並列機構で液化が進行していると思われる。

4. 石炭の分解速度への反応条件の影響

予熱，冷却を伴った回分法による実験結果から，液化反応の工業反応速度論的解析（以後，単に速度解析と記す）を行なうには，従来法のように，NRT 変化に対する等温プロセスとみなし解析するのでは不充分で，本来の非等温プロセスとして解析しなければならないが，単純な不可逆反応と考えられる石炭の分解過程のみは従来法により扱われる⁹⁾。そこで，以下では石炭の分解過程のみに注目し，その工業反応速度（以後単に反応速度と記す）に及ぼす水素分圧，触媒添加量の影響を検討した。

コークス化が起る場合には，本報告で用いた分析法により定量した未反応石炭中には，実際は反応生成物のコークスが入っていることになるので，このようなみかけ未反応石炭量から，従来法により正味の石炭分解速度を求めることはできない。そこで，以下の解析ではコークス化の影響がない反応温度 350°C，380°C における実験結果のみを対象とした。

4.1 速度解析法

液化反応が Eq. (1) の並列機構で表わされ，かつ石炭の分解速度が未反応石炭濃度 C (—) について 1 次とすれば，NRT に対する石炭濃度 C の経時変化は次式を解くことにより求められる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC}{d(\text{NRT})} &= \frac{d(C_1 + C_2)}{d(\text{NRT})} = -k_1 C_1 - k_2 (C - C_1) \\ \frac{dC_1}{d(\text{NRT})} &= -k_1 C_1 \end{aligned} \right\} (2)$$

NRT=0 で $C=C_0$, $C_1=C_{10}$

ここで C_1 , C_2 はそれぞれ coal_1 と coal_2 の濃度 (—) で，下付きの 0 は初濃度を示す。また k_1 , k_2 はそれぞれ coal_1 , coal_2 の分解速度定数 (1/min) である。

しかし先の実験結果から，反応条件により原料炭中の coal_2 は，予熱区間でそのほとんどが分解消失することが予想される。このような場合には，NRT>0 での (b) 反応の影響は余り現われないので，見掛上石炭の分解は (a) 反応のみにより進行すると見なせる。このと

き、石炭濃度 C の経時変化は次式により求められ、この場合の機構を以後上述の並列機構に対して単純機構と呼ぶことにする。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC}{d(NRT)} = \frac{dC_1}{d(NRT)} = -k_1 C_1 \\ NRT=0 \text{ で } C_0=C_{10} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

以上のように、機構により適用すべき基本式は異なるので、それぞれの反応条件下の機構を明らかにした上で速度解析を行わなければならない。先の考察から反応条件によりいずれの機構が妥当であるかは、ほぼ判断できるが、これらは定性的なものであり、より定量的に判断する必要がある。そこで同じ実験結果をそれぞれの基本式に基づいて解析を行ない、それぞれの式中のパラメータの最適値を推定する。更にこのパラメータの値を用いてそれぞれの機構により反応を模擬したときの実験結果への適合の度合により、いずれの機構が妥当か検討した。

(2), (3) 式中のパラメータは解析的手法によっても推定できる⁹⁾ が、この方法では実験データ数が十分でない場合に、内挿により求めた点も本来の実験点に加えて解析しているため、内挿法に合理的な手続きを用いない限り、必ずしも客観的な推定法とは言い難い。そこで同一反応条件下で NRT を変えて得たデータ数が限られていること、またより客観的にパラメータを算出するために、推定法として Marquardt 法¹⁰⁾を用い、更に客観的な適合の尺度として、この推定過程で算出

される標準偏差 σ を主として採用した。即ちある実験系を表現するため、設定したモデルの適合性を測る尺度として、残差自乗総和 ϕ が良く用いられるが、パラメータ数がそれぞれ異なる複数のモデルが設定されている場合、一般的にはパラメータ数の多いモデルほど実験結果への適合性は良く ϕ は小となるので、 ϕ のみを比較しパラメータ数の異なるモデルの当否を判断するのは必ずしも妥当でない。そこでパラメータ数ができるだけ影響しないような尺度として σ をめの尺考えこれを主に比較することにした。

