

No. 2

March 1969

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 2 号

昭和 44 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

低温タールの利用に関する研究

目 次

| | |
|------------------------|----|
| 緒 言 | 1 |
| 第 1 章 中間規模装置による蒸留試験 | 1 |
| 1・1 装置概要 | 1 |
| 1・2 遠心分離機による脱水試験 | 5 |
| 1・3 脱水蒸留塔による脱水試験 | 8 |
| 1・4 常圧蒸留試験 | 9 |
| 1・5 減圧蒸留試験 | 14 |
| 1・6 蒸留試験のまとめ | 17 |
| 第 2 章 基礎試験 | 19 |
| 2・1 超音波による低温タールの脱水 | 19 |
| 2・2 低温タール留分の諸物性 | 24 |
| 2・3 平衡蒸留曲線 | 29 |
| 2・4 低温タールによる金属試験片の腐食 | 34 |
| 2・5 低温タール中の酸性油の成分検索 | 41 |
| 2・6 低温タールピッチの流動特性と化学構造 | 49 |
| 2・7 低温タールピッチの改質 | 55 |
| 英文要旨 | 63 |

研究担当者氏名

第 1 部

伊集院兼正, *田中 俊, *木村哲雄, *小谷川 毅, *広木栄三, *山本光義, *中田善徳

第 3 部

**1) 加藤康夫, 山口 弘, *三井茂夫, 中田二男, 田村 勇, 工藤一至, **2) 児玉英征, 高崎英雄,
田崎米四郎, 三浦健一, *富田 稔, *福田隆至, *西崎寛樹, **3) 西脇昭雄, *田中重信, *安達富雄
**4) 三浦正勝, 加藤 清

* 操業担当者

**1) 現九州大学工学部応用化学科教授

**2) 現伊藤計器工業所

**3) 現九州大学工学部応用化学科

**4) 現資源技術試験所

低温タールの利用に関する研究

緒 言

わが国では過去において、人造石油製造原料を目的とした低温乾留工業が建設された時代があった。しかし、元来低温タールは高温コールタールと同様に利用するには品質的に異なり、タール酸類を除けば低温タール留分は結局燃料に利用する外なかった。それととも、石油精製工業の復活にともなって次第に販路を失ない、半成コークスも需要がなくなって、ついに低温乾留工業は全面的に閉鎖された。近年、都市公害の問題がやかましくなってくるにつれ、北海道の各都市における冬季のばい煙による大気汚染を解決する有効な手段として、無煙固体燃料の普及促進が考えられるようになってきた。この目的のため、北海道が主要産炭地である実情と、他方従来石炭を利用した部門も石油系原料に転換したため中小塊炭が過剰気味となった事情とを考慮して、粒度25 mm以下の中小塊炭を低温乾溜して半成コークスを製造する研究が当所で取りあげられたが、この際多量に副生する低温タールの附加価値を高めて半成コークスのコストダウンをはかろうと考へ、低温タールの連続蒸留試験ならびにその利用研究を平行的に進めようとした。しかし、当試験所報告第1号“中小塊炭からの無煙固体燃料製造に関する研究”中に述べたように、現在でも実際に家庭用暖房炭として使用されている有煙炭との価格差をできるだけ縮めるためには、価格の安い微粉炭を出発原料とすべきであるとの考へが出てきたため、昭和40年から3カ年計画で、微粉炭の流動乾溜・熱間成型法に関する製造研究を開始するにいたった。本法によれば、乾留温度は400~450°Cと、在来の低温乾留よりも低く、副生するタールの生成量も少ない。この低温タールは燃焼炉において直接燃焼して流動乾溜系統の熱源として利用するのが有利であるため、中小塊炭の堅型レトルトによる低温乾留の場合とは異なり、副産物としての低温タールの利用研究の意義が変ってきた。かくして、低温タールの蒸留試験も昭和40年度をもって中止せざるをえなくなったが、本報告は中小塊炭の処理能力 5 t/日 の外熱式堅型レトルトによる半成コークス製造試験の際に副生した低温タールの蒸留試験を主体にとりまとめたものである。

本研究は北海道開発庁の開発計画費による委託研究として実施したものである。

第1章 中間規模装置による 蒸留試験

中小塊炭乾留試験装置の処理能力は 5 t/日 であるが、生成タール量を原料の10%とすれば、タール生産量は 500 kg/日 となる。また生成タールは、原料石炭の種類、乾留条件などにより性状が異なるが、実験室におけるバッチ試験の結果から、次のような粗タール性状を推定して設計の基礎数値とした。

| 粗タールの推定性状 | |
|-----------|----------------|
| 比重 | 1.05~1.08 |
| 粘度 | 20°C 4° Engler |
| | 50°C 7° Engler |

蒸留試験 (容量%)

| | |
|-----------------|----|
| 水分 | 8 |
| 軽油 (~180°C) | 1 |
| 中油 (180~250°C) | 15 |
| 洗滌油 (250~300°C) | 9 |

| | |
|---------------------|----|
| 重油 (300~320°C) | 12 |
| アントラセン油 (320~350°C) | 8 |
| ピッチ (350°C~) | 47 |

1.1 装置概要

蒸留工業設備の最小経済単位を 200 t/日 と考へ、スケールアップの最大比率を10倍とすれば、蒸留試験装置の規模は 20 t/日 程度が望ましいが、大体1週間の連続乾留実験で生成するタール量 3,500 kg を24時間の蒸留作業で処理できるような規模を適当と考へ、次のように、脱水 (超遠心脱水および脱水蒸留)、常圧蒸留、減圧蒸留の3ブロックに分けて設計ならびに製作を行なった。

- 1) 超遠心分離機
- 2) 脱水蒸留
 - a) 脱水蒸留塔
 - b) 槽類
 - c) 予熱器および冷却器
 - d) ポンプ
 - e) 加熱炉
 - e-i) ボイラー
 - e-ii) パイプスチル

(2)

3) 常圧蒸留

- a) 常圧蒸留塔 b) 槽類 c) 冷却器
- d) ポンプ e) 加熱炉
- e-i) スーパーヒータ e-ii) パイプスチル

4) 減圧蒸留

- a) 減圧蒸留塔 b) 蒸発缶 c) 凝縮器
- d) バロメトリックコンデンサー e) 冷却器
- f) シールポット g) 槽類
- h) 真空トラップ i) ポンプ

1)~4) の全フローシートを図1・1-1に示す。

1) 超遠心分離機

図1・1-2に示すような、巴工業製第16号ペーパータイド型 (AS-16 V) シャープレス円筒型超遠心分離機で、バウル型式は16-18F-43型、ドラッグ型式は4型である。回転筒 (バウル) は内径 104.8 mm, 長さ

713.6 mm で 16,200 r.p.m. で回転し、遠心力は約 15,000G, 公称処理量はディーゼル燃料油で 1,700 ℓ/hr, パンカーC重油の一段洗浄で 650~1,100 ℓ/hr である。

2) 脱水蒸留

a) 脱水塔 1 基
脱水塔は6節で構成され、頂部1節は分縮器、中部4節は蒸留塔、底部1節は液だめである。

i) 分縮器

堅型多管式で、胴径は 330 mm, 伝熱管は SUS-27, 34 mmφ 管長 650 mm の管37本, 伝熱面積は 2.6 m² である。

ii) 蒸留塔

SUS-27 製で、各段 70 mmφ の泡鐘7ヶ, 段ピッチ 400 mm の棚板4段からなっている。

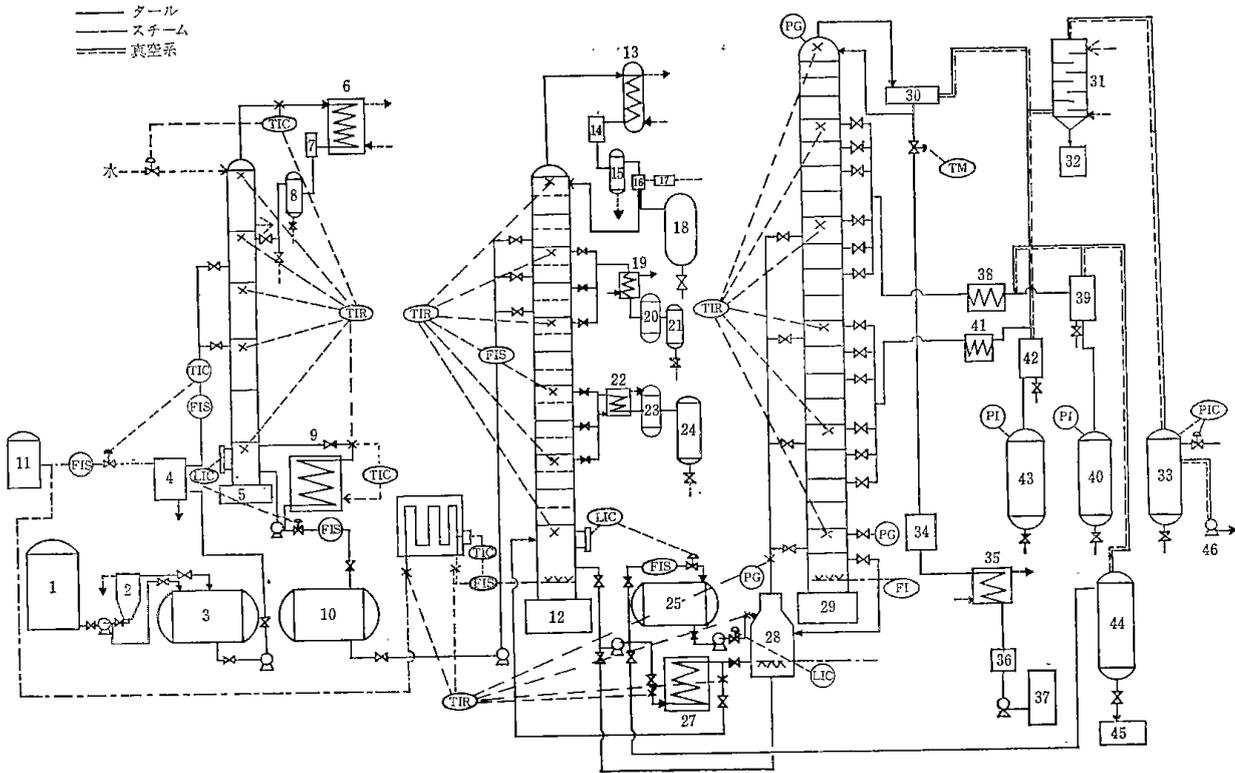


図 1・1-1 蒸留装置のフローシート

- | | | | |
|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 1 タールタンク | 13 凝縮冷却器 | 25 中間槽 | 36 洗滌油受槽 |
| 2 シャープレス | 14 ボックス | 26 スーパーヒータ | 37 〃 |
| 3 タール原料槽 | 15 デカンター | 27 パイプスチル | 38 冷却器 |
| 4 タール予熱器 | 16 還流スプリッター | 28 蒸発缶 | 39 重油受槽 |
| 5 脱水塔 | 17 タイマー | 29 減圧精留塔 | 40 〃 |
| 6 凝縮冷却器 | 18 軽油槽 | 30 凝縮器 | 41 冷却器 |
| 7 ボックス | 19 中油冷却器 | 31 バロメトリックコン | 42 アントラセン油受槽 |
| 8 デカンター | 20 デカンター | デンサー | 43 〃 |
| 9 パイプスチル | 21 中油槽 | 32 シールポット | 44 ピッチ受槽 |
| 10 脱水タールタンク | 22 洗滌油冷却器 | 33 真空トラップ | 45 ピッチベイ |
| 11 ボイラー | 23 デカンター | 34 シールポット | 46 真空ポンプ |
| 12 常圧精留塔 | 24 洗滌油槽 | 35 冷却器 | |

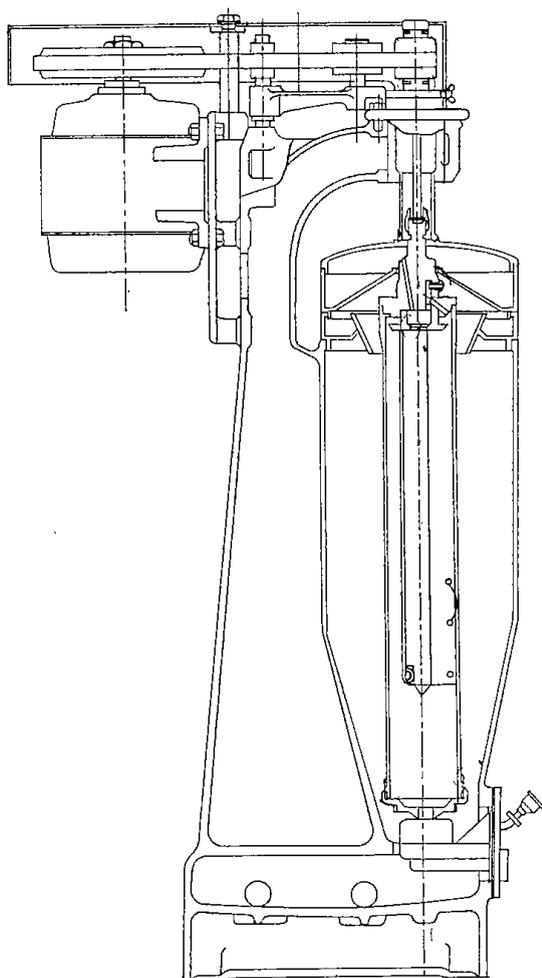


図 1・1-2 シャーププレス超遠心分離機

- iii) 液 留
SUS-27 製で胴径 330 mm ϕ , 高さ 950 mm である。
- b) 槽 類
- i) 原料タールタンク 1 基
横置円筒型, SUS-27 製, 加熱コイル付き, 容量 4 m³
- ii) 脱水タールタンク 1 基
原料タールタンクと同仕様
- c) 予熱器および冷却器類
- i) タール予熱器 1 基
二重管式で, 外管は 1 1/2 B, STP, 1,800 mm, 内管は 3/4 B, SUS-27, 2,000 mm の12本組で枠組みしてある。
- ii) 凝縮冷却器 1 基
堅型多管式で, 主要部は胴径 190 mm ϕ , 伝熱管は 25 mm ϕ × 990 mm × 19本, 材質はともに SUS-27 である。
- iii) デカンター 1 基
堅型円筒型, SUS-27 製, 胴径 10 B, 胴長 450 mm

- iv) ボックス 1 基
堅型円筒型, SUS-27 製, 胴径 4 B, 胴長 250 mm
- d) ポンプ類
- i) タールポンプ 3 台
原料タール移送用, 脱水塔送込用, および脱水塔底循環用。かがの式 SRK-VC。容量 3 m³/hr, 口径 40 mm, 揚程 3 kg/cm², 所要電力 1.5 kw
- e) 加熱炉
- i) ボイラー 1 基
平川式堅型汽缶 No. V-3, 相当蒸発量 326 kg/hr, 伝熱面積 5.8 m², 制限圧力 7 kg/cm²。バーナー N. K. K. 式比例調節重油バーナー。ターボブロー (蒸気過熱炉, 常圧塔パイプスチルと共用) 3 HP, 風量 8 m³/hr
- ii) パイプスチル 1 基
箱型管炉, 巾 1,300 mm × 長さ 2,230 mm × 高さ 1,580 mm, 伝熱管 SUS-27, 1 B, 曲管部 SUS-27 フランジ止め。伝熱面積 2 m²
バーナー N. K. K. 式 PLP-1 型比例調節重油バーナー, ターボブロー 2 HP, 風量 3 m³/min
- 3) 常圧蒸留
- a) 常圧精留塔 1 基
SUS-27 製, 330 mm ϕ で, 各段 70 mm ϕ キャップ 7ヶ, 棚段ピッチ 300 mm, 節ピッチ 600 mm, 20段の泡鐘塔である。
- b) 槽 類
- i) 軽油槽 1 基
堅置円筒型, 容量 50 ℓ , 鋼板製
- ii) 中油槽 1 基
堅置円筒型で容量 880 ℓ , SUS-27 製
- iii) 洗滌油槽 1 基
堅置円筒型で容量 370 ℓ , SUS-27 製
- iv) 軟ピッチ槽 (中間槽) 1 基
横置円筒型, 容量 4 m³, 加熱コイル付き, SUS-27 製
- c) 冷却器類
- i) 凝縮冷却器 1 基
堅型多管式 SUS-27 製で, 胴径 190 mm, 伝熱管 25 mm ϕ × 990 mmL × 19本
- ii) 中油冷却器 1 基
材質 SS の 400 mm × 600 mm の槽中に 1 B SUS-27 T の蛇管をコイル径 250 mm に 7 巻した蛇管式
- iii) 洗滌油冷却器 1 基
中油冷却器と同じ
- iv) デカンター 3 個

(4)

口径 250 mmφ, 胴長 450 mm, 本体材質 SUS-27
 v) 環流スプリッター 1 台
 検測器製 ET-1 型, タイマー, 電子管式周期変換
 可変抵抗ダイヤル式, 接液部材質 SUS-27, 他は SS
 d) ポンプ類
 i) 常圧塔送入ポンプ 1 台
 かがの式 SRK-VC 型で容量は 1 m³/hr, 揚程 3
 kg/cm²
 ii) 常圧塔底循環ポンプ 1 台
 塔送入ポンプと同じ
 e) 加熱炉
 i) 蒸気過熱炉 1 基
 巾 1,140 mm × 長さ 2,500 mm × 高さ 1,700 mm
 の箱型熱風循環式の管炉で, 加熱管は 1 B の SUS-27
 製, 伝熱面積は 2.2 m², 入口蒸気圧力は 5~6 kg/cm²,
 出口温度は 350°C, 蒸気流量は 100 kg/hr で N. K. K'
 式 PLP-1 型比例調節式重油バーナーと, 7 HP, 風量
 10 m³/min, 風圧 25 mmAq の熱風循環送風機と, パ
 イプスチルと共用のターボブローアーを備える。
 ii) パイプスチル 1 基
 巾 1,300 mm, 長さ 2,230 mm, 高さ 1,580 mm の
 箱型管炉で, 伝熱管は SUS-27 T 1 B で, 曲管部は
 ステンレス鋳鋼 (SCS-13), 伝熱面積 4 m², N. K. K.
 式 PLP-1 型比例調節重油バーナーつき, ターボブ
 ローアーは蒸気過熱器と共通。
 4) 減圧蒸留
 常圧蒸留塔とパイプスチルを共用し, 常用 100 mm
 Hg の減圧蒸留を行なう。
 a) 減圧塔 1 基
 塔径 330 mm, 主要部材質 SUS-27 で各段 70 mmφ
 キャップ 7 ケ, 段ピッチ 250 mm 20 段の泡鐘塔であ
 る。
 b) 蒸発缶 1 基
 縦置円筒型で容量 1 m³, SUS-27 製

a) 流量計

c) 凝縮器 1 基
 横置多管型, 本体材質 SUS-27, 伝熱管は 3/4 B ×
 1,000 mm × 12 本, SUS-27 TP-A 製
 d) バロメトリックコンデンサー 1 基
 多孔板 6 段, 材質 SS-41
 e) 冷却器 3 基
 二重管型。
 f) シールポット 2 基
 容量 176 ℓ, SUS-27 製
 g) 槽類
 i) アンスラセン油受槽 1 基
 容量 232 ℓ, SUS-27 製
 ii) 重油受槽 1 基
 容量 232 ℓ, SUS-27 製
 iii) 洗滌油受槽 1 基
 容量 160 ℓ, SUS-27 製
 iv) ピッチ受槽 1 基
 容量 1 m³
 v) ピッチベイ 1 基
 1,700 mm × 3,000 mm × 1,000 mm, コンクリート製
 h) 真空トラップ 1 基
 容量 232 ℓ, 蛇管型, 加熱コイル伝熱面積 1.6 m²,
 材質 SS-41
 i) ポンプ類
 i) タールポンプ 1 台
 六王かがの式, 容量 1 m³/hr
 ii) タールポンプ 1 台
 六王製 KOH 熱媒体渦巻ポンプ
 iii) 洗滌油ポンプ 1 台
 ギヤポンプ
 iv) 真空ポンプ 1 台
 徳田 KP-1,500, 常用真空度 100 mmHg abs
 5) 計装関係
 主な自動計器, 記録計および指示計を次に示す。

| 計器 | 用 途 | メーカー, 型式, 方式 | 設 置 場 所 |
|-----|------------------|-------------------------|----------|
| FIS | 蒸気流量指示積算 | | タール予熱器上 |
| " | 脱水塔入 原料タール流量指示積算 | 東京計装 MIC 面積式 0—700 ℓ/hr | " |
| " | 脱水タール 流量指示積算 | " | 脱水タールタンク |
| " | 常圧塔入 脱水タール流量指示積算 | " | タールポンプ上 |
| " | 常圧塔出 タール " | " | " |
| FI | 常圧塔用 過熱蒸気流量指示 | 富士電機 MA 差圧式 0—50 kg/hr | 塔間水ヘッダー |
| " | 減圧塔用 " | 東京計装 直示型 | 減圧塔 |
| " | 減圧塔供給タール流量指示 | " | " |
| " | " 抜出 " | " | " |

b) 液面計

| | 用 途 | メーカー, 型式, 方式 | 制 御 対 象 | 取 付 場 所 |
|-----|-----------------|-------------------|---------------------|---------|
| LC | ボイラー液面制御 | 山武 マクドウネル150 フロート | 給水ポンプ | ボ イ ラ ー |
| LIC | 脱水塔底 " | 桜測器 MP-2 デイスプレーサー | 電磁弁→空気圧止弁 →塔底排出量 | 脱 水 塔 |
| " | 常圧塔底 " | " | | 常 圧 塔 |
| LI | 減圧塔用蒸発缶 液面指示 | 差圧式 | | 減 圧 塔 |

c) 圧力計

PIC 減圧指示調節 真空バランス型圧力発信器—真空度調節計—電磁弁 計器盤 3

d) 温度計

| | 用 途 | メーカー, 型式方式 | 制御対象 | 取付場所 |
|-----|--------------|---|-----------------|--------|
| TIC | 脱水塔頂温度制御 | 富士 TZ II-DJ/H 可動コイル IC 熱電対上限 0~200°C | 電磁弁→水量 | 計器盤—2 |
| " | タール予熱器 " | " " D/L " " 下限 0~400°C | " →飽和蒸気 | " |
| " | 脱水塔パイプスチル " | " " DJ/L " " | バーナーコント ローラー | パイプスチル |
| " | 蒸気スーパーヒーター " | " NZ-ID " " | " | 計器盤—1 |
| " | 常圧塔パイプスチル " | " " " " | " | " |
| TIR | 常圧塔パイプスチル | VDS " " | " | " |
| " | 脱水常圧塔内 | " " " " | " | " —2 |
| " | 減圧塔内 | " " " " | " | " —3 |

1.2 遠心分離機による脱水試験

1) 試験装置と操作系統

低温タール脱水試験装置としてはシャープレス型遠心分離機, 型式 AS-16 V, パウル型式16-18F-43型,

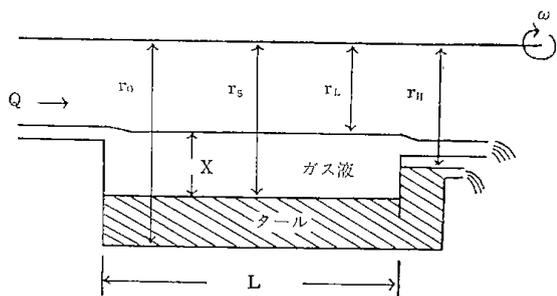


図 1.2-1 遠心分離機の内部寸法

- r_0 : パウル内半径 5.24×10^{-2} [m]
- r_s : パウル中心線より分離境界線までの距離 4.29×10^{-2} [m]
- r_L : パウル中心線よりガス液自由液面までの距離 1.87×10^{-2} [m]
- r_H : ディスチャージスクリュエ番号により可変 $2.38 \times 10^{-2} \sim 1.79 \times 10^{-2}$ [m]
- L: パウル長さ 71.36×10^{-2} [m]
- ω : 角速度
- Q: 処理量

ドラッグ型式4型のものを用いた。遠心分離機の内部寸法を図1.2-1に示す。遠心効果は15,280である。試験装置の系統図を図1.2-2に示す。

タンクに張込まれた試料約 2.5 m³ をスチームコイルで40~45°Cに加温し, 2.5 m³/hr のギャーポンプで連続的に循環させて攪拌を行なった。また, タンク出口から遠心分離機までの間のタール配管をスチーム配管と抱きあわせて加温し, スチーム流量により処理温度を調節した。遠心分離機から吐出されたタール, ガ

表 1.2-1 原料タールの性状

| 水分 | 15~22.3 wt% | エングラ-蒸留試験 | | |
|----------|-----------------------|-----------|-----------|------|
| 比重 | d ₁₅ 1.006 | 初留点 | 95°C | |
| エングラ-度 | 17 (22°C) | ~170 " | 5.0 vol% | |
| ベンゾ-ル不溶分 | 4.0 wt% | 170~230 " | 25.4 | |
| 組 成* | | 230~270 " | 15.1 | |
| | 酸性油 | 29.0 vol% | 270~300 " | 9.1 |
| | 中性油 | 70.6 " | 300~320 " | 8.4 |
| | 塩基性油 | 0.4 " | 320°C 以上 | 37.0 |

* 320°Cまでの留出油について測定した。

(6)

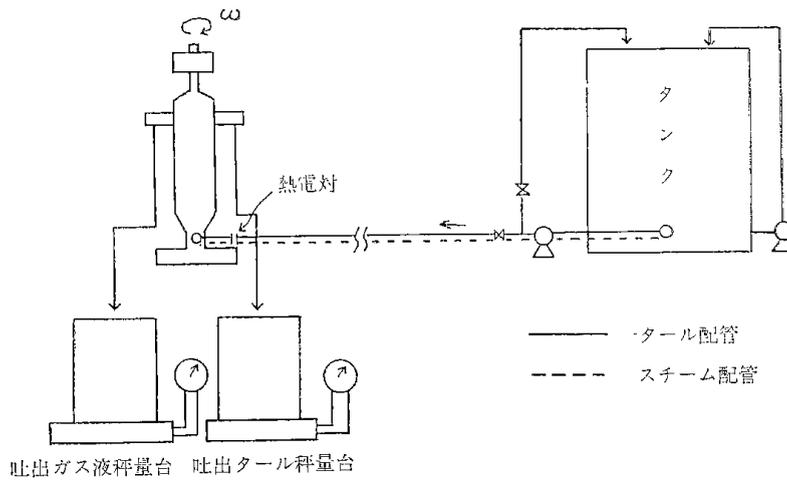


図 1・2-2 試験装置系統図

ス液をそれぞれ台秤で秤量し、その和をもって処理量とした。処理温度はタール配管の管表面温度と遠心分離機内への給液入口温度の測定から求めた。

2) 試験結果

試料として用いたタールの性状を表 1・2-1 に示す。ベンゾール不溶分については、原料タールを、生成後約 2 年間、タンク中に貯槽し、加温などの処理を行なったため、フリーカーボンがガス液側に沈降し、タール生成時よりも減少している。脱水タールおよびガス液の粘度と温度との関係を図 1・2-3 に、密度と温度との関係を図 1・2-4 に示す。また、試料中の水粒子の粒径分布 (顕微鏡写真法により測定) を図 1・2-5 に示す。