以下、Eq. 2 および 3 に基づいて先の実験データから k_1 , k_2 を推定し妥当と考えられる機構について求められた速度定数への水素分圧、触媒添加量の影響を検討した、実際推定すべきパラメータは k_1 , k_2 であるが、推定過程で EqS. (2), (3) を解く必要があるので、 C_0 , C_{01} の値を仮定しなければならない。しかし k_1 , k_2 推定の精度は仮定した C_0 , C_{01} の値に大きく依存する。そこで、並列機構で解析する場合には、 k_1 , k_2 と共に C_0 , C_{01} の値を、単純機構では k_1 と共に C_{01} の値を同時に推定した。

4.2 水素分圧の影響

反応速度の水素圧力への依存性を検討する場合、反応時の水素分圧の値を知る必要がある。しかし実際の水素分圧を測定していないので、ガス状成分の生成量は小さく、水素分圧（以後単に分圧と記す）は全圧に等しいものと仮定した。

Table 2 The optimally estimated parameters' values, sum of squares of residual concentrations (ϕ) and standard deviations (σ) for Morwell-B (M), Taiheiyō (T), and Sumiyoshi (S) coals.

Coals	P_{H_2} (MPa)	Simple scheme				Parallel scheme				$\phi \times 10^3$ (—)	$\sigma \times 10^2$ (—)
		$k_1 \times 10^3$ (1/min)	C_{10} (—)	$\phi \times 10^3$ (—)	$\sigma \times 10^2$ (—)	$k_1 \times 10^3$ (1/min)	$k_2 \times 10^2$ (1/min)	C_0 (—)	C_{10} (—)		
M	10.67	3.167	0.3936	0.1444	0.8497	1.733	3.703	0.4099	0.3368	0.3454	—
	13.35	3.811	0.4676	45.80	10.70	2.647	7.807	0.4702	0.3131	12.18	7.804
	21.01	5.620	0.4179	6.581	4.684	2.629	8.624	0.5022	0.3019	1.992	4.471
	23.66	8.919	0.3725	9.523	5.634	2.753	9.493	0.6582	0.2445	0.3725	1.930
T	11.24	8.484	0.4385	3.063	3.195	8.434	125.8	0.5444	0.4370	3.062	5.534
	19.32	11.07	0.3677	12.33	5.553	11.01	873.0	0.5622	0.3632	12.36	7.861
	21.75	11.50	0.5761	3.879	3.596	9.303	1.902	0.5805	0.3996	3.804	6.167
	24.46	15.86	0.3691	0.6678	1.827	14.43	35.95	0.5523	0.3396	0.5821	2.413
	26.46	11.89	0.3264	1.110	1.924	11.74	932.8	0.5539	0.3233	0.9568	3.093
S	11.14	7.660	0.5214	4.634	4.814	1.724	2.473	0.5623	0.2549	2.439	—
	16.21	8.177	0.3341	0.0018	0.1329	2.391	3.544	0.3988	0.2019	0.1284	—
	22.29	18.04	0.4114	9.631	4.389	2.628	4.695	0.4946	0.1282	2.439	2.851

Table 2 にパラメータの推定結果を示した。なお分圧 21.75 の場合(水素初圧 10.13) は前報での実験結果を用いて推定したものである。これらの結果によれば Morwell 炭では、10.67 MPa の場合を除いていずれの分圧においても並列機構での ϕ , σ の方が小さく、太平洋炭では、 ϕ について多少並列機構での値が小さいが、 σ については単純機構の方が小さい。したがって前者の炭では並列機構で後者では単純機構で分解が進行していると考えられ、前述の定性的な検討結果とも一致する。また後者の石炭の分解機構については、既往の報告¹¹⁾とも一致する。なお分圧 10.67 の場合に並列機構に対する σ の値を記していないのは、この場合、実験点が 4、推定すべきパラメータ数が 4 で自由度が零のため σ が求められないからである。