タール層とガス液層との分離境界面の位置を示すディスプレイスクリーン番号は予備試験により決定し、30 番を使用した。脱水試験の結果を表 1・2-2 に、処理量と吐出タール中の残留水分との関係を図

1・2-6 に、それぞれ示す。吐出タール中の水分は、処理温度が高くなるにつれて減少する。また、処理量が減少するにつれて試料タールの遠心分離機内の滞留時間が長くなり、吐出タールの水分も減少する傾向を

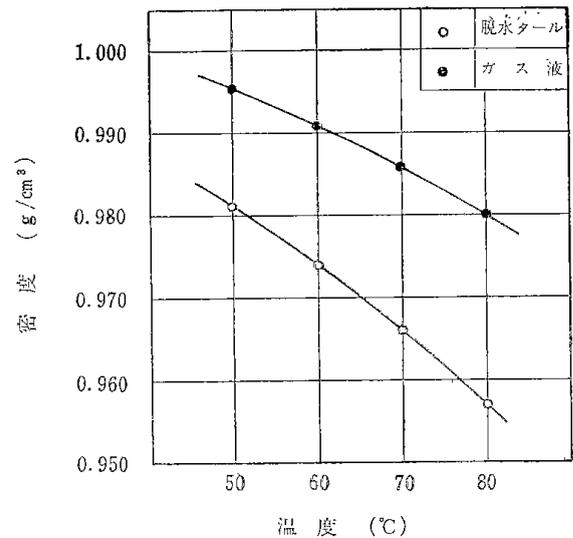


図 1・2-4 密度と温度との関係

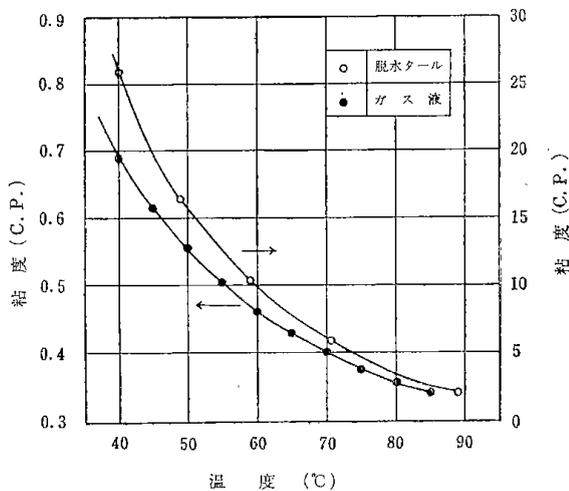


図 1・2-3 粘度と温度との関係

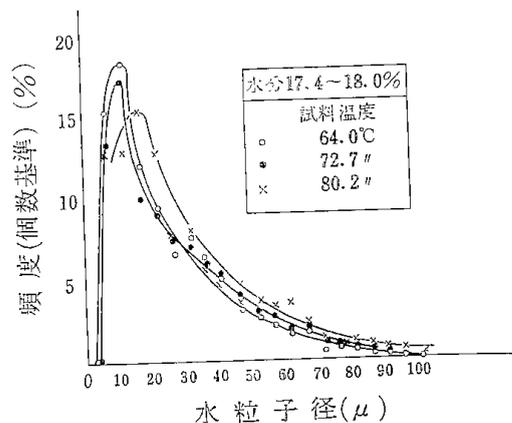


図 1・2-5 試料中の水粒子の粒径分布 (常温)

表 1・2-2 脱水試験結果
(ディスチャージスクリー-30番を使用)

| 処 理 量 kg/hr | タール水分 % | | 処理温度 °C |
|----------------|---------|-------|------------|
| | 脱 水 前 | 脱 水 後 | |
| 22.6 | 15.0 | 0.4 | 61.3 |
| 91.2 | 17.4 | 0.5 | 64 |
| 135.0 | 18.0 | 0.4 | 80.2 |
| 162.2 | 17.9 | 0.6 | 66 |
| 234.2 | 22.3 | 0.6 | 75 |
| 260.4 | 20.9 | 0.6 | 82 |
| 306.6 | 17.3 | 0.9 | 67.2 |
| 362.4 | 19.8 | 0.9 | 72.7 |
| 421.8 | 19.4 | 1.0 | 79 |
| 489.0 | 16.6 | 1.2 | 80.5 |
| 498.6 | 18.0 | 1.2 | 80.2 |

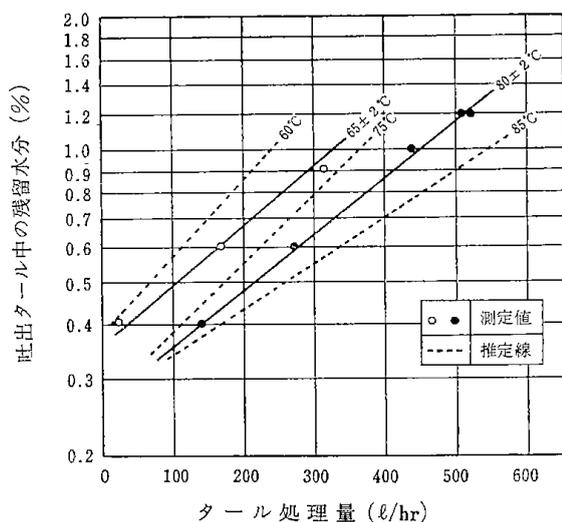


図 1・2-6 吐出タール中の残留水分と処理量との関係

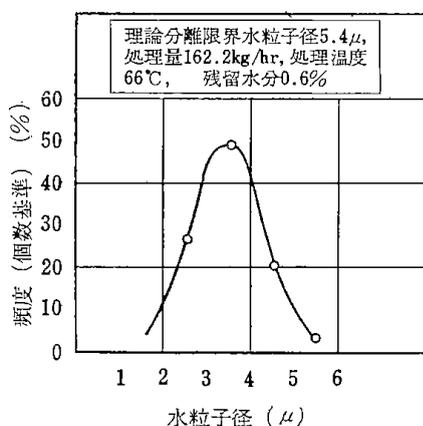


図 1・2-7 吐出タール中の水粒子径

示すが、処理量を操作上可能な最低限度まで低下させても、その水分は0.4%であった。吐出タール中の水粒子径の一例を図1・2-7に示す。

3) 考 察

遠心分離機内では、エマルジョンを形成している粒子のうち、比較的大きな粒子は直ちに分離され、ガス液とタールの2層が形成されるが、ガス液の微粒子はタール層内を、タールの微粒子はガス液層内を沈降分離してゆくと考えられる。図1・2-1に示したように、タールとガス液の境界面の位置が沈降距離を決めるので、ディスチャージスクリー番号の選定は分離精度に重大な影響をおよぼすわけであるが、予備試験では29番を使用すればガス液の分離が悪く、また、31番を使用すればガス液側にタールが吐出された。

さて、遠心分離機内のタール層において、水粒子が分離境界面まで沈降する際の処理量は次式で表わせる¹⁾。

$$Q_L = \frac{\pi L \omega^2 (\rho_P - \rho_L) d_P^2 (r_S^2 - r_L^2)}{18 \mu_L \ln \left(\frac{r_S}{r_L} \right)} \dots \dots \dots (1\cdot2-1)$$

吐出タール中に残留する水粒子の分離限界粒子径と処理量および処理温度との関係について、測定値と式(1・2-1)からの計算値とを図1・2-8に示した。処

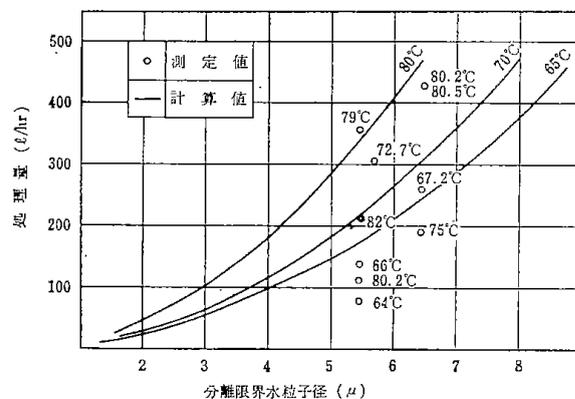


図 1・2-8 分離限界水粒子径と処理量、温度との関係

理量が約250 l/hrより大きいところでは、分離し得る水粒子の限界粒径の測定値と計算値はほぼ等しいが、処理量がこの値より小さいところでは測定値の方が大きく、予想されるほど分離が良くない。これは処理量が少なくなるほど供給液の遠心分離機内における滞留時間が長くなり、そのため、温度が低下し、分離が悪くなったものと考えられる。また、図1・2-5から、試料中の10μ以下の水粒子は0.3%以下の試料水分に相当することが知られる。従って、實際上、この水分を分離することは困難であると推定される。

図1・2—3, 図1・2—4 から $(\mu_L/\rho_P - \rho_L) \propto t^{-3.26}$ と近似できるから, 式(1・2—1) とから次の関係が求まる。

$$\frac{Q_L'}{Q_L} = \left(\frac{t'}{t}\right)^{3.26} \cdot \left(\frac{d_P'}{d_P}\right)^2 \dots\dots\dots (1.2-2)$$

今, $Q_L' \approx Q$ と近似し, また, 吐出タール中の残留水分が1%以下の範囲内で, $d_P' = d_P$, すなわち分離限界水粒子径が同じであると仮定して, 処理量と処理温度との関係を, 測定値を基準として, 式(1・2—2) から推定すれば, 図1・2—6に点線で示したようになる。処理温度を高くしても, 吐出タール中の残留水分を1%以下に減少させるためには, 処理量は500~550 ℓ /hr 程度が限度であると考えられる。

使用記号

d_P, d_P' ; タール中の水粒子径 [m], L ; 遠心分離機の有効長さ [m], $Q; Q_L + Q_H$, 処理量 [m^3 /sec], Q_L, Q_L' ; タール層基準の処理量 [m^3 /sec], Q_H ; ガス液層基準の処理量 [m^3 /sec], r_0 ; パウル半径 [m], r_L ; パウル中心線より軽液(タール層)自由液面までの距離 [m], r_S ; パウル中心線より分離線までの距離 [m], t, t' ; 温度 [$^{\circ}C$], μ_L ; 脱水タールの粘度 [$kg/m \cdot sec$], ρ_P, ρ_L ; それぞれ, ガス液と脱水タールの密度 [kg/m^3], ω ; 角速度 [1/sec]

参 考 文 献

- 1) 大山義年; 新化学工学講座V—3, 遠心分離(昭和35年), 日刊工業新聞社。

1.3 脱水蒸留塔による脱水試験

1) 操作系統

原料を屋外タールタンクからギャーポンプで屋内原料タンクに輸送し, スチームコイルで40~60 $^{\circ}C$ に加熱した。次にタンク下層から, ギャーポンプで脱水塔の塔頂から1または3段目に原料を供給する。この間, 原料はギャーポンプを出て, タール予熱器を経て流量指示積算計を通して塔に入る。塔底からポンプでタールを抜き出し, パイプスチルを経て加熱し, 循環させる。塔底油量は液面指示制御計で指示され, 一定のレベルを越えると電磁バルブの開閉により脱水タールタンクに送られる。塔底出口と脱水タールタンクの間には流量指示積算計が取付けられている。塔の最上節は分縮器で, 塔頂出口温度は分縮器の冷却水量で制御した。塔底への循環タールの温度はパイプスチルの加熱重油量で制御した。デカンターから塔上段に軽油を還流させると同時に, 留出液を一定時間ごとに抜き出した。分析用試料は屋内原料タンクと脱水塔底から採取

した。

2) 試験結果

a) 原料タールの性状

生成時のタールは油中水型のエマルジョンを形成し, 常温静置によってもタールとガス液の境界が全く不明確であったり, あるいは原炭ならびに生成条件の相違によりガス液中にタールが塊状になって分散, 浮遊する状態も観察された。これら生成時のタール水分は30.8~55.4%, 平均44%程度であった。これらのタール20種類について, 70~85 $^{\circ}C$ に4~6時間, 静置加熱脱水した結果では, 約5割のタールについてはタール水分が数パーセント, 約3割のタールは10%, 残り2割については殆んど脱水されず, 水分が38%程度であった。また比較的脱水の容易なタールにつき, 圧力4.5 kg/cm^2 , 温度130 $^{\circ}C$, 加圧加熱時間46分で加圧脱水した結果では, 水分が約2~3%となった。

脱水試験に供したタールは生成後1~2年を経過し, この間, 屋外タンクに貯槽し, 冬期間にはタンク下層のガス液が凍結した。このタールを試験に供する前にスチームコイルで加熱して脱水し, さらに屋内原料タンクに輸送後も加熱脱水した結果, 水分は2~6%に低下した。

b) 結 果

原料タールの性状は1・2項と同様である。原料タールの水分が一定のときの結果を表1・3—1に示す。

表 1・3—1 脱水試験結果

| 項 目 | 原料供給量 ℓ /hr | |
|-------------------------|------------------|-----------|
| | 215 | 153 |
| 供給段 (上部より) | 1 | 1 |
| 原料タール水分 % | 3.0 | 2.0 |
| 脱水タール水分 % | 0.2 | 0.02~0.07 |
| タール予熱器出口温度 $^{\circ}C$ | 82 | 89 |
| 塔 頂 温 度 $^{\circ}C$ | 86 | 84 |
| 塔 底 温 度 $^{\circ}C$ | 119 | 141 |
| 管 炉 出 口 温 度 $^{\circ}C$ | 196 | 200 |

設計能力以上の処理量でも良好な脱水能力を示すのは原料タールの水分が少ないためと思われる。

3) 運転上の問題点

a) 脱水塔底のレベル計

塔底の液面指示制御計としてフロート式のものを使用した。突沸により設定条件がくずれ, さらに急激な衝撃により計器が故障して常用に耐え得なかったので, 手動により操作した。

b) 流 量 計

原料タールの配管をスチーム配管と抱きあわせて加熱し、さらにスチームによる予熱器を通したのち、流量指示積算計に通したところ、軽油分の部分蒸発が生じ、この面積式流量計の指示が不安定となって常用できなかつた。そのためタール予熱器による加熱を中止し、塔供給タールの温度を100°C以下に下げて運転した。

また、塔底出口タールの流量計も同一形式のものであるが、同様に管内タールの部分蒸発により流量計の指示の変動がはげしく、常用できなかつたので、流量計の前に容積約200ℓのガス抜きタンクを設けて変動の除去に努め、また塔頂から軽油分を十分抜き出して運転したが、ついに常用するに至らなかつた。

1.4 常圧蒸留試験

常圧蒸留試験の主たる目的は、種々の蒸留条件を設定し、得られる留分の収量および性状変化を追跡することであった。さらに、酸性油およびピッチの有効利用という観点から、前者についてはb. p. ~195°Cのクレゾール留分およびb. p. 200~235°Cのキシレノール留分を効率良く得ること、後者については減圧蒸留塔での処理も考慮して、初留点290°C以上の塔底油を得ることも当初からの目的であった。

しかし、コスト計算の基礎となる熱収支については十分なデータを得ることができなかつたので、代表的な例についての計算結果を示すに止めた。

運転に際して、最初に水蒸留試験を行ない、引き続いてタールの蒸留試験に移った。この時、水蒸留試験の際に見出せなかつたパイプスチルのピンホールを発見し、一旦運転を中止した。

改修後、脱水タール供給量60~100ℓ/hrで運転を再開したが、軽油量が当初の予想(1~2%)より大巾に多く(9~10%)含まれていたため、塔底油の初留点を290°C以上に保つことは著るしく困難であった。それゆえ、脱水塔および常圧蒸留塔を用いて、脱水タール中の軽油分を抜き取り、当初の設計条件に合致する原料タールを調整して、以後の試験を実施した。

1) 操作系統

脱水塔を経たタールは、一旦、脱水タールタンクに貯えられ、スチームコイルにより所定の温度に加熱されて、タールポンプにより常圧蒸留塔に供給される。原料供給段は塔頂より4段、6段および8段目の3カ所にあり、原料組成や蒸留条件によってそのいずれかの段より供給することができる。

塔頂部より留出した軽油(~180°C)と水はデカンターに留め、スプリッターにより軽油の一部を還流させ、残りは軽油として取りだし、水は常に別の系路から水タンクに取り出す。

中油(180~250°C)は5段、7段および9段目のいずれかの段より抜きだし、洗滌油(250~300°C)は13段、15段および17段目のいずれかより抜き出すことができる。

抜きだし量の調節は各段のバルブの開閉の程度によって行なうことができる。

塔底油は、塔底部温度検出器と連動された電磁開閉弁によって一部が抜きだされ、残りはパイプスチルの間を循環してリボイラーの働きをする。さらに、塔底部には過熱蒸気も吹き込まれる。

軽油、中油および洗滌油はそれぞれのタンクに貯えられ、実験終了後、重量を測定しなければならないが、塔底油は流量指示積算計を経て、スチームコイルを備えた中間槽に貯えられて減圧塔の原料油となる。

2) 試験結果

粗タールは、奔別、太平洋、羽幌の各中小塊炭を外熱式堅型炉により600~1,000°Cの炉壁温度で乾留¹⁾して得たタールを、一旦屋外タールタンクに集め、スチームコイルにて加熱しつつ循環ポンプにて混合したもので、表1.4-1に4基のタールタンク別の脱水タールの性状およびエングレー蒸留試験結果を示した。それらの間にはほとんど差は認められなかつた。

表1.4-2に運転条件と物質収支を示す。

表1.4-3には熱収支の計算結果を示す。

a) 運転条件と留出油量との関係

i) 還流比

還流比を変えた場合、留出油量および性状に与える影響を、原料供給速度および塔底油抜き取り速度を一定

表 1.4-1 試料性状

| タンクNo. | 水分 (%) | 比重 (d_4^{15}) | 初留温度 (°C) | 10% 留出温度 | 30% 留出温度 | 50% 留出温度 |
|--------|--------|-------------------|-----------|----------|----------|----------|
| 1 | 0.3 | 1.007 | 211 | 243 | 284 | 325 |
| 2 | 0.2 | 1.007 | 211 | 238 | 276 | 314 |
| 3 | 0.3 | 1.012 | 218 | 245 | 283 | 322 |
| 4 | 0.2 | 1.009 | 218 | 243 | 280 | 322 |

表 1・4-2 運転条件と物質収支

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| 塔 頂 温 度 °C | 161 | 164 | 100 | 97 | 133 | 126 | 100 | 120 | 128 | 125 | 129 |
| 5 段 目 温 度 °C | 191 | 199 | 158 | 181 | 154 | 135 | 111 | 137 | 142 | 149 | 154 |
| 9 段 目 温 度 °C | 216 | 223 | 221 | 217 | 181 | 164 | 155 | 172 | 168 | 180 | 181 |
| 13 段 目 温 度 °C | 225 | 237 | 241 | 238 | 199 | 193 | 191 | 202 | 185 | 191 | 191 |
| 17 段 目 温 度 °C | 231 | 247 | 257 | 253 | 205 | 206 | 210 | 216 | 192 | 200 | 198 |
| 塔 底 温 度 °C | 292 | 305 | 320 | 315 | 235 | 226 | 230 | 256 | 223 | 233 | 236 |
| 還 流 液 温 度 °C | 19 | 25 | 21 | 24 | 19 | 21 | 18 | 20 | 21 | 18 | 20 |
| 供 給 温 度 °C | 77 | 82 | 64 | 66 | 67 | 66 | 62 | 61 | 69 | 74 | 88 |
| 塔 底 入 口 温 度 °C | 286 | 304 | 303 | 331 | 293 | 296 | 302 | 231 | 282 | 288 | 313 |
| 塔 底 出 口 温 度 °C | 244 | 276 | 280 | 308 | 199 | 198 | 197 | 249 | 188 | 195 | 201 |
| 常圧パイプステル入口温度 °C | 213 | 255 | 268 | 287 | 206 | 201 | 200 | 226 | 196 | 200 | 209 |
| スーパーヒーター入口温度 °C | — | — | — | — | 167 | 168 | 167 | 170 | 168 | 168 | 167 |
| スーパーヒーター出口温度 °C | — | — | — | — | 391 | 378 | 389 | 400以上 | 381 | 375 | 385 |
| 過熱蒸気入口温度 °C | — | — | — | — | 281 | 281 | 276 | 264 | 271 | 263 | 282 |
| 過熱蒸気圧力 kg/cm ² g | — | — | — | — | 5.6 | 6.1 | 6.0 | 6.4 | 6.1 | 6.2 | 6.2 |
| 過熱蒸気流量 kg/h | — | — | — | — | 41.1 | 46.3 | 37.3 | 24.5 | 42.5 | 42.8 | 38.0 |
| 還 流 比 R/D sec/sec | 1/1 | 5/5 | 30/3 | 30/3 | 7/7 | 7/7 | 7/7 | 約 1/1 | 5/5 | 5/5 | 5/5 |
| 供 給 段 | 4 | 4 | 4 | 4 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 4 | 4 |
| 供 給 量 kg/hr | 48.3 | 31.4 | 29.2 | 34.1 | 38.4 | 82.3 | 50.4 | 79.9 | 44.3 | 40.3 | 62.4 |
| 軽 油 量 kg/hr | 4.2 | 4.6 | 0.0 | 0.1 | 8.3 | 4.8 | 2.5 | 3.8 | 9.4 | 4.3 | 9.7 |
| 軽 油 水 量 kg/hr | 3.8 | 2.2 | 0.3 | 1.0 | 38.7 | 46.9 | 34.2 | 17.7 | 44.4 | 36.9 | 37.5 |
| 中 油 抜 取 段 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | — | 5 | 5 |
| 中 油 量 kg/hr | 0.3 | 0.2 | 2.4 | 2.2 | 1.6 | 3.1 | 1.3 | 3.1 | — | 2.7 | 0.9 |
| 中 油 水 量 kg/hr | — | — | 0.8 | — | 2.3 | 6.4 | 5.4 | 4.0 | — | 5.6 | 1.3 |
| 洗 滌 油 抜 取 段 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 15 | 13 |
| 洗 滌 油 量 kg/hr | 0.0 | 2.2 | 5.9 | 5.8 | 2.0 | 10.1 | 7.2 | 12.9 | 0.1 | 6.3 | 5.1 |
| 洗 滌 油 水 量 kg/hr | — | — | — | — | 1.4 | 1.7 | 5.0 | 3.5 | — | 5.7 | 2.3 |
| 塔 底 油 抜 出 量 kg/hr | 43.8 | 24.2 | 30.8 | 25.9 | 26.4 | 64.3 | 39.2 | 60.1 | 34.8 | 26.9 | 46.7 |

表 1・4-3 熱 収 支

| (入 熱) | (Btu/hr) | (%) |
|----------|----------|-------|
| フ ィ ード | 15,944 | 10.1 |
| 加 熱 蒸 気 | 132,728 | 84.0 |
| 還 流 液 | 587 | 0.4 |
| P.S からの熱 | 8,696 | 5.5 |
| 合 計 | 157,955 | 100.0 |
| (出 熱) | (Btu/hr) | (%) |
| 軽 油 | 10,172 | 6.4 |
| 洗 滌 油 | 7,247 | 4.6 |
| 塔 底 油 | 24,449 | 15.5 |
| 軽 油 水 | 94,327 | 59.7 |
| 洗 滌 油 水 | 17,572 | 11.1 |
| 熱 損 失 | 4,186 | 2.7 |
| 合 計 | 157,953 | 100.0 |

にし、還流比 (R/D) 1 および 10 の場合について検討した。表 1・4-4 に留出油量の変化、表 1・4-5 に留出油の性状を示す。なお、この実験には過熱蒸気は共存しなかった。

これらの表からわかるように、軽油および中油については還流比の変化により留出速度および性状に著るしい変化がみられるが、洗滌油になるとその変化は小さくなっている。

ii) 留 出 油 量

図 1・4-1 に留出油量と原料供給速度との関係を示

表 1・4-4 還流比と留出油との関係

| 還流比 (R/D) | 供給量 (kg/hr) | 供給温度 (°C) | 軽油 (%) | 中油 (%) | 洗滌油 (%) | 塔底油 (%) |
|-----------|-------------|-----------|--------|--------|---------|---------|
| 1 | 35.4 | 82 | 14.9 | 0.7 | 7.3 | 77.1 |
| 10 | 38.6 | 64 | 0.8 | 6.2 | 15.4 | 78.0 |

表 1・4-5 還流比と留出油性状

| 還流比 | 軽油 | | 中油 | | 洗滌油 | | 塔底油 | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 |
| 比重 (d_4^{15}) | 0.951 | 0.935 | 0.962 | 0.961 | 0.966 | 0.963 | 1.028 | 1.026 |
| I.B.P. (°C) | 178 | 136 | 191 | 145 | 210 | 202 | 268 | 265 |
| 10 % (°C) | 194 | 185 | 202 | 186 | 219 | 220 | 291 | 297 |
| 30 % (°C) | 200 | 194 | 206 | 193 | 223 | 224 | 319 | 328 |
| 50 % (°C) | 203 | 200 | 210 | 199 | 227 | 228 | — | — |
| 70 % (°C) | 208 | 207 | 216 | 206 | 232 | 235 | — | — |
| 90 % (°C) | 219 | 219 | 230 | 223 | 246 | 247 | — | — |
| E.P. (°C) | 235 | 259 | 262 | 290 | 280 | 308 | — | — |

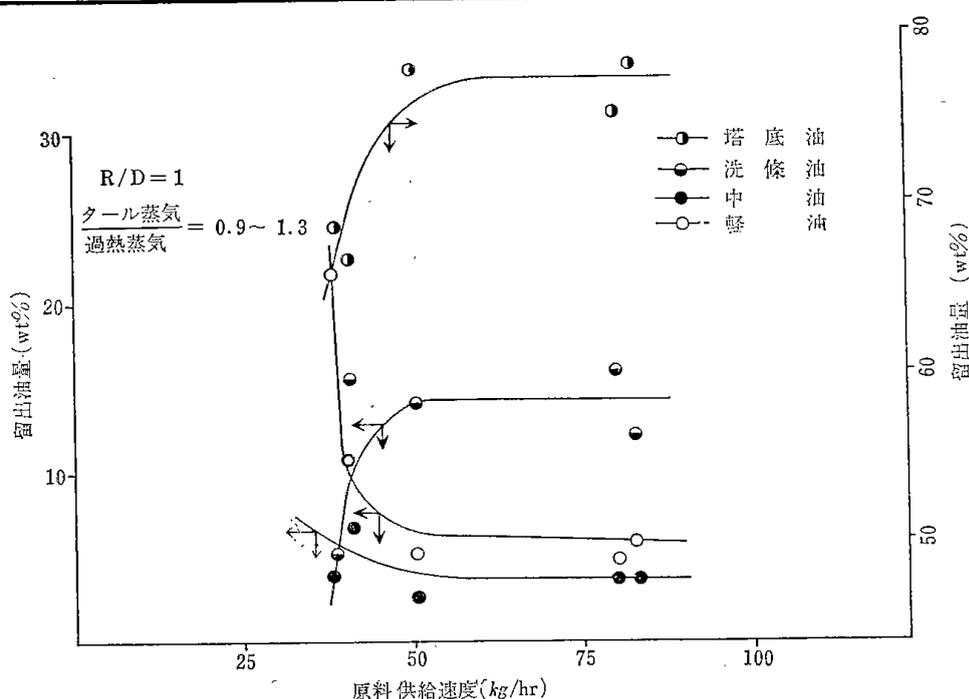


図 1・4-1 留出油量と原料供給速度

す。この図から、塔底油の抜き取り速度を一定に保つならば原料供給速度に変化があってもほぼ同じ割合で側流抜き取りができることが知られる。しかし、供給速度 35 kg/hr のプロットにみられるように、塔底油抜き取り速度を変えると、側流抜き取り速度も変わることがわかる。この場合は軽油と中油が増加し、洗滌油は塔底油と同様に減少している。なお、側流抜き取りはバルブの開閉の度合いで決めていたため、供給速度の低い場合には微調節はできなかった。

b) 運転条件と留出油の性状

表 1・4-6 に運転条件と各留分の性状を示した。各留出油の性状はエングレー蒸留曲線の勾配で表わす。すなわち、エングレー蒸留曲線の 70% 留出温度より 10% 留出温度を差し引き、これを 60% で除した商 ($\Delta b.p./\%$) を用いて勾配を表わした。図 1・4-2 にその結果

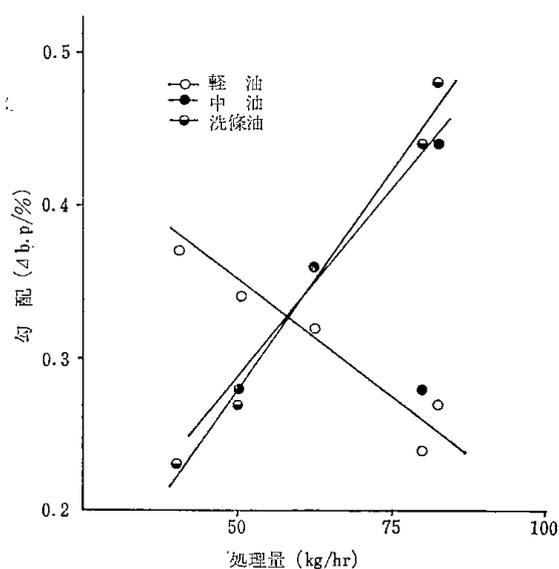


図 1・4-2 留出油の性状

表 1・4-6 各留分のエングラ-蒸留

| 実 験 番 号 | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------------------|----------------|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 原 料 タ ー ル | 水 分 % | | | 0.2 | — | 0.3 | 0.2 | — | — | — | — | 0.3 | 0.2 | — |
| | 比 重 d_4^{15} | | | 1.009 | — | 1.007 | 1.007 | — | — | — | — | 1.012 | 1.009 | — |
| | 初 留 点 °C | | | 210 | — | 211.5 | 211 | — | — | — | — | 218 | 217.5 | — |
| | 10 % °C | | | 241.5 | — | 243 | 238 | — | — | — | — | 245 | 243 | — |
| | 30 % °C | | | 281 | — | 284 | 276 | — | — | — | — | 283 | 280 | — |
| | 50 % °C | | | 321.5 | — | 325.5 | 314 | — | — | — | — | 322 | 322 | — |
| 70 % °C | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 軽 油 | 水 分 % | | | — | 3.0 | 1.3 | 1.0 | 1.5 | 1.9 | 1.1 | 1.6 | 1.3 | 1.3 | 1.6 |
| | 比 重 d_4^{15} | | | — | 0.951 | 0.935 | 0.914 | 0.947 | 0.936 | 0.917 | 0.942 | 0.942 | 0.951 | 0.928 |
| | 初 留 点 °C | | | — | 178 | 136 | 96 | 198 | 180 | 171 | 187 | 200 | 192 | 198 |
| | 10 % °C | | | — | 194 | 185 | 151 | 207 | 195 | 189 | 201 | 210 | 210 | 202 |
| | 30 % °C | | | — | 200 | 194 | 178 | 214 | 200 | 197 | 206 | 216 | 216 | 208 |
| | 50 % °C | | | — | 203.5 | 200 | 195 | 222 | 203.5 | 202 | 210 | 223 | 223 | 213.5 |
| | 70 % °C | | | — | 208.5 | 207 | 210.5 | 230.5 | 211 | 209.5 | 215.5 | 230 | 232 | 221 |
| | 90 % °C | | | — | 219.5 | 219 | 215.5 | 247.5 | 225 | 229 | 227 | 244 | 248 | 240 |
| 終 点 °C | | | — | 235 | 259 | 241 | 267 | 252 | 271 | 262 | 265 | 271 | 280 | |
| 中 油 | 水 分 % | | | — | 1.8 | 2.9 | 3.1 | 1.5 | 1.4 | 1.8 | 2.3 | — | 1.3 | 1.3 |
| | 比 重 d_4^{15} | | | — | 0.962 | 0.961 | 0.959 | 0.954 | 0.948 | 0.939 | 0.952 | — | 0.952 | 0.947 |
| | 初 留 点 °C | | | — | 191 | 145 | 147 | 214 | 205 | 174 | 197 | — | 207.5 | 190 |
| | 10 % °C | | | — | 202.5 | 186 | 184 | 224 | 213 | 199 | 205.5 | — | 221 | 214 |
| | 30 % °C | | | — | 206 | 193.5 | 193 | 232 | 222 | 203.5 | 213.5 | — | 228.5 | 222 |
| | 50 % °C | | | — | 210 | 199.5 | 200 | 239 | 228.5 | 208 | 217 | — | 234.5 | 227 |
| | 70 % °C | | | — | 216 | 206 | 204 | 247 | 239.5 | 215.5 | 222 | — | 244.5 | 235.5 |
| | 90 % °C | | | — | 230 | 223 | 217 | 260 | 255 | 232 | 237 | — | 261.5 | 256 |
| 終 点 °C | | | — | 262 | 290 | 274 | 280 | 280 | 270 | 262 | — | 296 | 280 | |
| 洗 滌 油 | 水 分 % | | | — | 0.9 | 1.5 | 1.4 | 1.1 | 1.0 | 1.7 | 1.4 | — | 0.8 | 1.1 |
| | 比 重 d_4^{15} | | | — | 0.966 | 0.963 | 0.962 | 0.968 | 0.971 | 0.959 | 0.967 | — | 0.971 | 0.964 |
| | 初 留 点 °C | | | — | 210.5 | 202 | 204 | 238 | 223 | 205 | 219 | — | 253 | 241 |
| | 10 % °C | | | — | 219 | 220 | 216 | 250 | 241.5 | 218 | 228 | — | 258 | 246 |
| | 30 % °C | | | — | 223 | 224 | 224 | 255.5 | 250.5 | 223 | 236 | — | 262.5 | 249 |
| | 50 % °C | | | — | 227 | 228.5 | 233.5 | 262 | 257.5 | 227 | 243.5 | — | 265.5 | 251.5 |
| | 70 % °C | | | — | 232.5 | 235 | 241 | 268 | 270 | 234 | 254.5 | — | 271.5 | 258 |
| | 90 % °C | | | — | 246 | 247 | 262 | 282 | 301 | 255 | 285 | — | 285 | 272 |
| 終 点 °C | | | — | 280.5 | 308 | 304 | 320 | 336 | 315 | 335 | — | 327 | 325 | |
| 塔 底 油 | 水 分 % | | | — | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| | 比 重 d_4^{15} | | | — | 1.028 | 1.026 | 1.028 | 1.029 | 1.029 | 1.029 | 1.029 | 1.019 | 1.019 | 1.019 |
| | 初 留 点 °C | | | — | 268.5 | 265.5 | 274 | 299 | 278 | 267.5 | 278.5 | 273 | 302 | 248 |
| | 10 % °C | | | — | 291.5 | 297 | 293 | 317 | 290.5 | 290 | 300.5 | 292 | 317 | 278.5 |
| | 30 % °C | | | — | 319.5 | 328 | 325.5 | — | 320.5 | 318 | 329.5 | 317 | — | 298 |
| 50 % °C | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 321 | |

を示す。中油および洗滌油の場合には、供給速度の増加につれて留出油の性状は低下している。この傾向は中油より洗滌油に幾分強く現われている。しかし、軽油の場合には供給速度が大きいほど性状は良くなると

いう逆の結果になっているが、この理由を説明することはできなかった。

また、図 1・4-3 にはエングラ-蒸留曲線より求めた 30% 留出時の留出温度と原料供給速度との関係を示

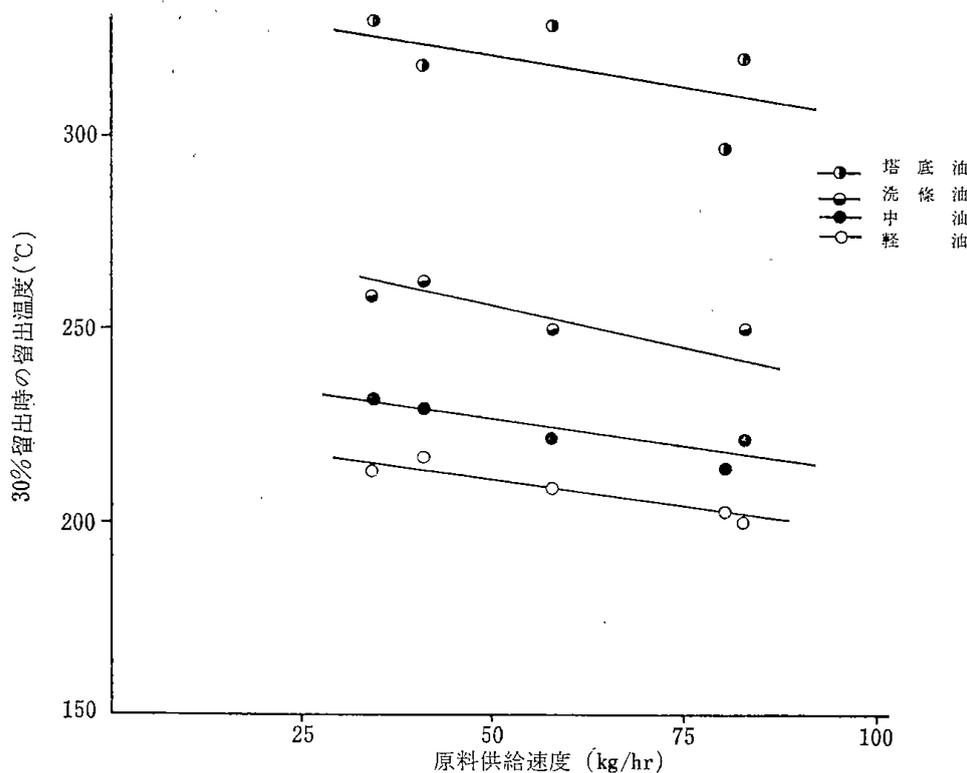


図 1・4—3 30%留出温度と原料供給速度

す。この図からは、各直線の勾配はほとんど変わらず、原料供給速度の影響を明確に受けているところはみられないが、供給速度が大きくなるにつれてすべての留分に低沸点留分が多くなって行くことがわかる。

3) 考 察

以上の実験結果より、所期の目的を満足させるような条件は表 1・4—2 の No. 8 と No. 10 であることを知った。この条件で運転して得られた留分のエングレー蒸留試験結果をそれぞれ、図 1・4—4 および図 1・4—5 に示す。No. 8 の場合は軽油と中油の分離が悪く、クレゾール留分とキシレノール留分の区別ができない。さらに、塔底油の初留点も 280°C で、目標からかなりかけ離れている。しかし、No. 10 の場合はほぼ目的を達していることがわかる。

以上のことから、本装置では還流比 (R/D) が 1、タール蒸気量/過熱蒸気量が 0.9~1.3 の条件のとき、原料供給速度が 60~80 kg/hr (1.4~1.9 t/day) であれば、ほぼ所期の目的を達成しうることがわかった。

4) 運転上の諸問題

a) パイプスチルの管内閉塞

パイプスチルの閉塞は最も注意しなければならない。今回の実験中に閉塞することはなかったが、停電によってタールポンプが停止した場合にはその恐れは十分にあったため、停電時にはスチームによりパイプ

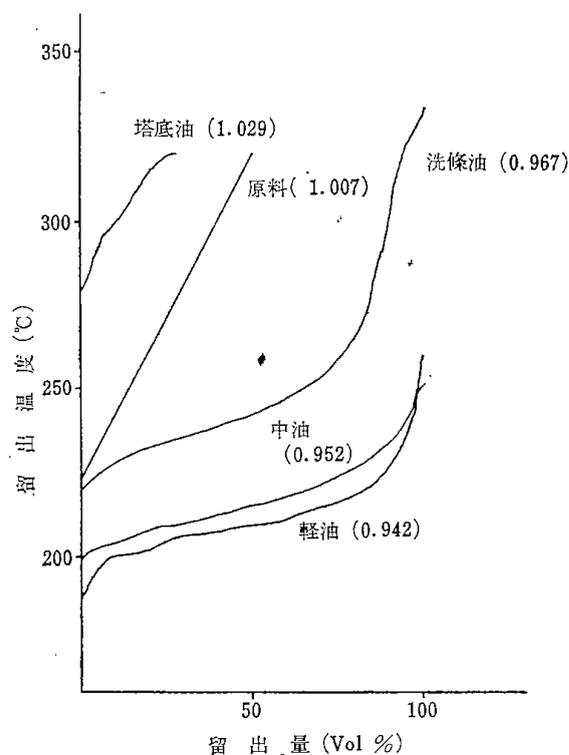


図 1・4—4 No. 8 のエングレー蒸留曲線 () 内は比重 (d_4^{15}) を示す。

スチル内のタールを置換する方法をとった。実験中に数回の停電があったが、上記の方法でパイプスチルの

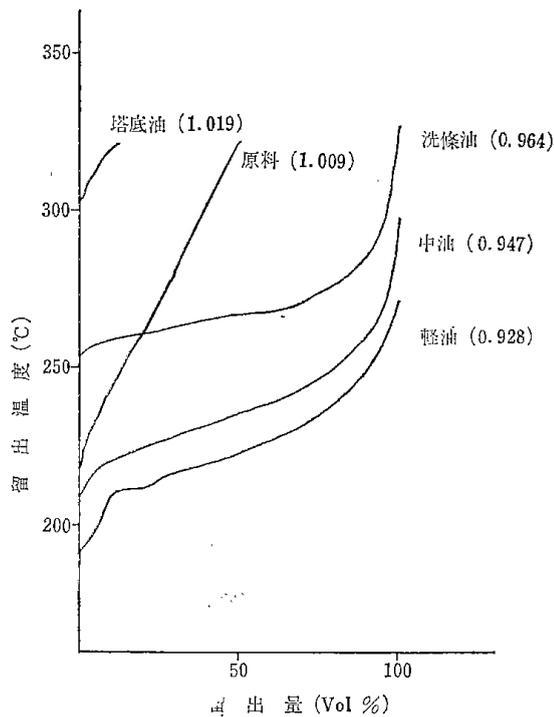


図 1・4-5 No. 10 のエングレー蒸留曲線
() 内は比重 (d_4^{15}) を示す。

閉塞をまぬがれることができた。

b) 始動時と停止時の処置

本装置は実験装置であるため、常時、運転—停止を繰り返したが、運転を停止する場合は必ず、タールを水で置換しておくことが必要である。運転を再開する場合も最初は水蒸留から始め、次いで軽油を供給して塔内の水を放出後、タールを供給しなければならない。しかし、北海道のような寒冷地では、置換した水をそのままにしておく冬期間には凍結して配管が破損するため、冬期にかかる場合には水は完全に排出しなければならない。

c) 流量計

流量計のトラブルは非常に多かった。たとえば、塔底油出口の流量指示積算計は流体が高温であり、高粘度であるため、ほとんど正確な指示は得られなかった。また、塔入口の流量指示積算計は供給温度を上げると原料中の低沸点留分の気化が起り、気泡がフロートを押し上げることになり、指示が不安定になった。この場合は、流量計の前に緩衝箱を設けて解決することができたが、本実験中は流量計によることなく、重量測定の方法を採用した。

d) レベル計

レベル計はパイプスチルの閉塞とも関連を持っており重要な部分であるが、含水量の多いタールの場合は突沸のたびに目盛が振り切れることがあり、ほとんど

使用に耐えなかったため、ガラス製側管によって塔底のレベルを知った。

e) タールポンプ

塔底ポンプは流体が高温、高粘度であるためシャフトの部分よりタールの漏れることがあった。パッキンを取り変えても長時間の使用には耐えなかった。また、冬期間に運転を再開しようとする場合には、休止中にも保温して、タールを溶融させることが必要であった。

f) その他

連続蒸留装置としては最も小規模な装置であるため、流量計の場合に代表されるように、適当な仕様を持つ計測装置を備えることが非常に困難であった。また、実験に際しても塔内温度分布の例のように、非常に応答速度の速い部分とそうでない部分が混在しているため、運転は非常に困難であった。

1.5 減圧蒸留試験

本試験は、常圧蒸留試験によって得られた軟ピッチからできるだけ軟化点の高いピッチを得ることを目標として行なった。

常圧蒸留用のパイプスチルと循環ポンプを使用して減圧蒸留装置の試運転を行なった。この結果、真空度 330 mmHg、減圧蒸発缶内温度 230°C 以上の条件では、循環ポンプからの空気の吸込みおよびパイプスチル内での気化現象が起きて運転ができなかった。それで、減圧蒸留用の循環ポンプを設置して、減圧蒸留試験を行なった。なお、運転は 1 班 4 名からなる 3 班の交代制により昼夜連続で行なった。

1) 操作系統 (図 1.1-1 参照)

試料タールの軟ピッチは、あらかじめスチームコイルにより加温されたタンクから、計量槽を経て、ポンプにより減圧蒸発缶に供給される。

減圧蒸発缶内のピッチは、循環ポンプにより減圧蒸発缶とパイプスチルとの間を循環し、パイプスチルで加熱される。軟ピッチ中の油分は減圧蒸発缶に吹込まれた過熱蒸気で追出され、減圧蒸留塔に供給されて精留され、軽質油および中質油はそれぞれ塔頂および側流管から留出し、重質油は塔底より蒸発缶にもどる。塔頂油は約 15 m 下に設置されたシールポットで減圧を切り、取出される。サイドカット留分はコンデンサーで冷却され、減圧タンクに貯められる。

系全体の減圧は、バロメトリックコンデンサーと真空ポンプにより保持され、真空タンクに設置された圧力調節弁で設定値 100 mmHg に制御される。

2) 試験結果

試験料とした軟ピッチは、常圧蒸留試験によって得られた塔底油で、種々な運転条件下で得られたものを一

つのタンクに入れて混合したものである。試験料の性状を表5・1—1に示す。

表 1・5—1 試験料の性状

| 試験料名 | 比重 20°C/4°C | 水分 wt% | *ベンゾール 不溶分 wt% | 分 留 試 験 °C | | | | | | |
|------|----------------|-----------|----------------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | 0% | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% |
| 軟ピッチ | 1.028 | 0.2 | 1.76 | 252 | 286 | 302 | 318 | 333 | 347 | 360 |

* 迅速法；「コールタール」Vol. 17, 33, (1965)

この試験では、サイドカットの留出油が拔出し管内で固化して拔出することができなかつたので、サイドカットは行なわず、留出物としては塔頂油と蒸発缶からのピッチとの2種類とした。また、蒸留は外部還流を行なわず、塔内の内部還流だけで行なつた。なお、試験のデータは試験料の量が少なかつたので、3条件についてのものしか得られなかつた。

減圧蒸留試験の主な運転条件と物質収支を表1・5—2に、熱収支を表1・5—3に示す。また、塔頂油の性状を表1・5—4と表1・5—5に、ピッチの性状を表1・5—6に示す。軟ピッチおよび塔頂油の分留曲線を図1・5—1に示す。

塔頂油とピッチの分離は、塔頂油の分留曲線とピッチの軟化点から、試験A>B>Cの順になっている。ところで、原料供給量に対する過熱水蒸気吹込量の比は試験Aの場合は0.28、試験Bの場合は0.18、試験Cの場合は0.15である。また、内部還流量の塔頂油留出量に対する比を内部還流比と考え、これを塔壁と蒸発缶壁からの熱損失量の塔頂油による出熱量に対する比と仮定すれば、試験Aの場合は2.4、試験Bの場合は1.4、試験Cの場合は1.2である。

表 1・5—2 運転条件と物質収支

| 項 目 | 試験 単位 | A | B | C |
|-----------|--------------------|------|------|------|
| | | | | |
| 塔供給温度 | °C | 254 | 252 | 258 |
| 塔底温度 | °C | 235 | 232 | 244 |
| 原料供給温度 | °C | 79 | 101 | 94 |
| 過熱蒸気入口温度 | °C | 62 | 64 | 65 |
| 缶内温度 | °C | 267 | 262 | 279 |
| 塔表面温度 | °C | 54 | 53 | 58 |
| 缶表面温度 | °C | 43 | 42 | 47 |
| 工場内温度 | °C | 13.5 | 13 | 13.5 |
| 塔頂圧力 | mmHg | 100 | 100 | 96 |
| *過熱蒸気入口圧力 | kg/cm ² | 2.0 | 2.5 | 3.3 |
| 塔への供給段 | 上より段目 | 5 | 5 | 5 |
| 還流比 | R/D | 0 | 0 | 0 |
| 過熱蒸気吹込量 | kg/hr | 10.0 | 13.0 | 9.1 |
| 原料供給量 | kg/hr | 35.9 | 73.8 | 60.3 |
| 塔頂油留出量 | kg/hr | 18.4 | 31.3 | 38.8 |
| 留出水量 | kg/hr | 10.1 | 13.2 | 9.2 |
| ピッチ拔出量 | kg/hr | 17.1 | 42.3 | 21.6 |
| ピッチ収率 | wt% | 49.9 | 57.3 | 35.5 |

* 減圧弁前の圧力

表 1・5—3 熱 収 支

| 項 目 | 試 験 単 位 | A | | B | | C | |
|-----|-------------|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
| | | kcal/hr | % | kcal/hr | % | kcal/hr | % |
| 入 熱 | 軟ピッチ | 1,400 | 7 | 3,600 | 14 | 2,700 | 11 |
| | 過熱蒸気 | 6,500 | 34 | 8,400 | 31 | 6,000 | 25 |
| | パイプスチルからの伝熱 | 11,600 | 59 | 14,700 | 55 | 15,200 | 64 |
| | 合計 | 19,500 | 100 | 26,700 | 100 | 23,900 | 100 |
| 出 熱 | 塔頂油 | 3,000 | 15 | 5,000 | 19 | 6,600 | 28 |
| | 留出水 | 6,900 | 35 | 9,000 | 34 | 6,300 | 26 |
| | ピッチ | 2,300 | 12 | 5,500 | 20 | 3,000 | 13 |
| | 塔缶壁からの熱損 | 7,300 | 38 | 7,200 | 27 | 8,000 | 33 |
| | 合計 | 19,500 | 100 | 26,700 | 100 | 23,900 | 100 |

表 1・5—4 塔頂油の性状

| 項目 試験 | 比重 20°C/4°C | 水分 wt% | 酸性油 vol.% | 中性油 vol.% | 分 留 試 験 °C | | | | | | |
|----------|----------------|-----------|--------------|--------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| | | | | | 0% | 10% | 30% | 50% | 70% | 90% | *100% |
| A | 0.982 | 28.3 | 30.5 | 69.5 | 256 | 279 | 300 | 315 | 331 | 344 | 375 |
| B | 0.982 | 9.4 | 30.5 | 69.5 | 204 | 267 | 297 | 315 | 332 | 349 | 365 |
| C | 0.983 | 1.9 | 30.0 | 70.0 | 251 | 270 | 292 | 311 | 331 | 353 | 368 |

* 100%の留出温度は外挿して求めた値である。

表 1・5—5 軟ピッチおよび塔頂油の精密分留試験結果

| *精密分留試験 °C at 20 mmHg | | | | | | | |
|-----------------------|-----|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 試験 | 留出% | 0 vol.%, | 10 vol.%, | 30 vol.%, | 50 vol.%, | 70 vol.%, | 90 vol.%, |
| 軟ピッチ | | 100 | 143 | 183 | 230 | — | — |
| A | | 93.5 | 135 | 163 | 189 | 212 | — |
| B | | 104 | 128.5 | 159 | 193 | 216 | — |
| C | | 106.5 | 135 | 160.5 | 175 | 202 | 226 |

* 公称理論段数80段の同心円筒型精密蒸留装置により還流比 R/D=32/5, 20 mmHg で分留。

表 1・5—6 ピッチの性状

| 項目 試験 | 比重 20°C/40°C | 軟化点 (水銀法) °C | *ベンゾール 不溶分 wt% |
|----------|-----------------|--------------------|----------------------|
| A | 1.090 | 52.0 | 2.1 |
| B | 1.087 | 40.0 | 2.9 |
| C | 1.093 | 50.5 | 3.6 |

* 迅速法；「コールタール」Vol. 17, 33 (1965)

以上のことから、試験AとBおよびCとの分離の差は、主として水蒸気分圧の差と内部還流比の差によるものと考えられる。試験BとCとの分離の差は、水蒸気分圧と内部還流比はほぼ同じであるが、蒸発缶内温度の差によるものと考えられる。

3) 運転上の問題点

a) パイプスチルの管閉塞について

循環ポンプの電源が切れて循環ポンプが停止したことが直接の原因となって、パイプスチルの管内にピッチが焼付いて閉塞事故が起きた。この事故の間接的な原因としては、使用したパイプスチルが常圧蒸留用として設置されたものであったために、常圧蒸留の場合よりもピッチの粘度が高く、管内の圧力損失が大きくなっていて、わずかな時間の流動停止でも焼付いて閉塞が起きたものと考えられる。

したがって、減圧蒸留用のパイプスチルとしては、ピッチの粘性を考慮して設計されたものを用いることが必要で、他の目的で設計されたパイプスチルを転用する場合には検討の上改造する必要がある。

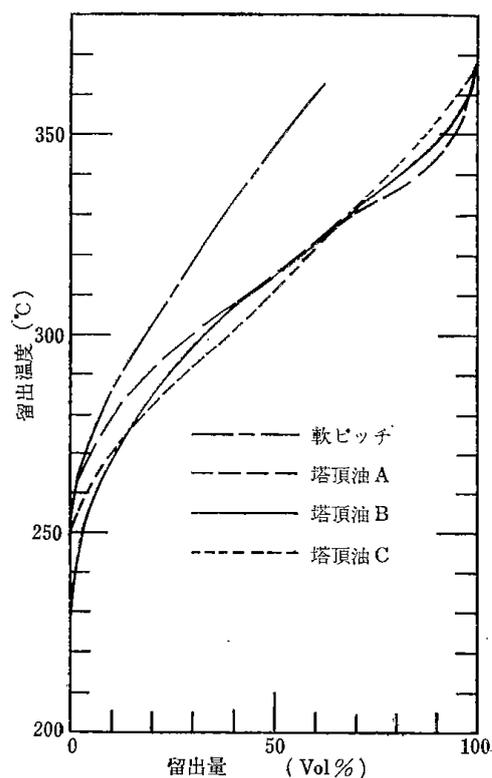


図 1・5—1 軟ピッチおよび塔頂油の分留曲線

b) バロメトリックコンデンサーの閉塞について

この事故は、バロメトリックコンデンサーの水出口管に重質油が附着して固まって閉塞し、水が真空系統のパイプやタンクに入ってしまったものである。これはパイプスチルの管閉塞と同じ時に起きたが、直接には関係がないものと考えられる。