液化速度の分圧への影響について系統的に検討した実験例¹²⁾¹³⁾は少ない。この内石炭粒径及び攪拌速度が分解速度に影響しない条件下で行った住吉炭に対する解析結果¹³⁾によれば、分圧への依存性は coal₁ 分解過程に対応する反応速度では 1 次、coal₂ の分解過程に対応するそれではないとしている。しかしその速度解析法には問題があり⁹⁾、より厳密に検討する必要がある。そこで報告されている実験値から、同様に検討した結果を同じ Table 中に示した。これによれば σ が求められる 22.29 MPa の場合は、 ϕ , σ の値から並列機構で分解が進行しているとみなせるが、他の分圧では σ の値が求められず、直ちにはいずれの機構が妥当か結論づけられない。しかし単純機構は、本来並列機構で進行する分解が、その機構を構成する一方の反応の原料 coal₂ を予熱区間で反応消失することにより生じることから、同一触媒、同一石炭系では反応条件が厳しくなるに従い、予熱区間で coal₂ の反応消失する可能性が大きくなり、並列機構から単純機構に移行して行くものと考えられる。したがって、最もきびしい条件下の 22.29 MPa に対する機構から判断して、Table 中の条件下では、すべて住吉炭は並列機構で分解していると見なせる。なお 16.21 MPa で、 ϕ の値から見てむしろ単純機構が妥当であるように見えるのは、この場合 NRT が比較的大きいところの実験データしかなく、このような条件では coal₂ の分解が相当進行し(b) 反応の寄与が(a) 反応のそれに比較して非常に小さくなるためであろう。

なお分圧の増大とともに反応速度が大となるので、初期未反応石炭量 C_0 及び C_{01} は分圧の増加とともに小さくなるはずである。しかし推定結果は必ずしもこのような傾向を示さない。これは速度解析法と実験条

件の制御誤差に由来すると考えられる。即ち、従来法による速度解析においては、実験データは一定昇温、冷却の温度履歴下で得たものでなければならないので、一定水素初圧下では同一昇温、冷却過程で実験を行なっている。しかし異なる水素初圧間、あるいは触媒添加量間では反応速度の差異による反応熱生成速度の差異などのため、必ずしも同一の昇温、冷却過程で実験を行なえない。この昇温、冷却過程の差異の効果は、 C_0 , C_{01} の推定に大きく影響すると思われる NRT が小の場合の実験値により大きく現われる。NRT に対して等温反応と見なす従来法ではこの影響を見積った速度解析はできないので、 C_0 , C_{01} の推定値に統一性が見られないものと推論される。したがってより厳密に速度解析を行うには、本来の非等温反応として解析する必要がある。

Fig. 7 にそれぞれの石炭で妥当と考えられた機構中の速度定数を分圧 P_{H_2} に対して点綴した結果を示した。この結果から P_{H_2} に coal₁ の分解速度は 0.5 次、coal₂ のそれは 1 次で依存することを示している。石炭分解速度が用いる触媒により分圧の 0.5 次で依存し解離水素が反応に関与する場合のあることが指摘⁹⁾されているが、本実験の触媒下でも coal₁ の分解は指摘されている分圧依存性が同じことにより、その分解過程を構成する一連の素反応中に解離水素が関与する素反応が含まれているものと見なせる。coal₂ の分解では、その速度の分圧依存性から分子水素が関与する素反応が含まれているものと推論され、coal₁ と coal₂ の分解機構は異なるものと考えられる。

妥当と考えられる機構について Table 中のパラメータの値を用いて、得た模擬と実験結果の比較例として Fig. 8 にそれぞれの石炭について最低と最高分圧にお

Fig. 7 Dependence of specific reaction rate k_1 and k_2 , estimated from experimental results shown in Fig. 1 and 2 and reference 13), on P_{H_2} .