この事故を防ぐ対策としては、塔頂コンデンサーによる凝縮を完全にすることであるが、冷却がすぎると凝縮油のスムーズな流れがさまたげられるので注意する必要がある。

この事故が起きた場合の処置は、水を止めて排水した後、スチームで重質油を溶かしたすことにより復旧した。

c) 側流拔出しについて

本試験では、側流拔出しをした油がその配管内で固まってしまう、側流拔出しを行なうことができなかった。したがって、小規模の装置においては、側流拔出しを行なうためには、その配管にスチームトレース配管をして加温するような処置が必要である。

d) 配管の閉塞について

以上のような閉塞のほか、塔底から蒸発缶への配管、蒸発缶から循環ポンプを経てパイプスチルへの往復の配管およびピッチの拔出しの配管が加熱を止めた時にいずれも管閉塞を起した。これに対しては、配管の保温材をはぎとってスチームを吹きかけ、さらに管内にもスチームを通して閉塞をとりのぞいた。

これらの配管についても、スチームトレース配管を行っておき、必要に応じて加温できるようにしておく必要がある。しかし、管内の温度がスチームの温度よりも高い場合にはスチームを止めておいた方がよい。

e) 始動時と停止時の処置について

装置を始動する場合、まず水蒸留を行なって装置の点検を行ない。続いて軽質油を供給して水を追出し、それから次第に軟ピッチ蒸留に切替えて運転を行なった。しかし、水を追出すために時間が多くかかったので、水蒸留による点検を行なった後は、まず加熱を止めて水を装置内から採取、次に軽質油の蒸留から軟ピッチの蒸留へと運転を行なった方がよいのである。

装置の運転を停止させる場合には、まず蒸発缶内のピッチをパイプスチルに循環するに必要なだけを残して採取、次に軽質油を供給し、過熱蒸気の吹込みを止めて、減圧を常圧にもどしながら蒸留を行なう。このようにして塔内を洗いながら装置内を軽質油で置換し、その後加熱を止める。パイプスチルが冷却してから循環ポンプを止め、必要に応じて軽質油を採取、装置内を不活性ガスで十分に置換しておく。

f) そ の 他

以上のほか、軟ピッチ供給量とピッチの拔出量の流量の調節が困難であった。これらは、いずれも装置

の動きを見ながらバルブの開度を手で調整したので、この調整のために非常に注意力がうばわれ、それでも流量のバラツキをさけることができなかった。なんらかの自動制御が必要である。

また、還流は内部還流だけで運転を行なったが、外部還流を行なうにしてもその還流比を正確にきめることはこの装置ではむずかしかった。

1.6 蒸留試験のまとめ

家庭用固体無煙燃料製造を目的として、北海道における中小塊炭を堅型炉で低温乾留する時に副生するタールの工業的利用をはかることは無煙固体燃料の製造コストを低減するためには是非必要な研究である。このため、まずこの低温タールの連続蒸留の工業化に必要な基礎資料をうることを目標として、処理能力 3.5 t/日程度のパイロットプラントによる連続蒸留試験を実施し、またこれと平行して第 2 章に記述するような基礎研究も行なった。

本蒸留装置は脱水装置（超遠心分離機および脱水蒸留塔）、常圧蒸留装置および減圧蒸留装置の 3 部からなり、各部は独立したそれぞれの連続操作および 3 部を一貫した連続操作が可能ないように設備したものであるが、当初計画したパイプスチルへのピッチ再循環等は情勢の変化により実施できなかった。

本装置の全設備が完了したのは昭和 40 年度であり、蒸留試験を実施した時点での使用原料タールは乾留炉の操業による生成時から、すでに古いもので 2～3 年、新しいものでも 1 年の期間が経過し、その間屋外タールタンク中に貯蔵され、種々の作用をうけて生成直後のタールとは多少性状を異にする点はあるが、先に記したような能力のパイロットプラントによる連続試験を行い、次のような結果をえた。

1. 脱水試験

a. 遠心分離機による試験

遠心効果 15,280 の遠心分離機を用いて、タール水分を約 0.4% まで減少させることができ、安定した水分含量の脱水タールを以降の蒸留装置に送ることができた。この時の条件は処理温度 80 ± 2 °C、処理量は 140 l/hr である。また処理タールの水分含有率を 1% 以下に減少させるには、処理量を約 450 l/hr（処理温度 80 ± 2 °C）以下に抑える必要がある。（図 1・2—6）

工業規模でのタール脱水の長期の連続操作には、タール中の固形分を連続的に排出するようなタイプの遠心分離機を採用する必要がある。

b. 脱水蒸留試験

原料タール中の水分が3%, タール処理量が215 l/hr では水分を0.2%に, また水分2%では処理量153 l/hr で0.02~0.07%まで水分を減らすことができ, 設計能力を満足させることができた。(表1・3-1)

2. 常圧蒸留試験

a. 還流比の影響

原料供給速度および塔底油抜きだし速度を一定にして, 還流比を1から10に増すと, 留出量については, 軽油留分は著しく減り, 中油留分は相当増すが, 洗滌油留分は約2倍に増加する。各留出分の蒸留性状については, それぞれ初留点が低くなり, 蒸留終点は高くなり, したがって, 各留分の沸点範囲が広がる。この傾向は軽油留分, 中油留分に著しくあらわれる。(表1・4-4, 表1・4-5)

b. 留出油量

塔底油の抜きだし速度を一定に保てば, 原料供給速度が変化しても, ほぼ同じ割合で側流抜きだしができる。塔底油抜き出し速度を変えると側流抜き出し速度も変るが, この場合, 塔底油抜きだし速度を増すと, 洗滌油量は増すが, 軽油および中油の量は減少する。(表1・4-1)

c. 運転条件と留出油の性状

原料供給速度が大きくなるにつれ, すべての留分中の低沸点留分の量が増すが, この傾向は洗滌油が一番大きい。(図1・4-2)

d. 本装置の能力

還流比が1, タール蒸気量/過熱蒸気量比が0.9~1.3という条件では原料供給速度が60~80 kg/

hr であればほぼ所期の蒸留目的を満足することがわかった。(表1・4-2)

3. 減圧蒸留試験

常圧蒸留試験で得られた塔底油(軟ピッチ)を原料とし, 真空度を330 mmHg, 減圧蒸発缶温度を260~280°Cとし, 原料供給量を35.9, 73.8, 60.3 kg/hr, 過熱蒸気量を10.0, 13.0, 9.1 kg/hr とした時, 軟化点(水銀法)がそれぞれ52.0, 40.0, 50.5°Cのピッチを得た。(表1・5-6)

4. 装置全般に共通する事項として

- a. 設計の処理量をほぼ満足する値を得た。
- b. 主要部の材質は SUS-27 であるが, 腐蝕の点では, 特に問題が生じなかった。
- c. タールのような粘度が高く, 沸点域の広い液体を, 150 kg/hr 程度の少処理量で蒸留する場合, 信頼性の高い流量計, 液面計が入手できなかった。
- d. タール移送用, 特に蒸留塔底用ポンプは漏洩の点で長期の連続使用時に注意が必要である。
- e. 試験装置であるため, 工場用蒸留装置と違って, 運転, 休止のくり返しがさげられず, 運転休止時にはタールを抜きだし, 水で置換しなければならないが, その上寒冷地なので, 装置中の置換水の凍結の問題が生ずる。本試験では冬季運転休止時には, 装置内の置換水は全部抜きだした。
- f. パイプスチルは予算の都合で常圧および減圧蒸留用に1つのパイプスチルを共用し, 切換え使用したが, それぞれ専用のものが望ましく, またパイプスチルの漏洩, 閉塞の点に留意する必要がある。

第2章 基礎試験

2・1 超音波による低温タールの脱水

1) まえがき

タール類の脱水法に関しては従来から数多くの報告がなされているが、音波による脱水に関する報告は周波数 50~300 Hz¹⁾、20 KHz 近傍^{2,3,4)}、45~85 KHz^{4,5)}、400~1800 KHz^{6,7)} など特定の狭い周波数についてのものが多く、周波数の照射効果におよぼす影響については、石油原油に関する荻野ら⁶⁾ の報告、音波の出力の影響については、亜炭タール、オイルシェールタールに関する Kuz'menkov ら⁴⁾、石油原油に関する Skripnik ら²⁾ の報告があるにすぎない。

著者らは、低温タールの脱水に超音波を用いたいと考え、超音波の伝播に関するデータを求め、その照射効果におよぼす周波数、超音波強度、照射時間、試料温度などの影響について検討した。

2) 試料

外熱式堅型炉⁸⁾ による乾留炉から得られた奔別炭タール 40 wt% と奔別成型炭タール 60 wt% とを混合して実験試料とした。これらのタールは生成後約 2 年

表 2・1-1 試料の性状

| | | |
|-----------|------------------|----------|
| 水分 | 29.0 wt% | |
| 比重 | 1.0170 (20°C) | |
| 粘度 | 1.5 poise (20°C) | |
| ベンゾール不溶分 | 3.8 wt% | |
| 組成* | | |
| 酸性油 | 29.0 vol% | |
| 中性油 | 70.6 " | |
| 塩基性油 | 0.4 " | |
| エングレー蒸留試験 | | |
| 初留点 | 85°C | |
| | ~170 " | 5.0 vol% |
| | 170~230 " | 25.4 " |
| | 230~270 " | 15.1 " |
| | 270~300 " | 9.1 " |
| | 300~320 " | 8.4 " |
| | 320°C以上 | 37.0 " |

※320°Cまでの留出油につき測定した。

タールの生成条件⁸⁾

| | |
|---------|-----------|
| 奔別炭 | 奔別成型炭 |
| 炉温 °C | 530~880 |
| 滞留時間 hr | 7.5~17.6 |
| | 755~1,005 |
| | 4.5~7.8 |

福田隆至, 中田善徳, 田中俊, 加藤康夫*
(アロマテックス Vol 20 (12), 667 (1968))

* 現在九州大学工学部応用化学科

を經過してもなお、攪拌器で再乳化させると強固な W/O 型エマルジョンを形成する。予め実験に供する試料を攪拌器で再乳化させて用いた。試料の性状を表 2・1-1 に、また試料中の分散水 (ガス液) の粒径分布 (顕微鏡写真法により測定) を図 2・1-1 に示す。脱水タールおよび分離水 (ガス液) の密度 (ピクノメータにより測定) と温度との関係を図 2・1-2 に、脱水タールおよびタールエマルジョンの粘度 (キャノンフェンスケ逆流型および回転粘度計により測定) と温度との関係を図 2・1-3 に示す。

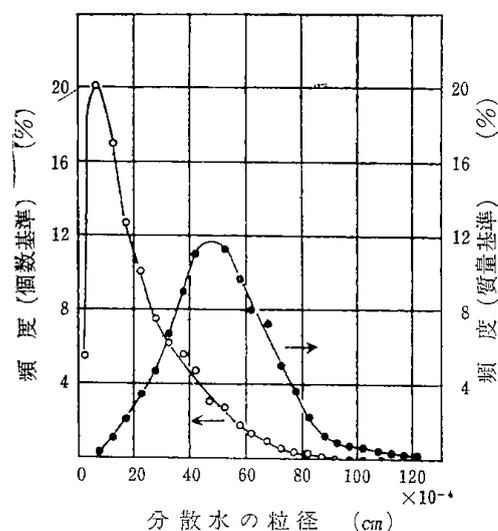


図 2・1-1 試料中の分散水の粒径分布 (顕微鏡写真法による)

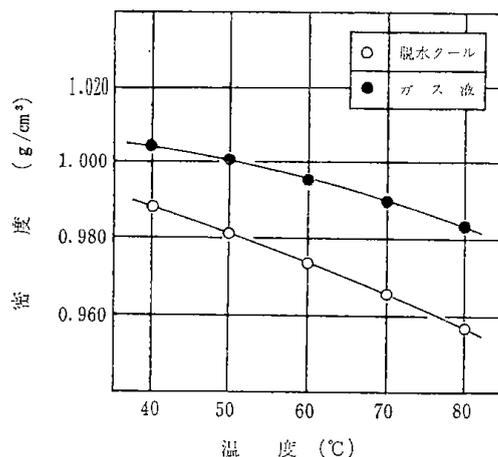


図 2・1-2 密度と温度との関係

3) 実験装置と方法

a) 超音波照射実験および超音波強度の測定

超音波照射実験装置の大略を図 2・1-4 に示す。イは恒温槽で、温度制御装置 (ロ) により $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。ハは超音波発振器で、電氣的出力を振動子入力

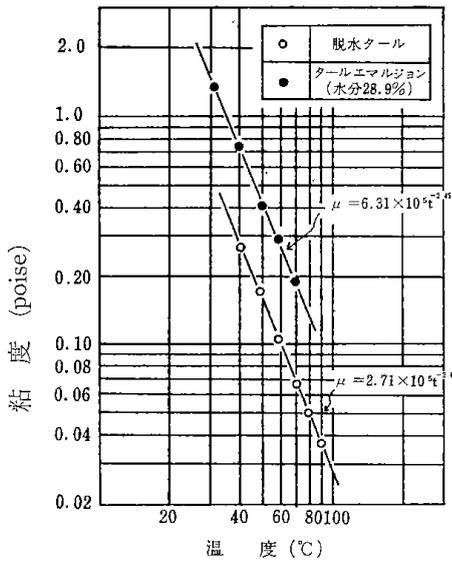


図 2・1-3 粘度と温度との関係

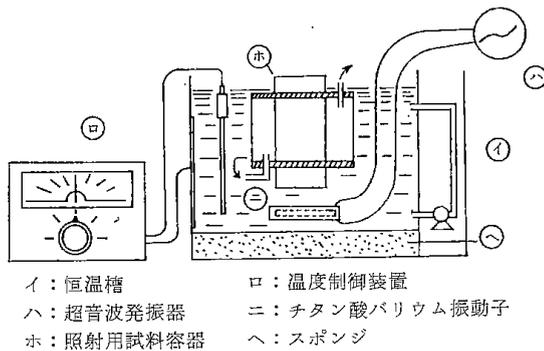


図 2・1-4 超音波照射実験装置

として表わした。ニは直径 80 mm の種々の厚みをもつ振動子で、両面から超音波を発生する。片面から発生する超音波の影響を除くために厚さ 5 cm のスポンジ (ヘ) を敷いた。ホはガラス製の円筒容器で、内径 57 mm、高さ 145 mm、底面ガラスの厚さが約 0.8 mm である。ホの外筒に冷却水を通して試料温度を ± 3°C に保った。

超音波の照射効果を次のように定義し、測定した。

照射効果

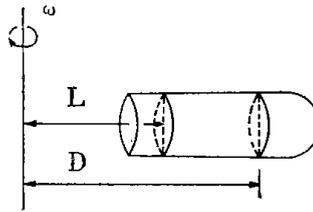
$$= \left(\frac{\text{超音波照射試料の遠心沈降による脱水率}}{\text{超音波未照射試料の遠心沈降による脱水率}} \right) \dots (2\cdot1-1)$$

まず、試料を 200 cc とり、これを 2 分し、加温して試料温度を調整する。一方の試料を図 2・1-4 のホに移して超音波を照射し、照射終了後、ただちにもう一方の試料の温度を照射試料と同じくし、両者を同時に遠心器に同一時間 (末照射試料の脱水率が 2% 以下になるような、後述する式 (2・1-4) から求めた時間) かけ、各試料の水分を沈降分離した。なお、試料

中の全水分 (wt%) は JIS・K-2421 に準拠して定量した。また、沈降分離水分の定量は、まず遠沈管内の上層のタールを薄層状に除去し、最後に水層から 1 cc の駒込ピペットで沈降水を取り出して秤量することにより行なった。

さて、ストークスの法測が適用しうる範囲では、図 2・1-5 に示す遠沈管内の水微粒子の遠心沈降時間 θ と粒径 d_p との関係は次式で表わせる⁹⁾。

$$\theta = 36 \left(\frac{D-L}{D+L} \right) \frac{1}{\omega^2 d_p^2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_P - \rho_L} \right) \dots (2\cdot1-2)$$



L : メニスカスと回転軸との距離
D : 沈降界面と回転軸との距離
 ω : 角速度

図 2・1-5 遠心沈降器

一方、粘度 μ_L と密度差 $\Delta\rho$ との関係は図 2・1-2、図 2・1-3 から次式で近似できる。

$$\frac{\mu_L}{\Delta\rho} = 3.06 \times 10^6 t^{-3.26} \dots (2\cdot1-4)$$

ところで、遠心沈降による水粒子の分離限界の粒径の測定値 (顕微鏡写真法により測定) と式 (2・1-2)、(2・1-3) からの計算値との関係は図 2・1-6 のようになり、次の実験式を得た。

$$\theta = 2.07 \times 10^8 \left(\frac{D-L}{D+L} \right) \frac{1}{\omega^2 d_p^2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_P - \rho_L} \right) \dots (2\cdot1-4)$$

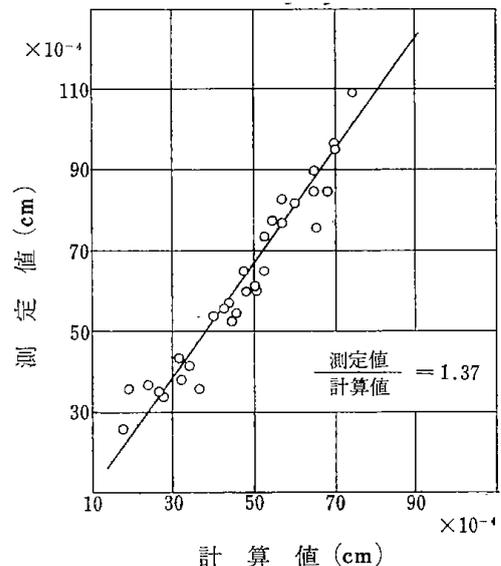


図 2・1-6 遠心沈降による分離限界水粒子径の測定値と計算値

式(2・1-4)を遠心沈降の操作式として用いた。

超音波強度の測定は440 KHzについて、能本ら¹⁰⁾の測定装置および測定方法にしたがい、図2・1-4のホの中に輻射圧板を挿入して行ない、振動子入力を超音波強度に変換した。ここに、輻射圧板はガラス製、直径43 mmである。浮力補正した輻射圧計の感度は1.0 cm/gであった。

実験条件は周波数100, 200, 440, 610, 830, 1200, 1600, 2000 KHz, 振動子入力50, 100, 200, 300W, 超音波強度20.3~649 Erg/cm², 照射時間30秒~20分、試料温度40, 50, 60, 65°Cである。

b) 超音波の速度および吸収係数の測定

測定装置にはパルス式超音波探傷器を用い、一つの水晶振動子を送受波子として使用するパルス法により測定した。測定セルは黄銅製の円筒形のもので、両端の2平面の一方の面に振動子を固定し、他方の面を反射板とし、両面の平行性を厳密に保ったものである。セルの内径および反射板の直径は83 mm, 振動子の直径は20 mmである。

音速は周波数1 MHzを用い、平行2平面間の距離と、ブラウン管上に表示された反射波の2つの波の間の距離から、タイマーで時間を測定することにより求めた。

吸収係数は周波数2 MHzのときの2平行平面間のブラウン管上に表示された多重反射波の包絡線の減衰定数を求め、この値から求めた。なお、平行2平面間の距離は音速測定の場合には30 mm, 吸収係数を求める場合には15 mmとした。また、セルの外筒に試料温度と同一温度の水を循環して試料温度を恒温に保った。

4) 実験結果と考察

a) 超音波の速度および吸収係数

音速の測定結果を図2・1-7に示す。この方法により40°Cのベンゾールについて行なった音速の測定値とFreyer¹¹⁾の値との差は±0.5%であった。タールエマルジョン中の音速は石油原油についての福島¹²⁾の結果と同様に、温度が高くなるにつれて直線的に減少する。実測値からの補外値は福島¹²⁾の値より僅かに大きい。

吸収係数の測定値と吸収に関する古典的な次式からの計算値を図2・1-8に示す。

$$\frac{\alpha}{f^2} = \left(\frac{2\pi^2}{c^3 \rho} \right) \left[\frac{4}{3} \mu + \left(\frac{K-1}{C_P} \right) \kappa \right] \dots (2 \cdot 1 - 5)$$

この方法により、40°Cのヒマン油(日本薬局法試薬)について行なった吸収係数の値とMihailov¹³⁾の値との差は4%以内であった。一般に吸収係数の実測

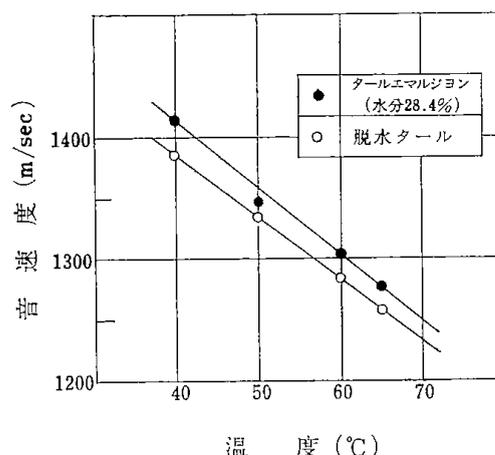


図2・1-7 タール中の超音波の音速度

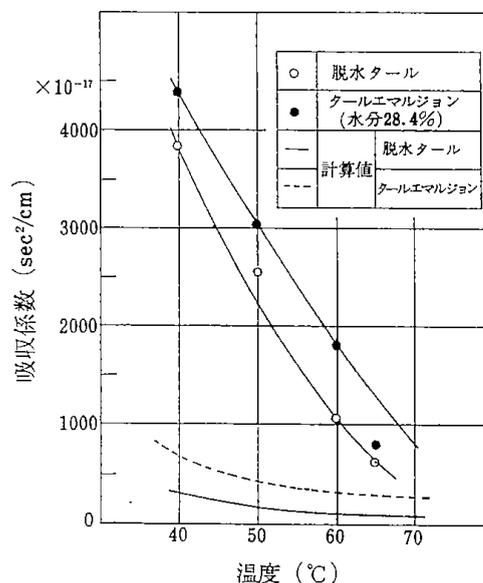


図2・1-8 タール中の超音波の吸収係数

値は式(2・1-5)からの計算値より大きい¹⁴⁾。

b) 適応周波数

超音波の照射時間を3分とした場合の測定結果を図2・1-9に示す。

i) 振動子入力の影響

照射効果のピークは440 KHz近傍にあり、振動子入力200~300Wでは温度に依存せず、70%以上の値であった。しかし、50Wのような振動子入力の小さいところでは、200 KHz近傍に選択的なピークが認められた。一般に振動子入力を大きくすると照射効果は増大する傾向がある。

ii) 試料温度の影響

試料温度の低いところでは、200~440 KHz近傍に選択的な照射効果が見られる。試料温度が高くなると広い周波数の範囲で、照射効果が増大し、振動子入力が大きくなると、この傾向はいちじるしい。

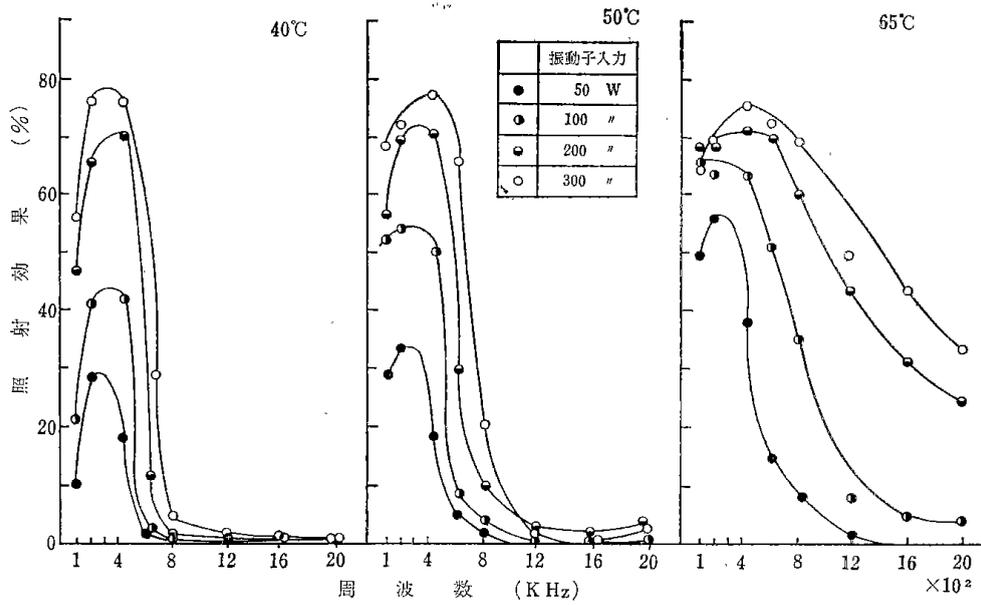


図 2・1—9 照射効果と周波数, 振動子入力および試料温度との関係

このような液—液系での分散水粒子の見かけの凝集は、粒子間の力学的衝突による以外に、粒子の荷電、粒子表面膜の除去など¹⁵⁾エマルジョンの安定性を排除する作用によるとか、また、分散水粒子を剛球とみなし得ないため、同時に分散作用を併発するなど複雑な過程を経て生ずるものと考えられるので、これらの結果をエアロゾルなどに適用される凝集の式¹⁴⁾で一義的に説明することは困難である。

c) 照射効果と照射時間との関係におよぼす超音波強度と試料温度の影響

良好な照射効果を示す 440 KHz の周波数について検討した。

i) 超音波強度の影響

超音波強度の測定の際、輻射圧板を挿入すると振動子の負荷が変化し、振動子入力を試料中に伝播する超音波強度に変換する上で若干の誤差を生ずるが、その誤差は 5% 以内であった。超音波強度の影響の一例を図 2・1—10 に示す。照射効果は照射時間が長くなるにつれて増大し、一定値に近づく。また、照射効果は超音波強度が大きくなるにつれて急激に増大し、照射効果の限界値（照射効果のほぼ一定となるころの値）に達するに要する照射時間は超音波強度が大きいほど短い。

ii) 試料温度の影響

試料温度の影響を図 2・1—11 に示す。照射効果の限界値となるに要する照射時間は、試料温度の低い場合には超音波強度が大きいほど短かく、試料温度が高くなると、超音波強度の影響は小さくなる。また、照射

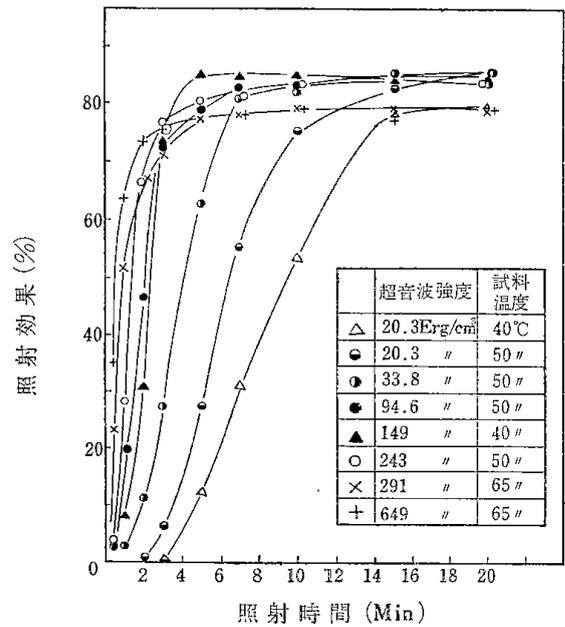


図 2・1—10 超音波強度の影響 (440 KHz)

効果の限界値は試料温度の低い方が僅かに大きくなる傾向がある。

限界値におけるタール中の残留水分は、音速のデータから超音波強度を出力に換算した結果では、0.43~8.27 Watt/cm²、5~10分 でタール水分 30% から、4~7% となった。

以上の i), ii) を一括して整理すれば、図 2・1—12 に示したようになる。図 2・1—12 から、分散状態にある試料に超音波を照射すると、最初の段階では凝集に有

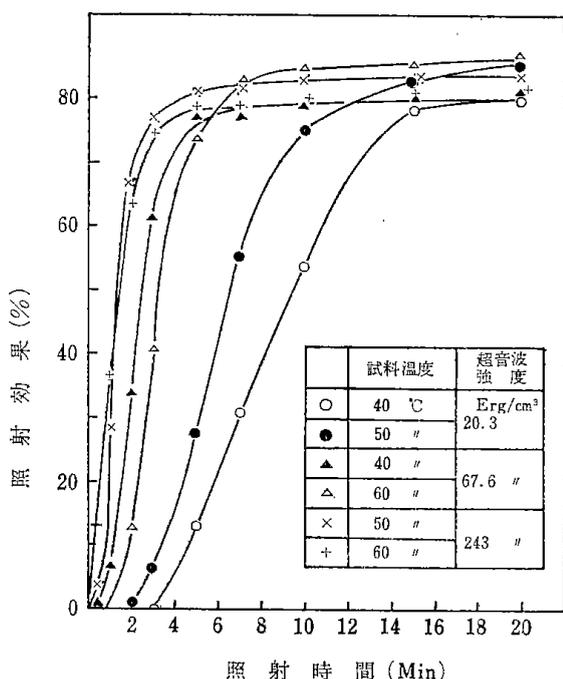


図 2・1-11 試料温度の影響

効と思われるが、凝集により分散水の粒径が大きくなると次第に分散にも消費され、ついに凝集作用と分散作用とが平衡となるものと考えられる¹⁰⁾。また、分散作用の存在は照射後の分離水の濁りの様相からも推測される。

照射効果 η は、限界値以下では、 $\theta \cdot I^{0.56} \cdot \alpha^{-0.80}$ に比例して増大し、次式で表わされる。

$$\eta = 5.4 \times 10^{-3} \theta \cdot I^{0.56} \cdot \alpha^{-0.80} - 22 \dots \dots (2 \cdot 1-6)$$

ここに、 I は試料中に照射された超音波出力を表わし、 α は吸収係数で、図 2・1-8 の値と使用周波数 440 KHz から求めたものである。

η が零と推定されるとき照射時間を θ_0 とすればこの θ_0 は一種の誘導時間に相当するものと考えられ、次の関係式が得られる。

$$\theta_0 = 3 \times 10^3 I^{-0.56} \alpha^{0.80} \dots \dots (2 \cdot 1-7)$$

η が限界値に達する時の照射時間を θ_c とおけば、

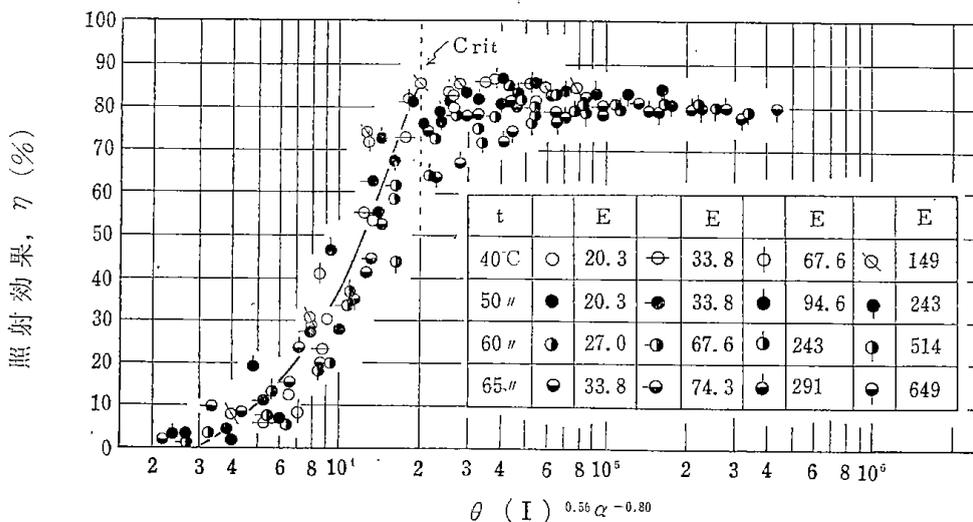


図 2・1-12 照射効果におよぼす照射時間、超音波出力吸収係数の影響

次の関係式が得られる。

$$\theta_c = 2 \times 10^4 I^{-0.56} \alpha^{0.80} \dots \dots (2 \cdot 1-8)$$

なお、吸収係数 α と試料温度 t との間には、 $\alpha = 1.21 \times 10^2 \cdot t^{-2.57}$ なる関係があるから、式 (2・1-6)、(2・1-7)、(2・1-8) の η 、 θ_0 、 θ_c はそれぞれ、 I と t の関数を含む式で表わすこともできる。

4) ま と め

低温タールの超音波による脱水について、基礎的実験を行なった結果、次のことがわかった。

(1) 低温タールエマルジョン中における超音波の音速は温度が高くなると直線的に減少する。

(2) 低温タールエマルジョン中における超音波の吸収係数は計算値よりもかなり大きい。

(3) 100~2000 KHz の周波数範囲では、照射効果(超音波の有無による脱水率の差)は 200~440 KHz 近傍で最も大きい。

(4) 最適周波数 (440 KHz) について検討した結果、照射効果は照射時間とともに増大し、ある一定の限界値 (80~85%) に近づく。また、この限界値は超音波強度が小さく、試料温度が低い方が大きくなる傾向がある。

(5) 照射効果 η は照射時間 θ 、超音波出力 I 、吸収係数 α の関数として表わされ、図 2・1-12 に示

したようになり、次の実験式が得られた。すなわち、 η が限界値以下では、 $\eta = 5.4 \times 10^{-3} \theta^{10.56} \cdot \alpha^{-0.80} - 22$ 、 η が零と推定されるときに照射時間 θ_0 (見掛誘導時間)、および η が限界値に達するに要する照射時間 θ_c は、超音波出力および吸収係数の関数として表わされた。

以上の結果から、このような方式を、工業規模で、低温タールの脱水に適用する場合には脱水の一手段としては有効であると思われるが、加温とか分離槽などによる前処理、後処理が必要である。また、流通式で超音波を照射する場合に、見かけの誘導時間を考慮する必要がある。

使用記号

C ; 音速度 [cm/sec], C_P ; 定圧比熱 [cal/g·°C], Crit. ; 照射効果の限界値における $\theta \cdot 10^{0.56} \cdot \alpha^{-0.80}$ の値
D ; 沈降界面と回転軸との距離 [cm], d_p ; 分散相 (ガス液) の粒子径 [cm], E ; 超音波強度 [Erg/cm³], f ; 音波の周波数 [1/sec], I ; 試料中に照射された超音波出力, $E \times c \times 10^{-7}$ [Watt/cm²], K ; 比熱比 [-], L ; メニスカスと回転軸との距離 [cm], t ; 温度 [°C], W ; 振動子への電気的入力 [Watt], α/f^2 ; 超音波吸収係数 [sec²/cm], η ; 照射効果% [-], θ ; 時間 [sec], θ_0 ; 見掛誘導時間 [sec], θ_c ; 照射効果の限界値に達するに要する照射時間 [sec], κ ; 熱伝導度 [cal/cm·sec·°C], μ ; 粘度 [g/cm·sec], ρ ; 密度 [g/cm³], $\Delta\rho$; $\rho_P - \rho_L$, ω ; 角速度 [1/sec]

添字 P, L はそれぞれ、ガス液、脱水タールを表わす。

引用文献

- 1) ドイツ特許 ; 970984 (1958)
- 2) Skripnik, E. I., V. I. Dolganov, A. Z. Simileiskii, V. G. Dyrin ; C. A., **59**, 13737 (1963) ; Vyssikh Uchebn. Zavedenii, Neft i Gaz., **6** (6), 69 (1963)
- 3) ドイツ特許 ; 895455 (1958)
- 4) Kuz'menkov, L. N., A. M. Kunin ; C. A., **55**, 6825 (1961) ; Torfyanaya Prom., **37**(7), 19 (1960)
- 5) 日本特許 ; 182467 (昭和25年)
- 6) 荻野他 ; 石油技術協会誌, **24** (5), 176 (1959)
- 7) 日本特許出願公告 ; 昭和27-501
- 8) 北海道工業開発試験所報告, No. 1 (1966)
- 9) 実験化学講座, 基礎技術 II-2, P. 388 (1956), 丸善 ; 大山義年 ; 新化学工学講座 V-3, 遠心分離, 日刊工業新聞社
- 10) Nomoto, O., S. Okui ; J. Phys. Soc. Japan, **3**, 47 (1948)
- 11) Freyer, E. B., et al. ; J. Amer. Chem. Soc., **51** 759 (1929)
- 12) 福島 ; 工化誌, **60** (4), 410 (1957)
- 13) Mihailov, I. G. ; Akusticheskij Zh., **5**, 177 (1957)
- 14) Hueter, T. F. & R. H. Bolt ; Sonics, P. 211, P. 415 (1962), John Wiley & Sons, New York
- 15) Carlin, B. ; Ultrasonics, P. 258 (1960), McGraw-Hill, New York
- 16) 超音波技術便覧, P. 122 (1960), 日刊工業新聞社

2・2 低温タール留分の諸物性*

低温タールは、石油や高温タールと同じように有機液体混合物であるが、組成が異なるために物性も異なっている。この低温タールの蒸留に必要な物性のうち、密度、粘度、分子量および蒸気圧を測定した。また、単位液容量当りのモル数および蒸発潜熱を計算した。

なお、物性値は、低温タールが多成分からなっており、蒸留により単一成分に分離することは事実上不可能なので、各留分についてのものである。

得られた結果を各物性値について、高温タール留分および正パラフィンの文献値と比較した。

1) 試料

ここで使用した原料タールの比重 d_4^{20} は 0.969, 粘度は40°Cのとき 17.6 C. P., 酸性油分は31.7%で、その蒸留曲線は図2・2-1に示すとおりである。この原料タールを理論段数80段の精密分留装置 (コンセントリック型) により、還流比を10 : 1, 蒸気上昇量を液

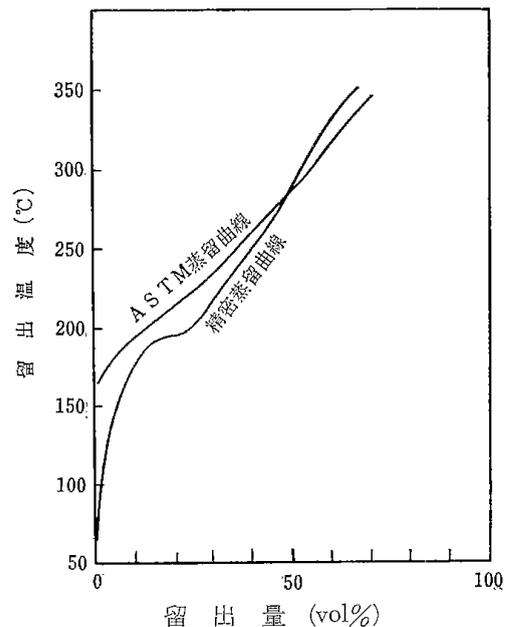


図 2・2-1 原料タールの蒸留曲線

に換算して毎秒 0.1 ml の分留条件で分取したものを試料とする。各試料の沸点範囲および酸性油分を表 2・2-1 に示す。なお、酸性油分は JIS・K-2421 の方法によって測定した値である。

2) 密度

高温タールの密度については文献値¹⁾があるが、低温タールの密度についての報告は見あたらないので測定した。

測定は、ふた付ウェルド型ピクノメータを用いて、

* アロマティックス Vol. 19 No. 10, 607 (1967)

富田稔・西崎寛樹・田中重信・西脇昭雄・安達富雄・加藤康夫

表 2・2-1 試料の沸点と酸性油分

| 試料番号 | 沸点範囲 (°C) | 標準沸点 (°C) | 酸性油分 (%) |
|------|-------------|-----------|----------|
| 1 | 135 ~ 155 | 146.4 | 13.0 |
| 2 | 155 ~ 175 | 166.7 | 24.8 |
| 3 | 170 ~ 185 | 181.0 | 33.2 |
| 4 | 185 ~ 195 | 194.1 | 47.2 |
| 5 | 195 ~ 205 | 202.8 | 52.5 |
| 6 | 205 ~ 215 | 211.1 | 47.2 |
| 7 | 215 ~ *100 | 224.3 | 39.0 |
| 8 | *100 ~ *110 | 231.3 | 37.5 |
| 9 | *110 ~ *115 | 244.6 | 26.0 |
| 10 | *115 ~ *125 | 252.6 | 25.7 |
| 11 | *125 ~ *135 | 263.0 | 23.0 |
| 12 | *135 ~ *145 | 276.2 | 22.5 |
| 13 | *145 ~ *155 | 283.6 | 21.3 |
| 14 | *155 ~ *170 | 302.4 | 21.0 |
| 15 | *175 ~ *190 | 320.6 | 22.5 |
| 16 | *190 ~ *205 | 335.9 | 21.2 |

* は 20 mmHg の減圧下における値

表 2・2-2 密度測定結果

| 試料番号 | 標準沸点 (°C) | 密度 (g/ml) | | | | 標準沸点密度 ρ_b^0 (g/ml) |
|------|---------------|-----------|--------|--------|--------|--------------------------|
| | | 20(°C) | 40(°C) | 60(°C) | 80(°C) | |
| 1 | 146.4 | 0.8369 | 0.8203 | 0.8044 | 0.7902 | 0.7244 |
| 2 | 166.7 | 0.8794 | 0.8628 | 0.8472 | 0.8312 | 0.7499 |
| 3 | 181.0 | 0.9130 | 0.8973 | 0.8820 | 0.8654 | 0.7721 |
| 4 | 194.1 | 0.9411 | 0.9245 | 0.9086 | 0.8953 | 0.7895 |
| 5 | 202.8 | 0.9510 | 0.9353 | 0.9199 | 0.9026 | 0.7937 |
| 6 | 211.1 | 0.9527 | 0.9363 | 0.9212 | 0.9043 | 0.7910 |
| 7 | 224.3 | 0.9490 | 0.9336 | 0.9187 | 0.9013 | 0.7828 |
| 8 | 231.3 | 0.9454 | 0.9300 | 0.9156 | 0.9001 | 0.7773 |
| 9 | 244.6 | 0.9494 | 0.9339 | 0.9203 | 0.9050 | 0.7758 |
| 10 | 252.6 | 0.9497 | 0.9339 | 0.9194 | 0.9048 | 0.7728 |
| 11 | 263.0 | 0.9556 | 0.9395 | 0.9265 | 0.9126 | 0.7744 |
| 12 | 276.2 | 0.9611 | 0.9457 | 0.9326 | 0.9183 | 0.7748 |
| 13 | 283.6 | 0.9622 | 0.9460 | 0.9338 | 0.9213 | 0.7733 |
| 14 | 302.4 | 0.9673 | 0.9536 | 0.9391 | 0.9250 | 0.7726 |
| 15 | 320.6 | 0.9727 | 0.9583 | 0.9438 | 0.9308 | 0.7713 |
| 16 | 335.9 (0.975) | — | — | — | — | — |

* は式(1)による計算値

温度変化 ±0.2°C の恒温水槽内で、20、40、60および80°Cの各温度で測定した。

各試料について測定した密度と温度との関係を表2・2-2に示す。これらの値は、同じ標準沸点の高温タール留分の密度⁴⁾よりも小さく、正パラフィンの密度⁵⁾よりも大きかった。この比較を図2・2-2に示す。

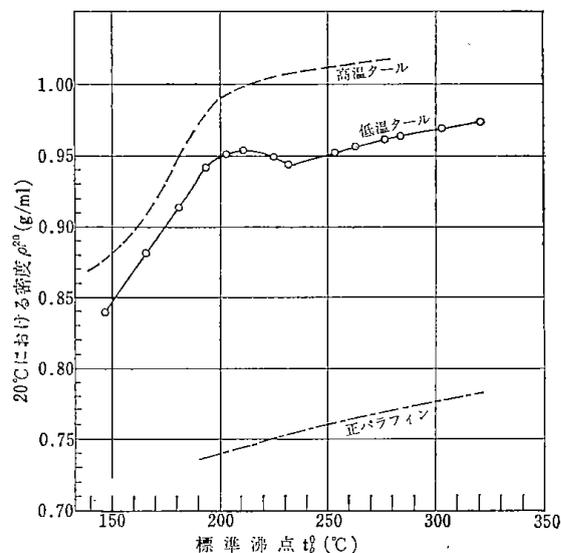


図 2・2-2 密度の比較

測定結果を標準沸点に関する対応状態原理にもとづく次の式⁶⁾で整理した。

$$\rho = \rho_b^0 \left(2.0 - \frac{T}{T_b^0} \right)^C \dots\dots\dots (2 \cdot 2 - 1)$$

ここに、 ρ は密度 [g/ml], T は温度 [°K], T_b^0 は標準沸点 [°K], ρ_b^0 は標準沸点における密度 [g/ml], C は定数である。定数 C の値は、一般の有機液体では 0.537 といわれるが、本タールでは実験値から最小自乗法で求めると 0.559 となった。各試料の標準沸点と標準沸点密度との関係を図2・2-3に示す。式(2・2-1)および図2・2-3による計算値と実測値との差は ±1.5% 以内である。

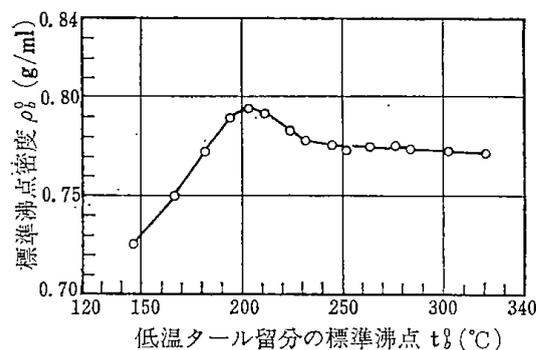


図 2・2-3 標準沸点と標準沸点密度との関係

3) 粘 度

高温タールの粘度については Briggs ら²⁾ による研究があるが、低温タールについてのものは見当たらない。

測定には、キャノンフェンスケ型ビスコメータを用い、温度変化 ±0.2°C の恒温水槽内で、20、40、60お

よび80°Cの各温度において流下時間が100~350秒になるような条件で測定した。

各試料について測定した粘度と温度との関係を表2・2-3に示す。これらの値は、同じ沸点の高温タール留分および正パラフィンの粘度²⁾とと比較していずれよりも大きかった。この関係を20°Cについて示したのが図2・2-4である。

温度による粘度の変化を示す関係式として、次の Andrade の式がある。

$$\mu = a \cdot \exp (b/T) \dots \dots \dots (2 \cdot 2-2)$$

表 2・2-3 粘度測定結果

| 試料番号 | 標準沸点 (°C) | 粘 度 (c.p.) | | | |
|------|-----------|------------|---------|---------|---------|
| | | 20 (°C) | 40 (°C) | 60 (°C) | 80 (°C) |
| 1 | 146.4 | 1.012 | 0.7375 | 0.5663 | 0.4464 |
| 2 | 166.7 | 1.644 | 1.121 | 0.8015 | 0.6101 |
| 3 | 181.0 | 2.649 | 1.558 | 1.085 | 0.7697 |
| 4 | 194.1 | 4.296 | 2.145 | 1.473 | 1.020 |
| 5 | 202.8 | 5.659 | 2.881 | 1.729 | 1.182 |
| 6 | 211.1 | 6.777 | 3.257 | 1.932 | 1.289 |
| 7 | 224.3 | 6.695 | 3.428 | 1.978 | 1.336 |
| 8 | 231.3 | 6.819 | 3.307 | 1.986 | 1.360 |
| 9 | 244.6 | 9.174 | 4.214 | 2.498 | — |
| 10 | 252.6 | 11.09 | 4.658 | 2.699 | 1.806 |
| 11 | 263.0 | 13.76 | 5.602 | 3.279 | 2.066 |
| 12 | 276.2 | 18.22 | 7.001 | 3.871 | 2.350 |
| 13 | 283.6 | 20.03 | 7.795 | 4.113 | 2.551 |
| 14 | 302.4 | 32.07 | 10.80 | 5.231 | 3.118 |
| 15 | 320.6 | — | 17.28 | 7.598 | — |
| 16 | 335.9 | — | 16.80 | 7.400 | 4.175 |

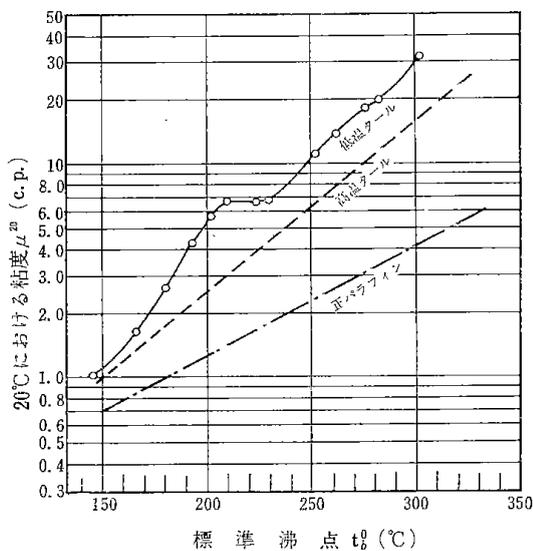


図 2・2-4 粘度の比較

ここに、 μ は粘度 [C.P.], T は温度 [°K], a および b はともに留分により決定される定数である。

各試料留分について得られた μ と $1/T$ との関係から最小自乗法により a と b を求めた。それらの結果と標準沸点との関係を、それぞれ、図2・2-5および図2・2-6に示す。

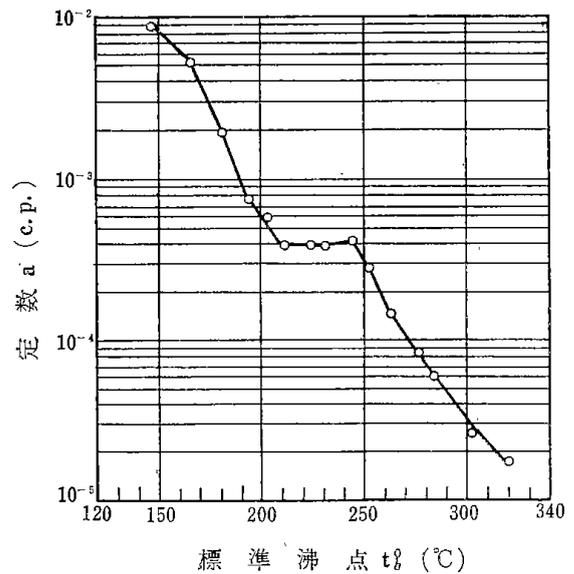


図 2・2-5 標準沸点と定数 a との関係

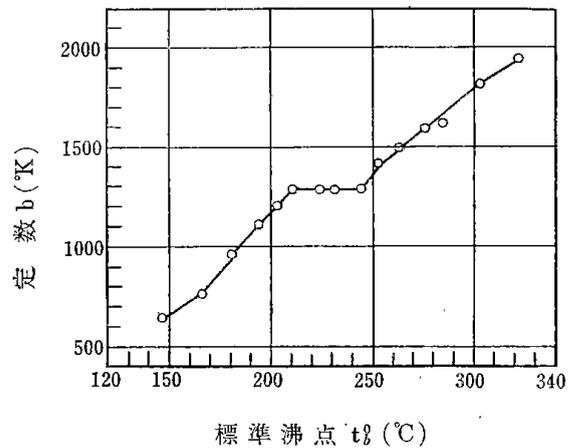


図 2・2-6 標準沸点と定数 b との関係

4) 分子量

高温タールについての実測値および推算法は報告されているが低温タールに関する報告は見当たらない。

測定には、ベンゼンを溶媒とした低温タールの各濃度の試料についての氷点降下度を測定し、それらの測定値を無限希釈の氷点降下度に外挿して求めた。ベンゼンは市販の特級品をそのまま使用し、温度差はサーミスタによる微小温度差記録計で測定した。

測定結果と各試料の標準沸点との関係を図2・2-7

に示す。また図2・2-7には正パラフィンおよび高温タール留分の文献値^{2),5)}を同時に示す。低温タール留分の分子量は高温タール留分のものよりも大きく、正パラフィンのものよりも小さいが、200°C近辺においては高温タール留分のものとはほぼ同じである。

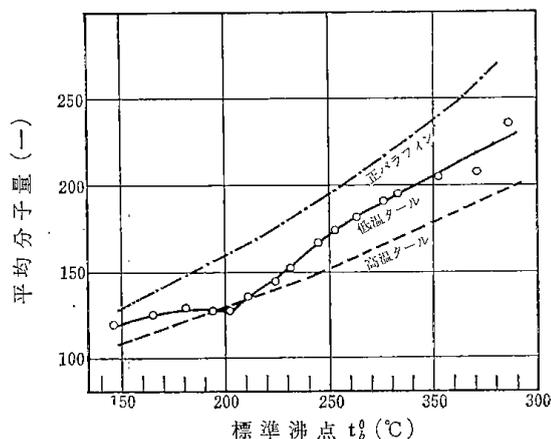


図 2・2-7 平均分子量の比較

5) 単位液容量当りのモル数

気液平衡の計算の際に容量%表示の精密蒸留曲線をモル%表示に変換しなければならないが、先に求めた分子量と密度の値から単位容量当りのモル数 [mol/l] を求めた。この結果を図2・2-8に示す。

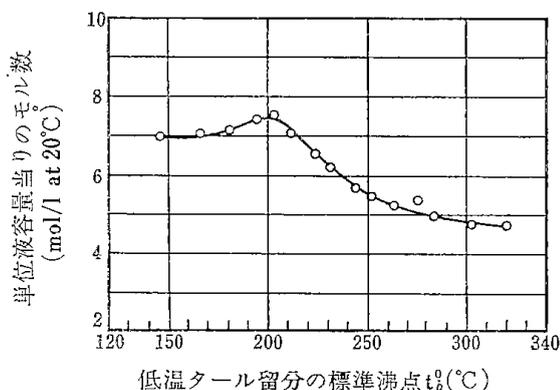


図 2・2-8 標準沸点とモル数

6) 蒸気圧

蒸気圧については、高温タールを狭留分に分けたものに対する報告がある³⁾が、低温タールについての報告は見当たらない。

測定には、図2・2-9に示す Swietoslawsky 型沸点測定器を用いて減圧下における沸点を求め、その時の圧力を蒸気圧とした。加熱は外側に巻いたニクロム線で行ない、測定範囲に適した電圧に設定して加熱量を調整した。なおこの設定点の近辺では、少々電圧を変化させても沸点が変わらないことを確認した。温度測