Fig. 8 Comparison of simulated coal decomposition course with experimental one, shown by circles, with experimental one, shown by solid and dotted lines, at the lowest and highest reacting hydrogen pressures (P_{H_2}). Reaction temperature was 350°C, 380°C and 400°C for Morwell-B, Taiheiyo and Sumiyoshi coal, respectively,

ける場合を示した。これによればいずれの場合も模擬結果は実験結果に良く適合している。また NRT に対する組成変化から coal₁ と coal₂ の反応性に大きな差異があることがわかる。

4.3 触媒添加量の影響

分圧への影響について検討したと同様な手順により, Fig. 5, 6 に示した結果からパラメータの推定を行ないそれぞれの石炭について, 触媒添加量 C_c (g-cat/g-coal) を変えた場合の妥当な機構を推論した。その結果, Morwell 炭では, C_c が 0.033 (Table 2, $P_{H_2}=21.01$ の場合), 0.005 での並列機構に対する σ の値が単純機構のそれより小さいこと, また無触媒下では前者の機構での σ が求められないもの, 温和な条件ほど前者の機構で分解が進行すると考えられることから, いずれの触媒添加量でも並列機構で分解が進行していると見なせる。太平洋炭の場合には, C_c が 0.033 (Table 2, $P_{H_2}=21.75$ の場合), 0.02 では σ の値の比較より単純機構が妥当であると考えられた。しかし C_c が 0~0.01 の場合には推定すべきパラメータ数と実験点が同じになるため, 並列機構での σ の値が求められない。したがって σ から機構を判断できないが C_c が小さいほど並列機構が確からしいこと, また 3.2 節で述べたように, 無触媒下では液化特性が他の触媒添加量の場合と比較して異なることから, C_c が零では並列機構で 0.005, 0.01 では単純機構で分解が進行するとしてパラメータを推定した。

推定結果を Table 3 に示した。これによれば, いずれの触媒添加量, 石炭においたも ϕ , σ の値は Table 2 の妥当な機構における ϕ , σ の値とほぼ同程度なので, 推定した速度定数による模擬は実験結果とよく適合していると言える。Fig. 9 に Table 3 の速度定数を C_c に対して片対数点綴した結果を示す。これによれば C_c に対して, k_1 は指数関数的に依存するのに対して, k_2 はあまり影響されないことがわかる。

k_1 および k_2 の C_c に関するこのような依存性がどのような触媒機構に基づくものがその詳細は現在のところ不明であるが, 先に述べた水素分圧への反応速度

Table 3 The optimally estimated parameters' values, sum of squares of residual concentrations (ϕ) and standard deviations (σ) for a more suitable scheme on Morwell-B (M) and Taiheiyo (T) coals.

Coals	C_c ($\frac{\text{g-cata.}}{\text{g-coal}}$)	$k_1 \times 10^3$ (1/min)	$k_2 \times 10^2$ (1/min)	C_0 (—)	C_{01} (—)	$\phi \times 10^3$ (—)	$\sigma \times 10^2$ (—)
M	0	0.7724	7.405	0.6969	0.4755	0.7625	—
	0.005	1.407	8.489	0.7677	0.4633	0.9288	3.048
T	0	4.952	1.970	0.5034	0.3522	1.950	—
	0.005	5.240	—	0.3200	0.3200	5.154	5.076
	0.01	6.253	—	0.3827	0.3827	2.312	3.400
	0.02	9.502	—	0.3548	0.3548	1.958	2.555

Fig. 9 Dependence of specific reaction rate k_1 and k_2 , estimated from experimental results shown in Fig. 5 and 6, on C_c .

の依存性も考えると, coal_1 の分解は解離水素が関与する接触的な反応であるのに対し, coal_2 のそれは分子水素が関与する非接触的反応であると考えられる。このような分解機構の差異は今後 coal_1 , coal_2 それぞれが試料炭中のどのような成分と対応するのか, また触媒作用機構の詳細な検討により明らかにする必要がある。

なお石炭を反応性の異なる成分に分類する議論は, 石炭が多数の成分の混合物であることを考えれば, 一般には n (≥ 1) 成分を含むとして進める必要があるであろう。しかし現在のところ, n をどのような値にすべきかについて具体的に示した解析例はなく, 個々の系で実験的に求める以外にない。そこで1成分のみを含む機構では実験条件により分解特性を説明できない場合があるのに対して, 2成分を含む機構は全ての実験条件に対して良く分解特性を説明し, 本報告中の系では工業反応速度論的な意味で $n = 2$ で十分であると考えられた。