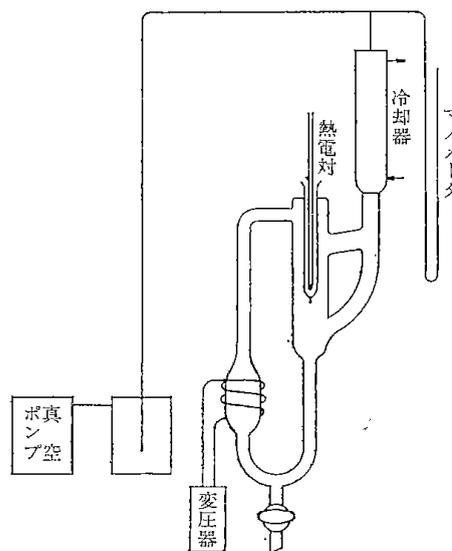


図 2・2-9 沸点測定装置

定は、純物質の沸点を使って検定した銅-コンスタンタン熱電対を用いてポテンシオメータで行なった。同一試料についての再現性は1°C以内であった。

各試料の蒸気圧と温度との関係を図2・2-10に示す。

中西⁷⁾によれば、蒸気圧は次式によってまとめることができる。

$$n_0^* + s \log P = \frac{\{0.007840 - 0.00215 \log P - 0.00010 (\log P)^2\}}{1/T - 0.0005514 + 0.000011 \log P} \dots\dots (2 \cdot 2 - 3)$$

ここに、 n_0^* は標準有効炭素数 [-], s は極性数 [-], P は蒸気圧 [atm], T は温度 [°K] である。

蒸気圧を表わす式としては、Antoine の式, Cox 線図による方法, 佐藤による方法⁸⁾ などがあるが、ここでは上記の中西の式を使ってまとめた。その理由は熱力学的な根拠から展開された式であり、その中に同

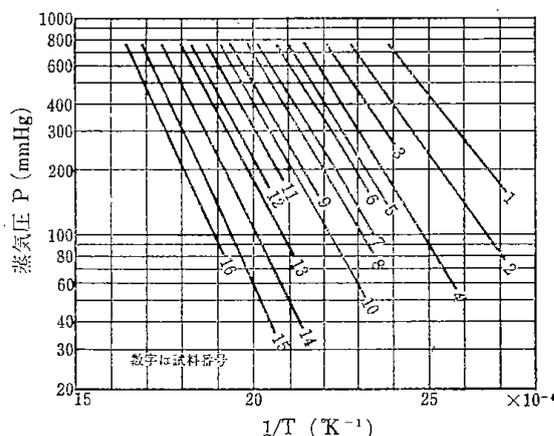


図 2・2-10 蒸気圧

じ標準沸点の正パラフィンからのずれを示す値である極性数 s が含まれていることであり、また未知定数の数が少ないということである。標準沸点における有効炭素数 n_0^* の値は標準沸点が求まれば、それに対応して一義的に決まってしまうので、実質的には未知数は一つと同じことになる。

式 (2.2-3) の $1/T$ と $\log P$ に実験値を代入し、最小自乗法によって n_0^* と s とを求めた。得られた s とその留分の標準沸点との関係を図2.2-11に示す。

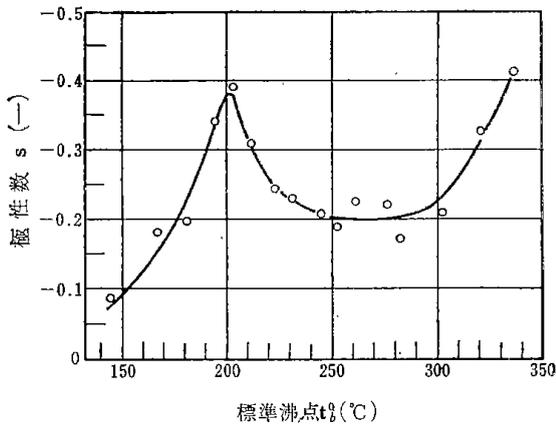


図 2.2-11 極性数

7) 蒸発潜熱

蒸気圧のデータを使って標準沸点における蒸発潜熱を推算することができる。

推算法はいずれも純物質についてのものを多成分の混合物に応用したもので、次に示すようないくつかの方法を検討した。

1. $\Delta H_v^0 = \left(-R \frac{d \ln P}{d 1/T}\right)_{T_b^0} \times \Delta Z_{ref}$ による方法。

2. 1.の方法において $\Delta Z = 0.95$ とおく。

3. 修正 Kistiakowsky 式

$\Delta H_v^0 = K T_b^0 (8.758 + 4.576 \log_{10} T_b^0)$ による方法

4. 蒸発エントロピによる方法。

$\Delta H_v^0 = T_b^0 \cdot \Delta S_v^0$ (2.2-4)

$\Delta S_v^0 = \frac{1}{\frac{s}{6.865 n_0^*} + \frac{1}{\Delta S_v^0 ref}}$... (2.2-5)

ここに、 ΔH_v^0 は標準沸点における蒸発潜熱 [kcal/g-mol], R はガス定数, P は蒸気圧 [atm], T は温度 [°K], ΔZ は圧縮係数 [-], K は定数 [kcal/°K·g-mol], T_b^0 は標準沸点 [°K], ΔS_v^0 は標準沸点における蒸発エントロピ [kcal/°K·g-mol], 添字 ref は沸点が同じ正パラフィンの標準沸点における値を示

す。 ΔS_v^0 の値としては、文献値⁹⁾をプロットして得られた曲線から読み取ったものを使用した。 s の値は図2.2-10から読み取って用いる。

上記各方法で得た値のうちで、4.の方法による値が各方法によって得た値の平均的な値を示すことがわかったので、この値を図2.2-12に示す。なお、あわせて正パラフィンの文献値を示す。

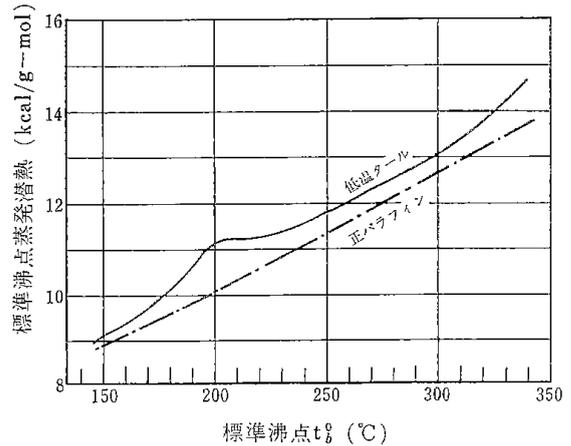


図 2.2-12 低温タール留分及び正パラフィンの標準沸点蒸発潜熱

まとめ

低温タールを沸点範囲の狭い留分に分取しその各留分についての密度、粘度、分子量および蒸気圧を測定した。これらの測定値をそれぞれ整理し、さらに蒸気圧の測定値から蒸発潜熱および単位容積当りのモル数を算出した。各物性値には共通して、標準沸点 200°C 付近に特異な傾向が認められた。200°C 近辺の留分には、酸性油分が多く含まれており、酸性油分は一般に強い極性を示すことから考えて、この傾向は、極性物質による会合現象などの影響であると思われる。

引用文献

- 1) Briggs, D. K. H., F. Popper; Trans. Instn. Chem. Engrs., **35**, 374 (1957)
- 2) Briggs, D. K. H.; J. Appl. Chem., **14**, 486 (1964)
- 3) 山田幾徳, 吉田高年, 望月要次, 浅川貞雄; コールタール, **14**, 112 (1962)
- 4) 北海道工業開発試験所報告, 第1号 (1966)
- 5) API Research Project 44, "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds".
- 6) 永廻登, 佐藤一雄, 清浦雷作; 工業化学計算法(上), P. 31 (1956), 広川書店
- 7) 佐藤一雄; "物性定数推算法", P. 193 (1954), 丸善
- 8) 中西浩一郎, 栗原秀和, 古越淳, 矢沢文雄; 化学工学協会第28年會要旨集, P. 162 (1963)

2・3 平衡蒸留曲線*

石油あるいはタールのような連続成分系の蒸留において、装置の設計および操作条件を決定するために必要な気液平衡関係を求める方法としては、大別して経験的な方法と理論的な方法がある。石油系については、経験的な方法として Nelson¹⁾、Edmister²⁾ などの方法があり、理論的な方法としては、Nelson¹⁾、高松ら³⁾、佐野ら⁴⁾ および Edmister²⁾ の方法がある。高温タール系については、Briggs ら⁵⁾、藤川ら⁶⁾ および山田ら⁷⁾ などの研究があるが、低温タールの気液平衡関係についての報告は見あたらない。

そこで、低温タールについて、ASTM 蒸留、精密蒸留および平衡蒸留を行ない、これらの測定値から、経験的な方法で平衡蒸留曲線を推定する相関図の作製

を試みた。また、Edmister²⁾ が石油系について発展させた気液平衡関係の理論的な計算を低温タールに適用し、2・2に示した物性値を使って平衡蒸留曲線を求め、実測値と比較した。

1) 試料

試料の原料とした低温タールの主な性状は図2・2-1に示したものである。試料としては、原料タールおよびこれを各留分にわけたものと、各留分を混合して種々の沸点範囲をもつように調整した混合油を使用した。各試料について、比重と酸性油分を測り、また、ASTM・D-86 (JIS・K-2254) の方法に準拠し ASTM 蒸留を行なった。それらの結果を表2・3-1に示す。なお、試料1は原料タール、2～5は各留分6～12は混合油である。

表 2・3-1 試料の性状

| 試料番号 | 比重 d_{4}^{20} | 酸性油分 % | A S T M 蒸 留 (°C) | | | | | | |
|------|--------------------|-----------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | 0% | 10% | 30% | 50% | 70% | 90% | 100%** |
| 1 | 0.969 | 32 | 145.0 | 194.0 | 232.0 | 286.0 | 340.0 | — | — |
| 2 | 0.818 | 4 | 111.0 | 131.0 | 143.0 | 154.0 | 165.0 | 185.0 | 220.0 |
| 3 | 0.933 | 41 | 163.5 | 179.0 | 187.0 | 194.0 | 203.5 | 226.0 | 280.0 |
| 4 | 0.960 | 42 | 187.0 | 220.5 | 224.5 | 229.0 | 235.0 | 248.0 | 285.0 |
| 5 | 0.984 | 29 | 195.0 | 279.5 | 302.5 | 319.0 | 335.5 | 354.5 | 370.0 |
| 6 | 0.855 | 18 | 111.0 | 140.0 | 153.5 | 167.0 | 182.0 | 205.0 | 255.0 |
| 7 | 0.904 | 35 | 125.0 | 166.0 | 180.0 | 190.5 | 200.0 | 215.0 | 265.0 |
| 8 | 0.947 | 43 | 178.0 | 200.0 | 207.0 | 214.0 | 223.5 | 239.5 | 270.0 |
| 9 | 0.909 | 30 | 128.0 | 168.0 | 189.5 | 207.5 | 223.5 | 249.0 | 320.0 |
| 10 | 0.917 | 22 | 121.0 | 161.0 | 194.0 | 229.5 | 266.0 | 311.5 | 355.0 |
| 11 | 0.938 | 25 | 124.0 | 182.0 | 224.0 | 269.0 | 302.0 | 331.0 | 360.0 |
| 12 | 0.947 | 25 | 111.0 | 171.5 | 234.5 | 286.5 | 314.5 | 340.0 | 355.0 |

** 100%の留出温度は外挿して求めた値である

2) 精密蒸留

精密蒸留装置には、公称理論段数80段の同心円筒型のものを使用した。精密蒸留曲線 (TBP 曲線) は、試料の仕込み量 50~150 ml, 上昇蒸気速度 20~150 ml/hr, 還流比 5/1~10/1 の操作条件で行ない、留出温度を銅—コンスタンタン熱電対とポテンシオメータにより測定して求めた。その結果を表2・3-2に示す。なお大気圧における留出温度が約 250°C 以上の留分の留出温度は、減圧下の留出温度を蒸気圧の式(2・2-3)により、大気圧に換算したものである。

3) 平衡蒸留

平衡蒸留装置には小島・平田式改良オスマー型平衡蒸留装置⁸⁾を使用した。平衡蒸留は各試料について大

気圧で行ない、平衡蒸留曲線 (EFV 曲線) を求めた。装置に試料を 150~450 ml 仕込み、気相側の温度を液相側よりも 2~5°C 高くして分縮を防ぎ、留出温度が 150~300 ml/hr となるように各ヒータの加熱量を調節した。蒸留が定常状態に達してから約 1 時間後に加熱を止め、気相および液相を抜き出し、それぞれの重量と比重を測定した。平衡温度はガラス管で保護したクロメル—アルメル熱電対 (ガラス製標準温度計にて検定したもの) により、液面下 0.5 cm の位置で測定した。その結果を表2・3-3に示す。

なお、表2・3-1、2 および 3 の各蒸留結果はそれぞれの留出温度と留出% (液容量) の実測値をプロットし、それらの点を滑らかな曲線で結んだ線上の値から読みとったものである。

4) ASTM 蒸留曲線からの平衡蒸留曲線の推定

* アロマテイクス Vol. 19 No. 11, 668 (1967)

富田稔・田中重信・西崎寛樹・西脇昭雄・安達富雄・加藤康夫

表 2・3-2 精密蒸留試験結果

| 試料 番号 | 精 密 蒸 留 (°C) | | | | | | |
|----------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| | 0 vol% | 10 vol% | 30 vol% | 50 vol% | 70 vol% | 90 vol% | 100 vol%* |
| 1 | 56.0 | 175.0 | 217.5 | 290.5 | — | — | — |
| 2 | 56.0 | 113.0 | 134.5 | 149.0 | 166.0 | 192.0 | 220.0 |
| 3 | 79.0 | 161.0 | 180.0 | 192.0 | 205.0 | 237.0 | 302.0 |
| 4 | 127.5 | 207.5 | 217.0 | 226.0 | 238.5 | 258.0 | 301.5 |
| 5 | 154.0 | 254.5 | 291.5 | 325.5 | 348.5 | 368.0 | 380.0 |
| 6 | 75.0 | 121.0 | 142.0 | 159.5 | 181.5 | 208.0 | 257.0 |
| 7 | 80.0 | 136.0 | 167.0 | 185.0 | 198.5 | 220.0 | 263.0 |
| 8 | 93.5 | 179.0 | 199.0 | 212.0 | 227.0 | 250.0 | 300.0 |
| 9 | 83.0 | 138.0 | 171.5 | 204.5 | 222.0 | 259.0 | 311.5 |
| 10 | 70.5 | 140.5 | 175.0 | 224.5 | 269.5 | 325.0 | 354.0 |
| 11 | 105.5 | 147.5 | 204.5 | 267.0 | 309.5 | 344.5 | 385.5 |
| 12 | 96.0 | 155.0 | 219.5 | 283.5 | 325.5 | 354.0 | 372.5 |

* 100 vol%の留出温度は外挿して求めた値である

表 2・3-3 平衡蒸留測定結果

| 試料 番号 | 平 衡 蒸 留 (°C) | | | | | | |
|----------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|
| | 0 vol%** | 10 vol% | 30 vol% | 50 vol% | 70 vol% | 90 vol% | 100 vol%** |
| 1 | 205.0 | 218.5 | 244.0 | 275.0 | 305.0 | — | — |
| 2 | 133.0 | 139.0 | 144.5 | 149.5 | 154.0 | 158.0 | 160.0 |
| 3 | 177.0 | 182.5 | 190.0 | 194.5 | 199.0 | 208.0 | 217.0 |
| 4 | 220.0 | 223.0 | 225.0 | 227.5 | 230.0 | 235.0 | 240.0 |
| 5 | 280.0 | 293.0 | 307.5 | 315.0 | 321.0 | 328.0 | 333.0 |
| 6 | 145.0 | 148.5 | 155.0 | 162.0 | 169.0 | 176.0 | 180.0 |
| 7 | 163.0 | 169.5 | 176.0 | 182.0 | 187.0 | 190.0 | 195.0 |
| 8 | 200.0 | 203.5 | 208.0 | 212.5 | 216.0 | 222.0 | 225.0 |
| 9 | 178.0 | 178.0 | 188.5 | 198.5 | 208.0 | 218.0 | 225.0 |
| 10 | 170.0 | 180.5 | 199.5 | 219.0 | 239.5 | 260.5 | 275.0 |
| 11 | 190.0 | 206.0 | 228.0 | 249.0 | 269.5 | 290.5 | 305.0 |
| 12 | 180.0 | 206.0 | 238.5 | 265.5 | 286.0 | 303.0 | 310.0 |

** 0および100 vol%の留出温度は外挿して求めた値である

従来、石油系および高温タールについて、その ASTM 蒸留曲線から EFV 曲線を経験的に推定することが行なわれている^{1,2,6)}が、低温タールについてはそのような報告が見られない。そこで、Nelson¹⁾と Edmister²⁾の著書に示された石油系についての相関図を用いて EFV 曲線を推定し、実測値と比較すると図2・3-1のようになる。図から明らかなように、Nelson および Edmister のそれぞれの相関図を用いた推定値はいずれも実測値よりも大きい。そこで、実測値に基づいて低温タール系の EFV 曲線を推定する新しい相関図の作製を試みた。

まず、EFV 曲線の50%留出温度を推定するにあたり、ASTM 蒸留曲線上の50%留出温度の代りに、

ASTM 蒸留曲線上の10%と70%留出度を結ぶ直線上の50%留出温度を用いることにする。この50%留出温度と Nelson の相関図を用いて推定した EFV 曲線の50%留出温度と実測値との比較を図2・3-2に示す。大きく外れている試料12を除いて引いた直線に基づいて、図2・3-3に示すような EFV 曲線の50%留出温度を推定する相関図を得た。

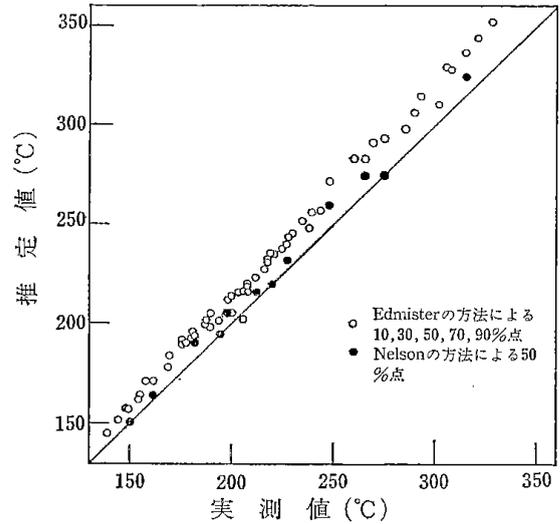


図 2・3-1 従来の方法による推定値と実測値との比較

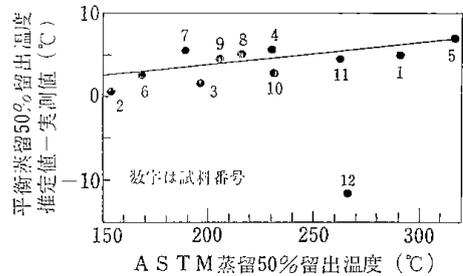


図 2・3-2 平衡蒸留50%留出温度の推定値と実測値との比較

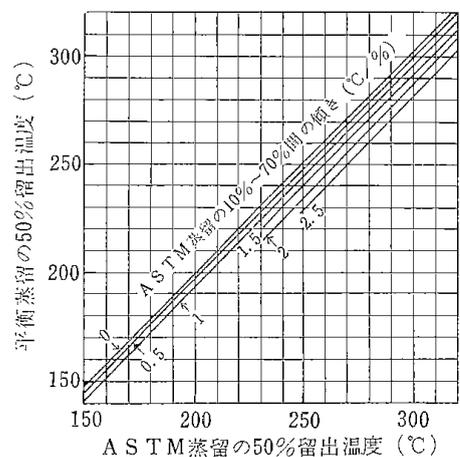


図 2・3-3 50%留出温度の相関図

つぎに、ASTM 蒸留曲線および EFV 曲線の留出 %が 0%~10%、10%~30%、30%~50%、50%~70%、70%~90%、90%~100%の各区間における温度勾配の相関を、Edmister の方法にならって求めたものが図 2・3-4 である。

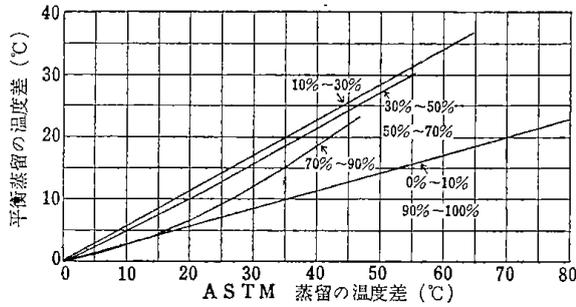


図 2・3-4 温度勾配の相関図

図 2・3-3 と図 2・3-4 の相関図を用いて、ASTM 蒸留曲線から EFV 曲線を推定する手順は、まず、ASTM 蒸留曲線の 10% と 70% とを結んだ直線上の 50% 温度と 10%~70% 間の傾きとから、図 2・3-3 を使って、平衡蒸留曲線の 50% 留出温度を求める。つぎに ASTM 蒸留曲線の 0%~10%、10%~30%、30%~50%、50%~70%、70%~90%、90%~100% の各区間における温度差を出し、図 2・3-4 を使って、平衡蒸留曲線の対応するそれぞれの区間における温度差を求め、先に求めた 50% 留出温度とから、平衡蒸留曲線の 0%、10%、30%、50%、70%、90%、100% の各温度を求める。このようにして、各試料について推定した平衡蒸留曲線の推定値と実測値との比較を 図 2・3-5 に、また、ASTM 蒸留曲線、EFV 実測値および推定曲線を 図 2・3-6 に示す。ASTM 蒸留曲線

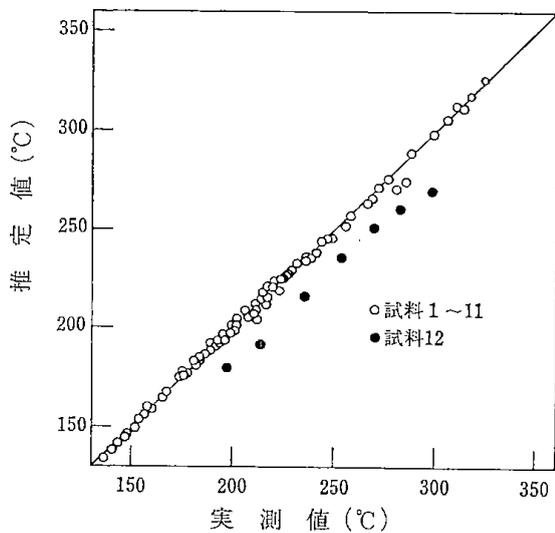
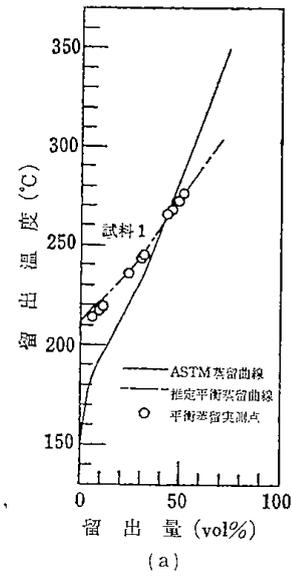
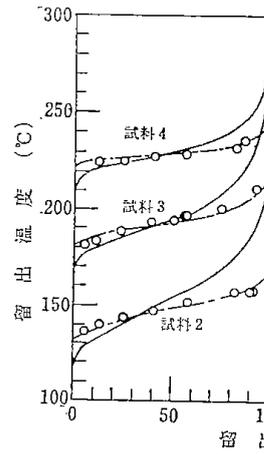


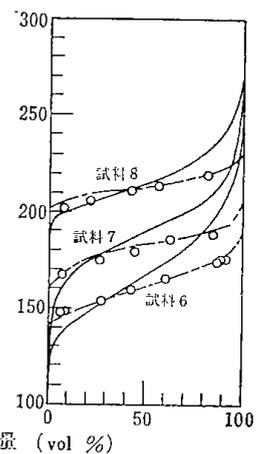
図 2・3-5 相関図による推定値と実測値との比較



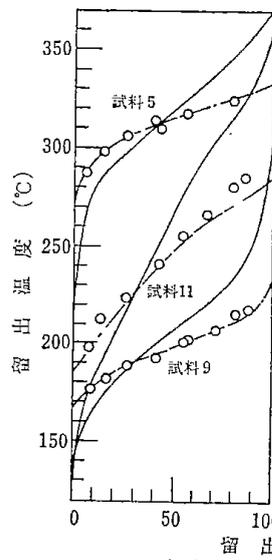
(a)



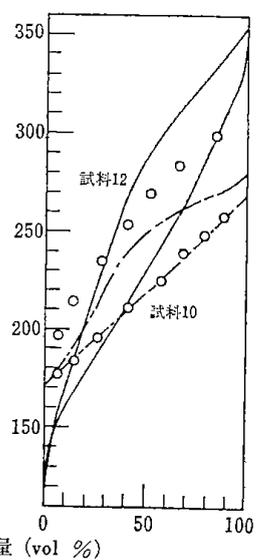
(b)



(c)



(d)



(e)

図 2・3-6 ASTM 蒸留曲線と平衡蒸留曲線

蒸留曲線が50%留出温度附近で大きく彎曲している試料12を除いては、本法による推定値は実測値とよく合致している。

5) 精密蒸留曲線からの平衡蒸留曲線の推定

a) 計算式

石油系、タール系のような油は、その成分がほぼ連続的に分布しており、その TBP 曲線は連続的な曲線となる。このような TBP 曲線を直接使って蒸留計算を解析的に行なう方法が Edmister の積分法²⁾である。この方法を低温タールにも適用して平衡蒸留曲線を計算する。

その計算式を次に示す。

$$W_v = \int_0^{W_f} \frac{\alpha dW_f}{V\alpha + (1-V)I} \dots\dots\dots (2 \cdot 3-1)$$

$$W_l = \int_0^{W_f} \frac{I dW_f}{V\alpha + (1-V)I} \dots\dots\dots (2 \cdot 3-2)$$

ここに、 W_f 、 W_l および W_v はそれぞれ、原料、液相留分および気相留分の精密蒸留のステルポット中に残存する液留分の割合 (モル分率)。I は $1/K_r$ (K_r は基準留分の平衡比)。V は気液平衡時の気相の割合 (モル分率)。α は任意の留分の比揮発度 ($\alpha = K/K_r$)、K は任意の留分の平衡比。

式 (2・3-1)、式 (2・3-2) の積分計算を簡単化するために、分割法²⁾ による次のような計算式がある。

$$W_v = \sum_{i=1}^n \left[\frac{W_f' - W_f''}{V \ln \frac{\alpha'}{\alpha''}} \ln \frac{V\alpha' + (1-V)I}{V\alpha'' + (1-V)I} \right]_i \dots\dots\dots (2 \cdot 3-3)$$

$$W_l = \sum_{i=1}^n \left[\frac{W_f' - W_f''}{(1-V) \ln \frac{\alpha'}{\alpha''}} \ln \frac{\alpha' \{V\alpha'' + (1-V)I\}}{\alpha'' \{V\alpha' + (1-V)I\}} \right]_i \dots\dots\dots (2 \cdot 3-4)$$

ここに、'および''はそれぞれ積分区間を n 区間に分割した場合の各区間の初めと終りを表わす。

計算に必要なデータは各試料のモル%表示の TBP 曲線と基準沸点の平衡比 K_r および各留分の比揮発度 α である。

b) 基準留分の平衡比

基準留分を石油系にならって、標準沸点 $t_b^0 = 176.7^\circ\text{C}$ (350°F) の留分とする。

低温タール留分を理想混合物とすれば、基準留分の気液平衡比 K_r は次式で表わされる。

$$K_r = \frac{P_r}{\pi} \dots\dots\dots (2 \cdot 3-5)$$

ここに、 P_r は基準留分の蒸気圧、 π は全圧である。

式(2・3-5) に2・2に示した蒸気圧の式 (2・2-3) から算出した P_r を入れると、基準留分の平衡比 K_r と温度との関係は図 2・3-7 のようになる。

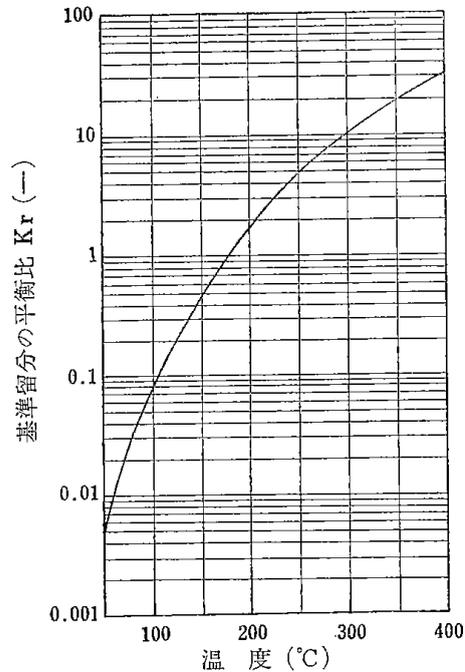


図 2・3-7 全圧が 1 気圧の場合

c) 比揮発度

低温タール留分を理想混合物と仮定すれば、その比揮発度 α は次の式で求められる。

$$\alpha = \frac{K}{K_r} = \frac{P/\pi}{P_r/\pi} = \frac{P}{P_r} \dots\dots\dots (2 \cdot 3-6)$$

ここに、P は留分の蒸気圧である。

式 (2・3-6) に蒸気圧の式 (2・2-3) から算出した P および P_r を入れ、比揮発度と温度との関係を留分の標準沸点をパラメータとして示すと図 2・3-8 のようになる。

d) 推定結果

実際の計算は式 (2・3-3)、式 (2・3-4) の分割法により「HITAC 201」を使用して行なった。

計算の手順は、まず、図 2・2-8 の各留分の単位液容量当りのモル数、mol/l を用いて、容積%表示の TBP 曲線をモル%表示に変換する。次に、図 2・3-7 の基準沸点留分の平衡比 K_r および図 2・3-8 の各留分の比揮発度 α を用いて、 W_r と α の関係および V の値を式 (2・3-3)、式 (2・3-4) に与えて、 W_r の積分区間 0 ~ 1 の積分値が、 $W_v = 1$ 、 $W_l = 1$ を満足するような I の値を試行法により求める。この I (= $1/K_r$) が決まると図 2・3-7 より平衡温度が求ま

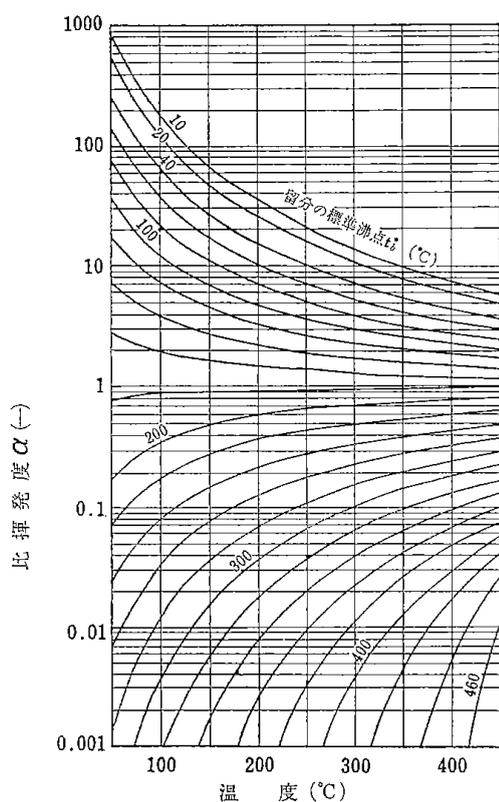


図 2・3—8 比揮発度

る。この操作を繰返し、モル%表示の EFV 曲線上の各点と、その各点における気相および液相の TBP 曲線とを求める。さらに、このモル%表示の EFV 曲線を、気相および液相の TBP 曲線を使って容積%表示に変換する。このようにして各試料の容積%表示の TBP 曲線から容積%表示の EFV 曲線を求めた。その計算値と実測値との比較を図 2・3—9 に示す。両値の平均誤差は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

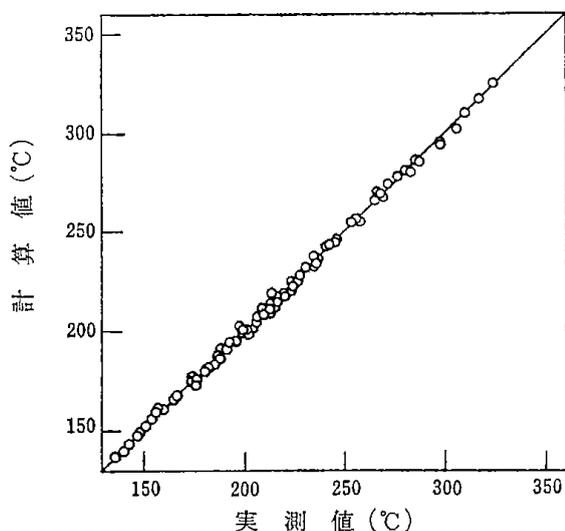


図 2・3—9 計算値と実測値との比較

本計算法によれば、図 2・3—6 のように経験法では精度よく推定できなかったものについても良好な推定ができる。また、沸点および露点の値としては、前記の経験法よりも正確な値が得られ、さらに、経験法では得られない気相と液相留分の TBP 曲線を得ることもできる。

まとめ

低温タールとその各留分および各留分の混合油について ASTM 蒸留、精密蒸留および平衡蒸留を行ない、平衡蒸留曲線の推定法を検討し、次の結果を得た。

- 1) ASTM 蒸留曲線から平衡蒸留曲線を推定する相関図を Nelson¹⁾ の方法および Edmister²⁾ の方法にならって作製した。
- 2) 精密蒸留曲線から積分法により平衡蒸留曲線を求めた。計算値と実測値との平均誤差は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

文 献

- 1) Nelson, W. L.: "Petroleum Refining Engineering", 3rd ed., (1949), McGraw-Hill.
- 2) Edmister, W. C.: "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Vol 1. (1961) Gulf Publ. Co..
- 3) 高松, 高岡: 化学工業, **14**, 891, 999, 1193, 1202 (1963).
- 4) 佐野: 藤永田技報 (1965).
- 5) Briggs, D. K. H., F. Popper: Trans. Instn. Chem. Engrs., **35**, 369 (1957).
- 6) 藤川, 久郷: 北海道大学工学部研究報告, No. 31, 145 (1962).
- 7) 山田, 吉田: コールタール, **14**, 112 (1962).
- 8) 小島, 平田: 化学工学, **24**, 214 (1960).

2・4 低温タールによる金属試験片の腐食

低温タール蒸留装置を設計するときの最適材料を得る手がかりとして、低温タールによる各種金属材料の腐食について実験を行なった。この種の実験については、これまでに、Cronav¹⁾、小川²⁾、安藤・山本³⁾、唐沢⁴⁾らの報告がある。

小川²⁾は200±20°Cのコールタールによる各種金属材料の腐食試験を行ない、18-8ステンレス鋼(含 Mo) > 18-8 ステンレス鋼 (Mo を含まず) > 13 Cr 鋼 > アルミニウム合金 > FC (鋳鉄) > SC (一般構造用炭素鋼) > HCM (クロムモリブデン鋼) > Brass (黄銅) なる順に耐食性が低下し、S, NH₃, Cl, H₂O などを腐食成分としている。

安藤・山本³⁾は、腐食原因として、酸性油分の作用、硫黄化合物の作用、塩素化合物の作用をあげ、その対策としては、特殊鋼を使用するのが効果的であり、13 Cr 鋼が著るしく腐食され難いとの結果をえて

いる。

また唐沢⁴⁾は、クレオソート油に対しては、アルミニウム > 鉛錫合金 > 鉄 > 亜鉛 > 鉛 > 真鍮 > 銅、ベンゾールに対しては、鋼 > アルミニウム > 銅なる順に耐食性が悪くなり、高温の時の水分の存在は腐食を著るしく促進し、フェノール類に対しては、ニッケルまたはクロム鋼は腐食抵抗が大きいと述べている。

Cronav¹⁾は、実験室、プラントへの挿入試験、腐食物質の添加試験、粗タールの腐食実験を行ない、耐腐食性材料として SUS 32, SUS 33 が良い成績を示し、特に腐食の激しい装置ではハステロイ B, C が良好との結果をえている。

1) 試験片

試料は、ステンレス鋼3種、鋼材2種、銅合金2種アルミニウムおよびその合金3種、計10種を使用した。その化学組成を表2・4-1に示す。

試験片は厚さ 1mm の市販板材より圧延方向に平

表 2・4-1 試験片の化学組成

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Fe | Cu | Mg | Zn | A | Pb |
|---------|--------|--------|---------------|---------|---------|------------------|------------------|---------------|-----------------|------------------|-------------|--------|--------|----------------|
| SUS 24 | 0.12 ↓ | 0.75 ↓ | 1.00 ↓ | 0.04 ↓ | 0.03 ↓ | — | 16.00 } 18.00 | — | 残部 | — | — | — | — | — |
| SUS 27 | 0.08 ↓ | 1.00 ↓ | 2.00 ↓ | " | " | 8.00 } 11.00 | 18.00 } 20.00 | — | " | — | — | — | — | — |
| SUS 32 | " | " | " | " | " | 10.00 } 14.00 | 16.00 } 18.00 | 2.00 ~3.00 | " | — | — | — | — | — |
| 冷延鋼 | 0.12 ↓ | 0.15 ↓ | 0.25 ~0.50 | 0.045 ↓ | 0.050 ↓ | — | — | — | " | — | — | — | — | — |
| 熱延鋼 | " | " | " | 0.110 ↓ | 0.060 ↓ | — | — | — | " | — | — | — | — | — |
| 黄銅 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.50 ↓ | 58.00 } 62.00 | — | 残部 | — | — |
| 洋白 | — | — | 0.5 ↓ | — | — | 16.5 ~19.5 | — | — | — | 61.0 ~67.0 | — | " | — | Fe+Pb 1.5 ↓ |
| 高力アルミ合金 | — | 0.8 ↓ | 0.40 ~1.0 | — | — | — | 0.10 ↓ | — | Si+Fe 1.0 ↓ | 3.5 ~4.5 | 0.2 ~0.8 | 0.25 ↓ | 残部 | — |
| 耐食アルミ合金 | — | — | 0.10 ↓ | — | — | — | 0.15~ 0.35 | — | Si+Fe 0.45 ↓ | 0.10 ↓ | " | 0.10 ↓ | " | — |
| 純アルミニウム | — | — | " | — | — | — | — | — | Si+Fe 1.0 ↓ | 0.20 ↓ | — | " | 99.0 ↑ | — |

行に 40×15×1mm の寸法のを切り出し、やすり、エメリーペーパーで研磨後(エメリーペーパー%にて表面仕上げ)、ベンゼン、アルコール、エーテルで洗浄、圧風で乾燥したのち、デシケータ中に1時間放置し、寸法、重量を測定して試験片とした。

実験終了後、試験片をとり出し、ベンゼン、アルコール、エーテルで洗浄、圧風で乾燥し、デシケータ中に1時間放置後、腐食減量を測定した。なお、試験片

は腐食液中にステンレス鋼線又は絹糸で懸吊した。図2・4-1は試験片の形状寸法を示す。また表面仕上げした試験片の表面状態を写真2・4-1に、市販のままの試験片の表面状態を写真2・4-2に、試験片の光学顕微鏡組織を写真2・4-3に示す。

2) 実験方法および結果

腐食減量の測定は、重量変化が0.3mgをこえた場合にのみ、その値を採用し、0.2mg以下のときは、秤量誤差とし、腐食による変化がないものとして処理

* 鈴木智・鶴江孝

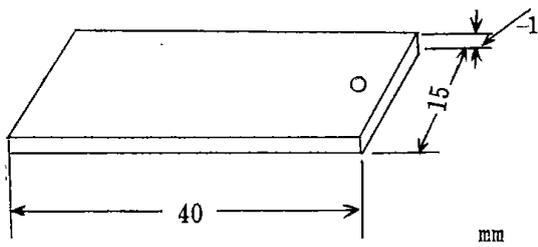


図 2・4—1 試験片の寸法

した。

腐食度の単位は、 $mdd = (\text{腐食減量}) / (\text{表面積}) (\text{日数}) = [\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ day}]$ 浸食度の単位は $\text{cm}/\text{day} = (\text{腐減食量}) / (\text{表面積}) (\text{日数}) (\text{密度})$ をとった。mdd は試験片の密度が加味されていないため、この値によって密度の異なる試験片の腐食度は比較できない。したがって密度の異なる試験片の腐食量を比較するため一部 cm/day で表わした。

a) 予備試験

試験材料の腐食傾向を求めるために、硫酸試験および RGY 試験を行なった。

i) 硫酸試験

アルミニウムを除く 7 種の試験片について試験した。300 ml のトールビーカーに 250 ml の硫酸を入れ、恒温水槽で一定温度に保ち、試験片を所定時間浸漬し、水洗、乾燥後、腐食減量を測定した。硫酸濃度は、5%、30%、試験温度は、30°C、80°C、腐食時間は 2 時間および 5 時間である。

試験後の減量 (重量%) を表 2・4—2 に示す。この値を g/dm^2 または mg/dm^2 に換算したのが図 2・4—2 である。

ii) RGY 試験

電気化学的に腐食傾向を求めるために RGY 試験を行なった。トールビーカーに 250 ml の硫酸を入

表 2・4—2 硫酸試験結果

| 試験条件 | | | 試験片 | | | | | | | |
|------|----|----|-------|-------|-------|--------|------|------|-------|--|
| % | °C | hr | SUS24 | SUS27 | SUS32 | 熱延銅 | 冷延銅 | 黄銅 | 洋白 | |
| 5 | 30 | 2 | 2.4 | 0.2 | 0.0 | 0.48 | 0.38 | 0.01 | 0.018 | |
| 5 | 30 | 5 | 5.0 | 0.6 | 0.0 | 1.03 | 0.88 | 0.03 | 0.03 | |
| 5 | 80 | 2 | 52.0 | 4.0 | 0.0 | 9.8 | 7.3 | 0.04 | 0.04 | |
| 5 | 80 | 5 | 90.0 | 6.8 | 0.1 | 26.3 | 23.5 | 0.10 | 0.08 | |
| 30 | 30 | 2 | 6.4 | 1.4 | 0.5 | 1.9 | 1.7 | 0.00 | 0.01 | |
| 30 | 30 | 5 | 17.7 | 3.7 | 1.1 | 3.5 | 4.0 | 0.02 | 0.02 | |
| 30 | 80 | 2 | 90.0 | 45.6 | 6.2 | 75.0 | 18.2 | 0.02 | 0.03 | |
| 30 | 80 | 5 | 99.0 | 98.0 | 15.6 | > 1.00 | 84.0 | 0.03 | 0.07 | |

% { 腐食量 / 腐食前の重量 } × 100

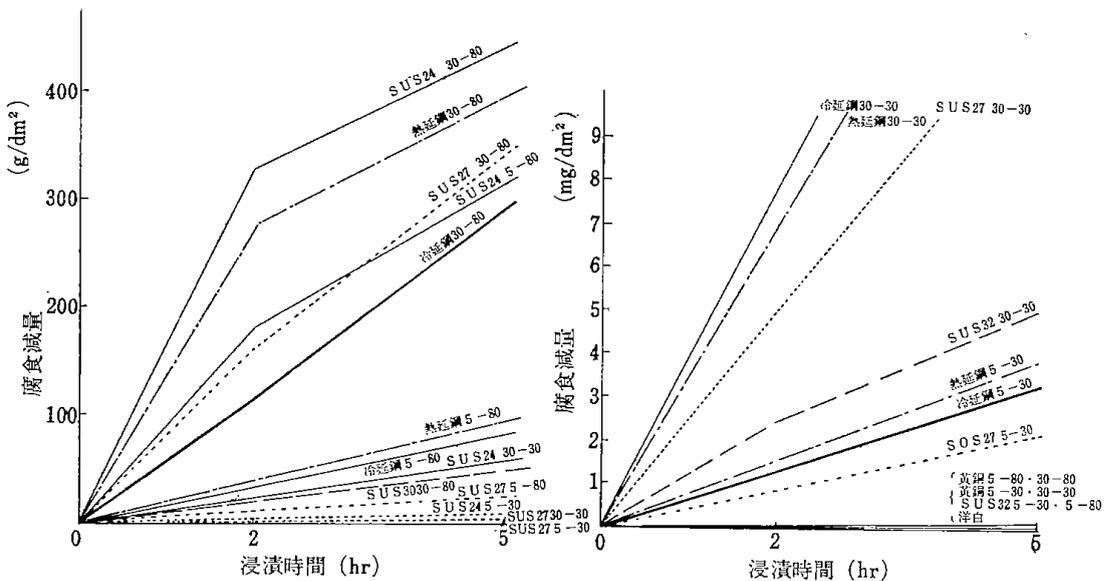


図 2・4—2 腐食減量

れ、一定温度に保持し、硫酸試験と同形同大の試験片を 10 mm の間隔に保って浸漬し、浴電圧を印加したときの電流をなるべく短時間（1分程度）で求めた。印加電圧は 0.01~0.1 V または 0.1~1.0 V とした。

試験結果を図 2・4-3 に示す。これは硫酸試験とはほぼ同じ傾向を示している。

なお、この試験を低温タール中でも行ない、二つの液中での相関を求めようとしたが、タール中での電気伝導度は極めて低く、現在手持ちの装置では、測定が不可能であった。

b) 低温タール中での試験

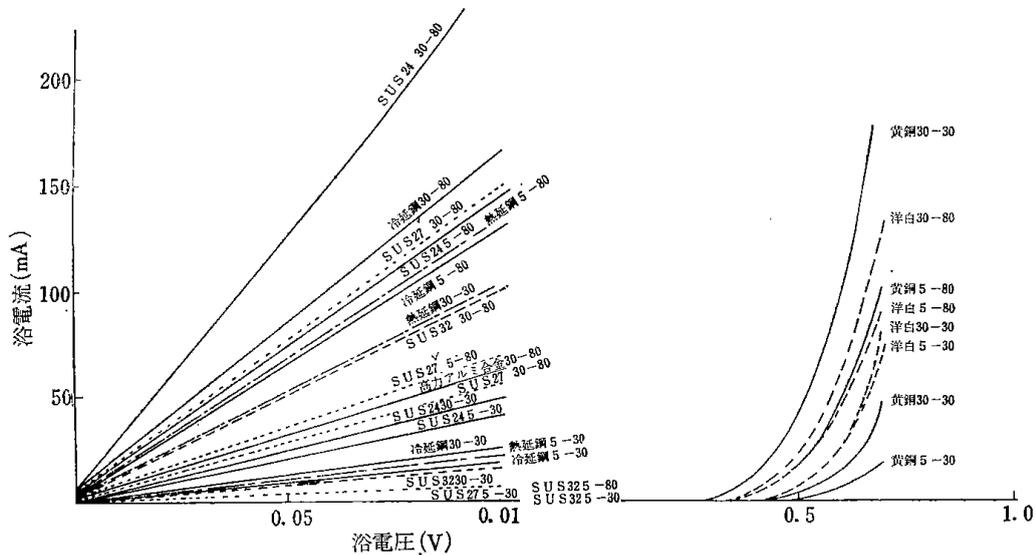


図 2・4-3 RGY 試験結果

表 2・4-3 常温浸漬試験結果

| 試験片 | 3個の平均腐食量 (mg) | mdd | cm/day × 10 ⁻⁶ | 観 察 |
|----------|---------------|------|---------------------------|----------------------|
| S U S 24 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 変化は認められなかった |
| S U S 27 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | " |
| S U S 32 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | " |
| 熱 延 鋼 | 4.4 | 7.8 | 1.0 | 200~300時間で変色 |
| 黄 銅 | 0.5 | 0.88 | 0.10 | 100時間で全面変色, 光沢失う |
| 洋 白 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100時間で一部変色 |
| 燐 青 銅 | 3.7 | 6.5 | 0.76 | 100時間で全面黒紫色に変色, 光沢失う |
| 発条用燐青銅 | 2.9 | 5.1 | 0.60 | " |
| 高力アルミ合金 | 2.1 | 3.8 | 1.4 | 100時間で一部変色 |
| 耐食アルミ合金 | 1.7 | 3.0 | 1.1 | " |

100・200・300・400・500・1,000時間後腐食量を測定

単位 mdd

ii) 加温浸漬試験

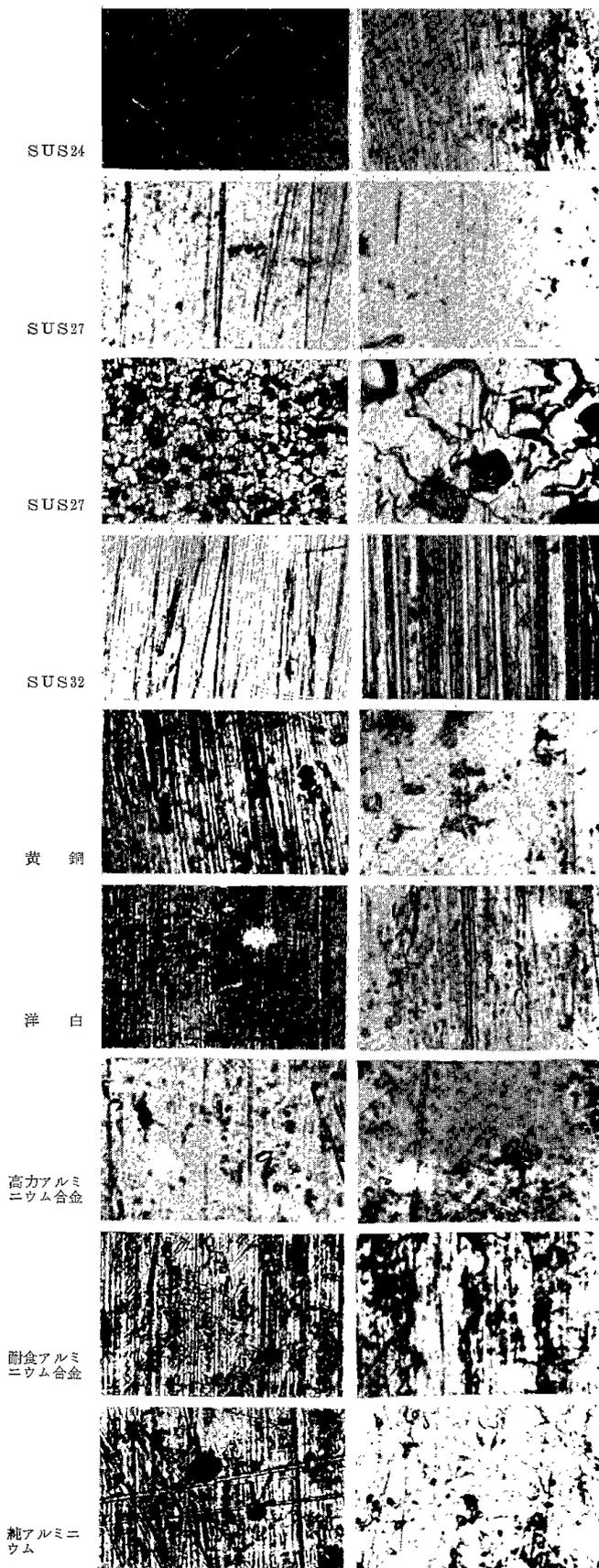
低温タール 500 ml を 1 ℓ 冷却器付三角フラスコに入れ、試験片 2 コを懸吊し、90~100℃で所定時間試

i) 常温浸漬試験

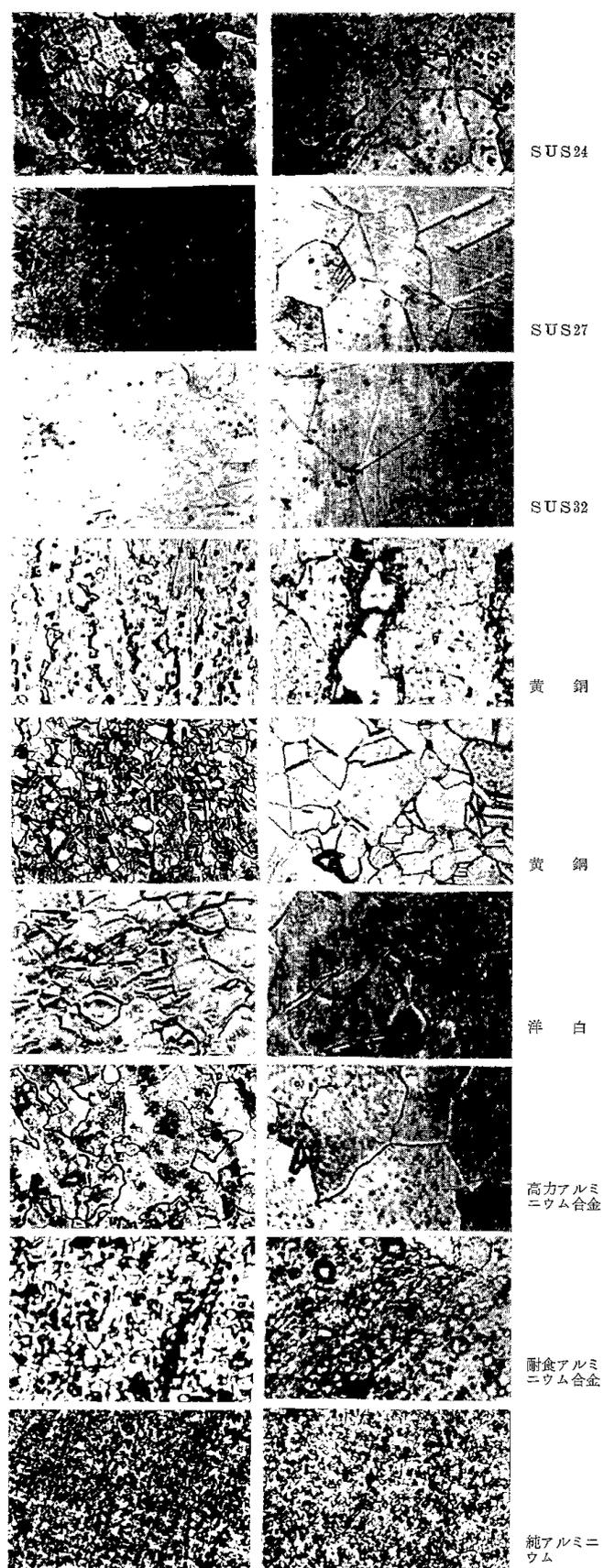
低温タール 250 ml (試験片表面積に対して 20 ml/cm²) を容積 300 ml のトルビーカーに入れ、試験片を懸吊した。なお、液の蒸発を防ぐため、シャーレでふたをした。試験時間は、100時間、200時間、300時間、400時間、500時間、1,000時間である。