5. 結 論

Morwell-B, 太平洋炭, 住吉炭の液化特性への水素分圧, 触媒添加量の影響を検討し, 次のような結果を得た。

(1) コークス化の影響がない反応条件下での見掛け反応時間に対する液化特性は, Morwell-B, 住吉炭では, 石炭中の比較的液化容易な成分 coal_1 と液化困難な成分 coal_2 が個々の経路を通して分解する並列的機

構で, 太平洋炭では, ほぼ coal_1 の分解のみが観測される単純機構により説明できる。

(2) 工業反応速度論の解析によれば coal_1 の分解速度は水素分圧の 0.5 次に, 触媒添加量には指数関数的に依存し, coal_2 のそれは水素分圧の 1 次に依存し, 触媒添加量には余り影響されない。

(3) このような水素分圧, 触媒添加量への石炭分解速度の依存性から, coal_1 の分解はその過程に解離水素が関与する素反応を告む接触的な反応であり, coal_2 のそれは分子水素が関与する素反応を含む非接触的反応であると考えられた。

文 献

- 1) 森田 稔, 佐藤志美雄, 橋本孝雄, 丹羽竜史, 原祥夫, 志布恵司, 燃協誌, **57**, 980 (1978)
- 2) 馬場有政, 照井秋生, 本田英昌, 吉田雄次, 太刀川正一郎, 鈴木正臣, 川村紹雄, “石炭化学工業” 産業図書, p. 296 (1960)
- 3) Guin, J. A., A. R. Tarrer, Z. L. Taylor and S. C. Green, Division of Fuel, Chemistry, 169th National Meeting of the American Chemical Society, Philadelphia, Pa., Apr. 1975
- 4) 前河涌典, 下川勝義, 石井忠雄, 武谷 愿, 工化, **73**, 2347 (1970)
- 5) 石井忠雄, 前河涌典, 武谷 愿, 化学工学, **29**, 988 (1965)
- 6) 千葉忠俊, 真田雄三, 燃協誌, **57**, 259 (1978)
- 7) Graham J. I. and D. G. Skinner, *Fuel*, **7**, 543 (1928)
- 8) 伊藤博徳, 大内公耳, 燃協誌, **58**, 158 (1979)
- 9) 佐藤志美雄, 橋本孝雄, 森田 稔, 燃協誌, **59**, 103 (1980)
- 10) Marquardt, D. W., *J. Soc. Appl. Math.*, **2**, 431 (1963)
- 11) 吉田諒一, 前河涌典, 武谷 愿, 燃協誌, **51**, 1225 (1972)
- 12) Pelipety, M. G., J. R. Salmon, J. Bayer and E. L. Clark, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 806 (1953)
- 13) Maekawa, Y., T. Ishii and G. Takeya, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 101 (1977)

Effect of Catalyst Concentration and Hydrogen Partial Pressure on Coal Hydrogenation Properties.

Minoru MORITA, Shimio SATO, Takao HASHIMOTO and Sachio HARA

(Faculty of Engineering, Yamagata University)

SYNOPSIS:—Catalytic hydrogenation of coal was investigated for Morwell-B (Australian), Taiheiyo (Japanese) and Sumiyoshi coal, the following results being obtained: under experimental conditions where char was not formed, (1) Morwell-B and Sumiyoshi coal were decomposed by the parallel scheme in which a less reactive component, coal₁, and the reminder, coal₂, in coal were consumed each through their respective paths. Taiheiyo coal was decomposed, on the whole, by a single scheme; (2) according to macrokinetical analysis, a decomposition rate of coal₁ was half order with respect to hydrogen partial pressure and showed an exponential increase with increasing catalyst concentration, that of coal₂ being first order with respect to hydrogen partial pressure and approximately independent on catalyst concentration; (3) the kinetical information indicates that coal₁ and coal₂ decompose catalytically through a reaction involving dissociated hydrogen and non-catalytically through a reaction involving molecular hydrogen, respectively.