試験結果を表 2・4-3 に示す。常温では 1,000 時間後でもほとんど腐食されず、ステンレス鋼はまったく腐食されなかった。なお、100 時間後で、ステレス鋼以外の試験片では一部または全面が変色して、金属光沢を失い、アルミニウムは、カビ状の斑点が観察された。

験した。試験時間は 10 時間、20 時間、100 時間、200 時間、300 時間、400 時間、800 時間、1,000 時間である。なお 10 時間、20 時間の場合、液面より上の蒸気気流中



×100 (×2) ×400 (×2)
 写真 2・4-2 表面状態 (市販品)



×100 (×2) ×400 (×2)
 写真 2・4-3 光学顕微鏡組織

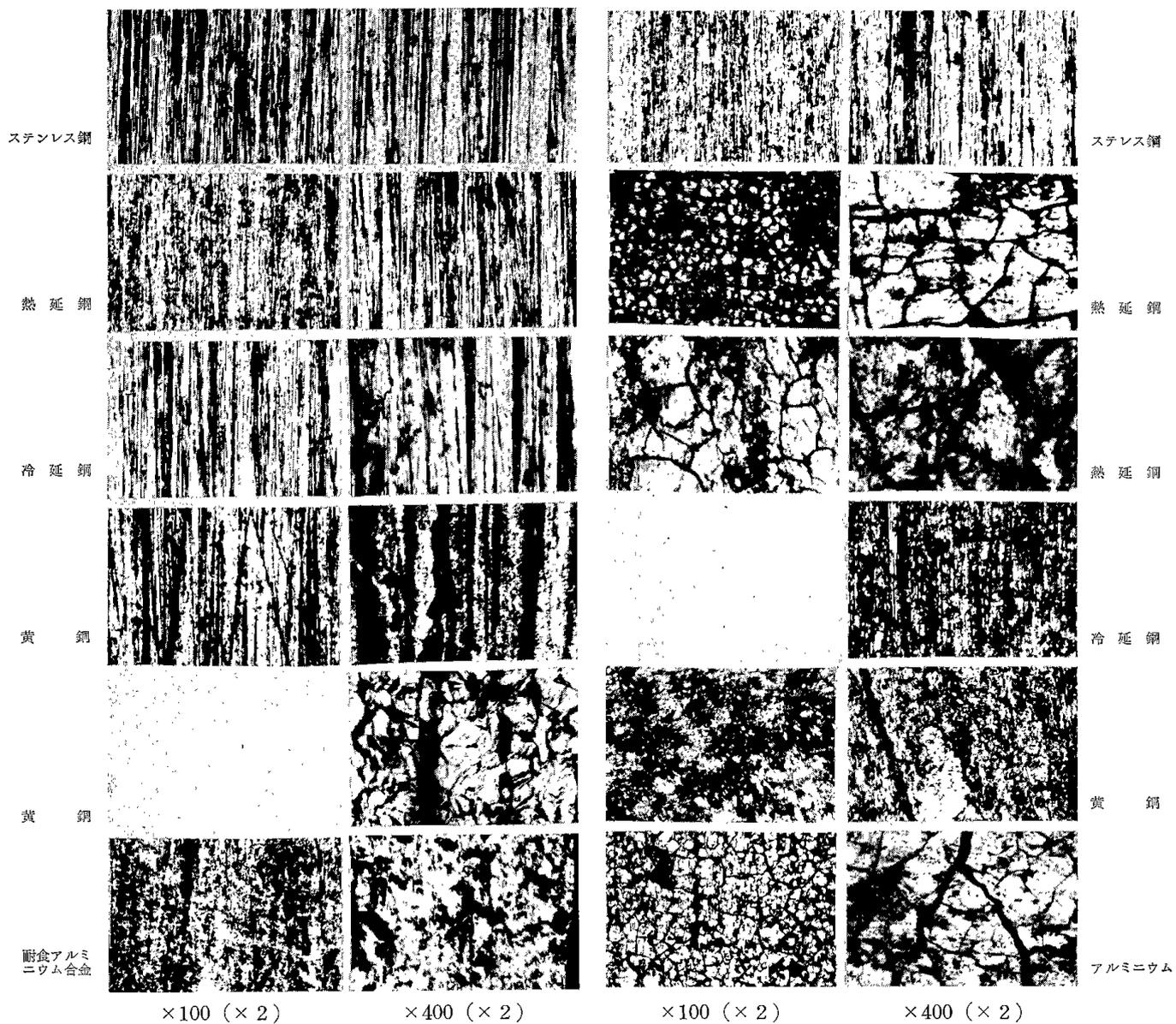


写真 2-4-5 試験後の表面状態
90°C粗タール中へ 1000 hr 浸漬
試験片は 0/3 仕上げのもの

写真 2-4-5 試験後の表面状態
300°C粗タール中へ 200 hr 浸漬
試験片は 0/3 仕上げのもの

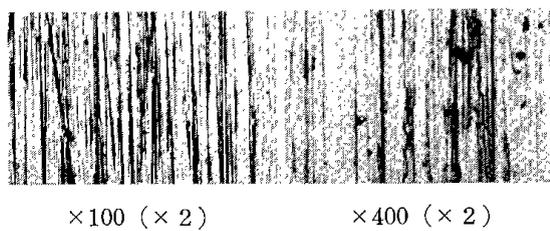


写真 2-4-1 表面状態 (表面仕上)

に試験片1コを懸吊し、蒸気による腐食量もあわせて測定した。装置の概略を図2・4-4に示す。

試験結果を表2・4-4に示す。1,000時間のような長時間の場合に比べて、短時間の試験での腐食度が大きい、原因はよくわからない。

加熱浸漬試験においても、ステンレス鋼は、腐食されず、普通鋼板(熱、冷延鋼)も、銅合金、アルミニウム合金に比較して腐食速度は小さい。なお、蒸気中の場合は、液中の場合より腐食速度が小さい。

写真2・4-4は、1,000時間後の腐食状態を示し、黄銅、耐食アルミニウム合金は腐食されているが、鉄鋼は原組織のままである。

iii) 高温高压腐食試験

低温タールを 20 ml/cm² の割合で、図2・4-5に示すような容量 0.4 ml の静置式オートクレーブ(SUS 27 製)に入れて試験片を懸吊し、100~300°C(圧力 0~5~300 kg/cm²) の温度で、所定時間加熱後放冷し腐食減量を測定した。試験時間は10時間、12時間、20時間、100時間、200時間、400時間である。所定温度までの加熱時間は1~2時間、室温までの放冷時間は12時間である。

試験結果を表2・4-5に示す。ステンレス鋼は100~400°Cまで腐食がみられなかった。熱延鋼、冷延鋼では温度とともに腐食速度が大きくなるが、300°Cで若干特異点がみられる。黄銅、洋白は、高温になるにつれて腐食速度が大となる。アルミニウム合金は、温度による変化はほとんどみられない。300°Cでは、腐食増量が認められるが、これはコールター中の生成物が付着したものと考えられる(腐食量の測定は、他の方法と同じ)。高温のタールに対する腐食抵抗は、ステンレス鋼がもっとも秀れ、軟鋼板、アルミニウム合金、銅合金の順に低下する。

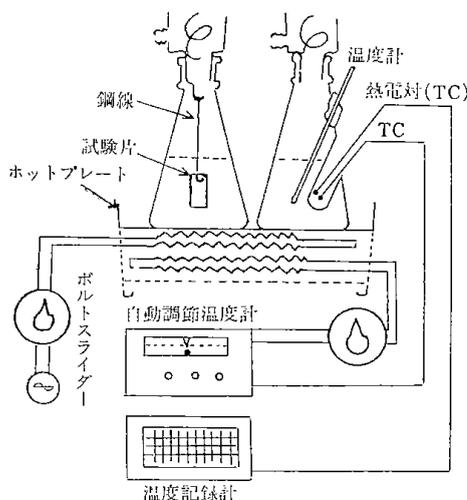


図 2・4-4 フラスコ実験装置

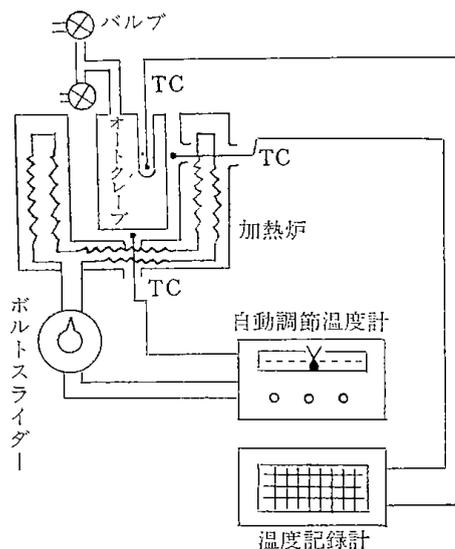


図 2・4-5 オートクレーブ実験装置

表 2・4-4 加熱浸漬試験結果

| 浸漬時間 | 試験片 | SUS24 | SUS27 | SUS32 | 熱延鋼 | 冷熱鋼 | 黄銅 | 洋白 | 純アルミニウム | 高力アルミ合金 | 耐食アルミ合金 |
|-------|-----|-------|-------|-------|----------------|----------------|------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| 10hr | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 55.0 (72.2) | 54.1 (54.1) | 1,912 (1,780) | 372 (162) | 579 (54.5) | 243 (36.7) | 404 (55.0) |
| 20 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 31.6 (9.0) | 22.5 (0.0) | 1,568 (694) | 27.5 (36.0) | 189 (36.8) | 68.6 (45.4) | 309 (18.1) |
| 100 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | — | 163 | — | 26.5 | 90.4 | 99.7 |
| 200 | | 0.0 | 0.0 | — | — | — | 33.8 | 8.1 | 65.0 | 158 | 106 |
| 300 | | — | — | 0.0 | — | — | — | — | — | — | 132 |
| 400 | | 0.0 | 0.0 | — | — | — | 163 | 5.8 | 26.5 | 171 | 190 |
| 800 | | 0.0 | 0.0 | — | — | — | — | — | — | 150.7 | — |
| 1,000 | | — | — | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 50.4 | — | — | — | 11.9 |

() 内は蒸気中の腐食量

単位 mdd

表 2・4-5 高温高圧腐食試験結果

| 試験片 | | SUS24 | SUS27 | SUS32 | 熱延鋼 | 冷延鋼 | 黄銅 | 洋白 | 純アルミニウム | 高アルミ合金 | 耐食アルミ合金 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|--------|---------|
| 浸漬時間 | °C hr | | | | | | | | | | |
| 100 | 10 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 342 | 441 | 468 |
| 100 | 20 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 57.5 | 91.0 | 36.2 | 1,558 | 77.0 | 0.0 | 18.5 |
| 100 | 12 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1,533 | 770 | 390 | 240 | 310 |
| 200 | 12 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 267 | 299 | 728 | 4,514 | 381 | 199 | 274 |
| 250 | 12 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 350 | 317 | 413 | 5,600 | 106 | 44.8 | 59.8 |
| 300 | 12 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5,055 | 4,904 | 1,984 | 9,371 | 182 | +552 | +3,687 |
| 350 | 12 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2,198 | 1,621 | 2,612 | 10,310 | 249 | 89.1 | 117 |
| 200 | 100 | 0.0 | — | — | 20.0 | 90.7 | — | — | — | — | — |
| 200 | 200 | 0.0 | — | — | — | 816 | — | — | — | — | — |
| 200 | 400 | 0.0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 300 | 200 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 77.3 | 87.6 | 361 | — | 0.0 | — | — |
| 400 | 200 | — | — | 0.0 | — | — | — | — | — | — | — |

単位 mdd

写真 2・4-5 は、300°C、200時間後の腐食状態を示す。ステンレス鋼は、腐食前の状態と同じであるが、その他の試験片では、亀甲状の組織が認められた。これは、タール中のカーボンが付着したものと考えられる。X線マイクロアナライザーの分析では、ほとんどがカーボンで、若干マトリックスの構成原子が分析されたが、なお多くの分析をしなければ決断しがたい。この付着物を除去すれば、冷延鋼の写真の如くである。腐食減量の測定では付着物をエメリーペーパーで除去した。黄銅では、90°Cの場合と同じく、マトリックスの腐食が観察された。

低温タールから 220°C までの留分を分取し、上述のオートクレーブに、各種試験片を同時に懸吊し、250°C12時間の試験を行なった。

試験結果を表 2・4-6 に示す。ステンレス鋼は腐食が認められず、熱延鋼および冷延鋼、黄銅および洋白の順に腐食抵抗が低下した。アルミニウム合金では、

表 2・4-6 定沸点留分による腐食試験

| 試験片 | 腐食条件 腐食液 温度—時間 | 腐食量 (mg) | mdd | cm/day ×10 ⁻⁶ |
|----------|-----------------------|-------------|-------|-----------------------------|
| S U S 24 | 220°C留分 250°C-12hr | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| S U S 27 | " | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| S U S 32 | " | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 熱 延 鋼 | " | 0.6 | 89.8 | 11.5 |
| 冷 延 鋼 | " | 0.7 | 91.1 | 11.6 |
| 黄 銅 | " | 1.2 | 183 | 21.3 |
| 洋 白 | " | 16.3 | 2,410 | 276 |
| 純アルミニウム | " | +1.3 | +198 | +71.9 |
| 高力アルミ合金 | " | +1.3 | +194 | +69.4 |
| 耐食アルミ合金 | " | +3.3 | +499 | +187 |

重量増加の現象がみられるが、その原因は不明である。参考のため、一度秤量したものを更に洗浄したが、同じ傾向を示した。

iv) 塑性変形後の腐食試験

塑性変形の影響を検討するため、試験片を75%冷間圧延して次の実験を行なった。

SUS 32 は、300°C200時間、400°C200時間低温タール中で試験した。また市販 1 級フェノール 500 ml を冷却器付三角フラスコに入れ、試験片 2 コを液中に、2 コを蒸気中に懸吊し、170°C で 5 時間および 30 時間

表 2・4-7 塑性変形させた試験片の腐食試験

| 試験片 | 腐食条件 浸漬時間—温度 | 腐食液 | 諸 見 |
|----------|-----------------|--------|----------|
| S U S 24 | 170 °C hr 5 | フェノール液 | 変化なし(※※) |
| 熱 延 鋼 | 170 5 | " | " " |
| | 170 30 | " | " " |
| 冷 延 鋼 | 170 30 | " | " " |
| | 200 100(※) | " | " |
| 黄 銅 | 170 30 | " | " " |
| | 200 100(※) | " | " |
| 耐食アルミ合金 | 170 30 | " | " " |
| S U S 32 | 300 200(※) | 低温タール | " |
| | 400 200(※) | " | " |

(※) オートクレーブによる試験

(※※) 蒸気中の試験の場合も変化認められなかった

試験した。なお、一部の試験片については、オートクレープで、200°C—100時間試験をした。

試験結果を表2・4—7に示す。いずれもほとんど変化が認められなかった。なお、圧延しない場合のフェノール試験のデータがなく、また SUS 32 は圧延しない試験片が 350°C まで腐食量が零であり、圧延の有無の影響は、検討できなかった。

3) ま と め

当所低温タールによる腐食についても、文献^{1)~4)}、実装置^{5)~13)}の例とほぼ類似の腐食傾向をえた。

1. 低温タール中では、ステンレス鋼>熱延鋼>冷延鋼>アルミニウム合金>黄銅>洋白の順に耐食性が低下する。
2. ステンレス鋼は、常温から 350°C までほとんど腐食されない。
3. 250°C 以上では、アルミニウム合金もよい耐食性を示す。
4. 低温タール蒸留装置用材料としては、ステンレス鋼が最適であるが、一般的には普通鋼板、鋳鋼等で十分である。
5. 銅合金が最も悪い耐食性を示すが、このことはこの種の合金が多用されているバルブ等の使用に際し注意すべきことを示している。

文 献

- 1) R. C. Cronav 「アロマティクス」 Vol. 19. No. 4 (1967) コールタール蒸留装置の腐食低下法について。
- 2) 小川清明 「コールタール」 Vol. 4. No. 4 (1952) コールタールの腐食
- 3) 安藤新午, 山本静江 「コールタール」 Vol. 4. No. 7 (1952).
低温タールによる鉄片の腐食試験について
- 4) 唐沢保雄 「コールタール」 Vol. 2. No. 4 (1950).
タール製品の金属腐食問題
- 5) 白土清臣, 種村正, 樋口重男, 平松谷彌郎, 横溝敬治 「コールタール」 Vol. 10. No. 4 (1958).
- 6) 曾我部佳夫, 東海林浩太, 柳田隆男 「コールタール」 Vol. 9. No. 2 (1957).
- 7) 星川正視, 篠村充, 浜村欣次, 天野豊彦, 茨木哲夫 「コールタール」 Vol. 17. No. 9 (1965).
- 8) 白土清臣, 種村正, 樋口重男, 平松谷彌郎, 横溝敬治 「コールタール」 Vol. 9. No.11 (1957).
- 9) 山川滋, 高野正義, 田中幸男 「コールタール」 Vol. 11. No. 1 (1959).
- 10) 白土清臣, 種村正, 岸千代造, 菅原勝夫, 玉置喜平次, 長尾正義 「コールタール」 Vol. 11. No. 2 (1959).
- 11) 白土清臣, 種村正, 菅原勝夫 「コールタール」 Vol. 10. No. 2 (1958).
- 12) Beckton Gas Works, N. Thomas Gas Board, J. W. Chilvers 「コールタール」 Vol. 17. No. 7 (1965).
- 13) 堀内知一 「コールタール」 Vol. 12. No. 11 (1960).

2・5 低温タール中の酸性油の成分検索*

家庭用無煙固体燃料製造の際に副生する低温タール中の酸性油の利用を目的として、その成分検索を行ない、一応の結果を得た。

1) 試料の調製

処理能力 5 t/日 のたて型乾留炉で得られた種々のタールのうちから、乾留条件の異なった3種類 (A, B, C) を選び、これらタールの比重、エングラール蒸留による蒸留試験結果および 300°C 以下の留分についての酸性油、塩基性油および中性油の定量分析を行ない、タールの性状として乾留条件とともに表2・5—1に示した。なお、酸性油に関しては JIS・K-2421 にしたがって、塩基性油は 10% 硫酸水溶液を用いて定量し、残部を中性油分とした。

表 2・5—1 タールの性状

| | | タール A | タール B | タール C | |
|------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| 乾 留 条 件 | 炉 温 (°C) { | 上り 焔道 | 730 | 730 | 880 |
| | | 下り 焔道 | 550 | 530 | 640 |
| | 滞 留 時 間 (時間) | 17.6 | 11.5 | 9.6 | |
| | 生 成 物 取 率 | 半成コークス (%) | 62.6 | 71.2 | 69.0 |
| | | ガ ス (Nm ³ /t) | 118.0 | 83.7 | 123.0 |
| | | ガ ス (%) | 8.8 | 6.5 | 9.1 |
| | | タ ー ル (%) | 17.6 | 11.1 | 12.4 |
| | | ガ ス 液 (%) | 9.6 | 6.9 | 6.5 |
| | 損 失 (%) | 1.4 | 4.3 | 2.9 | |
| | タ ー ル 性 状 | 比 重 (d ₄ ¹⁵) | 0.999 | 0.982 | 1.006 |
| 酸 性 油 (vol. %) | | | 32.1 | 34.0 | 29.5 |
| 塩 基 性 油 (vol. %) | | | 0.7 | 2.0 | 1.5 |
| 中 性 油 (vol. %) | | 67.2 | 64.0 | 69.0 | |
| | | ~ 170°C | 0.8 | 2.0 | 2.4 |
| | | 170 ~ 230°C | 21.0 | 25.8 | 23.1 |
| | | 230 ~ 270°C | 13.9 | 18.0 | 15.9 |
| 蒸 留 試 験 (vol. %) | 270 ~ 300°C | 10.0 | 14.2 | 14.4 | |
| | 300°C (残渣) | 54.3 | 40.0 | 44.2 | |

3種類の低温タール A, B, C から粗タール酸性油を得るため、それぞれの低温タール 2 kg を窒素気流中10 mmHg の減圧下に蒸留し、160°C [常圧換算で約330°C] までの留分を得た。このタール留分を10% 苛性ソーダ水溶液で数回抽出し、抽出水溶液を水蒸気蒸留して混在する中性油および塩基性油を除去した。次いで、この水溶液に氷冷下、30%硫酸水溶液を徐々に加え、タール酸性油分を遊離させ、これにベンゼン

* 昭和41年10月、芳香族およびタール工業研究会にて発表 (四日市市) 田中俊, 木村哲雄, 広木栄三

約 300 ml を加え、ベンゼン溶液としてタール酸性油を分離した。ベンゼン溶液を飽和食塩水で十分に洗浄し、無水硫酸ソーダで乾燥する。ベンゼンを常圧で除去し、残油を粗タール酸性油 A, B, C とした。

分取ガスクロ用試料を得るために、先に得た粗タール酸性油 A, B, C (それぞれ250 g) を充填塔型精密蒸留装置〔協和科学KK製, 理論段数60段〕を用いて分留を行なった。この場合、沸点 225°C までの留分は還流比 R/D=10/1, 留出速度 0.15~0.20 g/分の

条件で常圧蒸留を行ない、沸点 225°C 以上の留分については還流比 R/D=20/1, 留出速度 0.15~0.20 g/分の条件で減圧蒸留を行ない、162°C (10 mmHg) まで留出させた。温度範囲を 1~3°C 間隔にとり、43 のフラクションに分留し、分取ガスクロ用の試料とした。

A, B, C 3種のタール中のタール留分 (沸点 160°C/10 mmHg まで), 粗タール酸性油および蒸留酸性油量の比較を表 2・5-2 に示す。

また、先に得た粗タール酸性油 A, B, C を下記

表 2・5-2 酸 性 油 の 収 率

| | タール A | タール B | タール C |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| タール留分 (~160°C/10 mmHg) (タール比 wt.%) | 55.0 | 59.0 | 50.0 |
| 粗タール酸性油 (タール留分比 wt.%) | 30.1 | 31.2 | 29.1 |
| (タール比 wt.%) | 16.6 | 18.4 | 14.6 |
| 蒸留タール酸性油 (粗タール酸性油比 wt.%) | 75.65 | 79.19 | 78.66 |
| (タール留分比 wt.%) | 22.77 | 24.71 | 22.89 |
| (タール比 wt.%) | 12.52 | 14.58 | 11.45 |
| 蒸留残渣 (粗タール酸性油比 wt.%) | 24.35 | 20.81 | 21.34 |
| (タール留分比 wt.%) | 7.33 | 6.49 | 6.21 |
| (タール比 wt.%) | 4.03 | 3.83 | 3.10 |

の条件でガスクロマトグラフ (以下 GC と省略する) にて比較分析を行なった。酸性油の大部分を占める No. 1 から 14 までのピークについて、それぞれのピーク面積を重量法により算出し、粗タール酸性油 A, B, C の比較分析として図 2・5-1 に示す。

〔測定条件 1〕

柳本ガスクロマトグラフィ モデル GCG-10型
固定相担体: セライト B

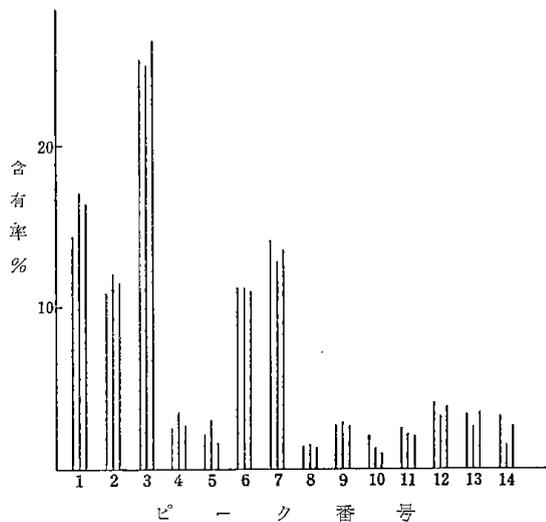


図 2・5-1 酸性油 A, B, C の比較分析
(左から A, B, C の順)

固定相液体: シリコングリース (担体の 30 wt%)

カラム: 銅カラム, 6 mmφ×5 m

キャリアーガス: ヘリウム 50 ml/min

カラム温度: 150°C

検出器: 熱伝導度型

なお、粗タール酸性油 A, B, C は、その含有成分比にほとんど差異が認められなかったため、以後 A についてだけ成分検索を行なった。

2) 成分検索

試料とした粗タール酸性油 A (以下酸性油と呼ぶ) の精密蒸留曲線を図 2・5-2 に示す。この酸性油のガ

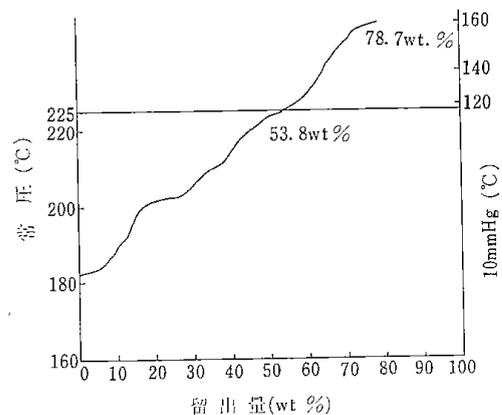


図 2・5-2 酸性油 A の精密蒸留曲線

スクロマトグラム図2・5—3の各ピークについて、GC, IR, NMR を用い成分検索を行なった。

a) GC による分析

〔測定条件2〕(キシダ化学製分配型充填剤使用)

日立K23型ガスクロマトグラフィ

固定相担体: カメライト CK (60~80メッシュ)

固定相液体: アピエゾングリースL

(担体の 30 wt%)

カラム: 銅カラム, ϕ 3.0mm \times 5m

キャリアーガス: 窒素, 45 ml/min

カラム温度: 180°C

検出器: 水素炎イオン化型

〔測定条件3〕(日化工製分配型充填剤使用)

日立K23型ガスクロマトグラフィ

固定相担体: セライト 545 DMCS

(80~100メッシュ)

固定相液体: トリクレジルホスフェイト

(担体の 5 wt%)

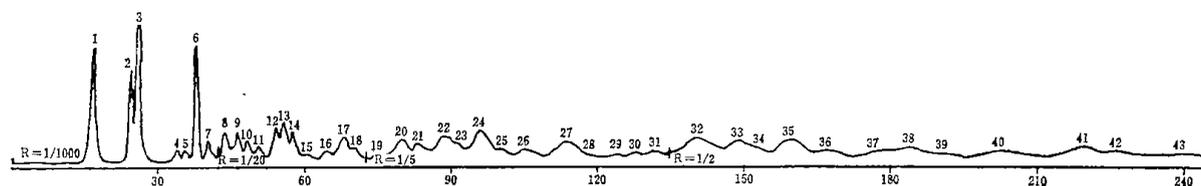
カラム: 銅カラム, 3.0mm ϕ \times 5m

キャリアーガス: 窒素 45 ml/min

カラム温度: 126°C

検出器: 水素炎イオン化型

酸性油を〔測定条件2〕のもとでGC分離した結果を図2・5—3に示した。このクロマトグラムのピーク番号を用いて以下の記述を行なった。分離された43個のピークのフェノールに対する相対保持時間を後述



〔測定条件2〕

カラム

アピエゾングリースL (30wt%)

担体としてカメライト CK (60~80メッシュ)

内径 3.0 mm 長さ 5 m

カラム温度

180°C

キャリアーガス

窒素 45 ml/min

図2・5—3 酸性油のガスクロマトグラム その1

の表2・5—3に示した。

ピーク番号1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9のそれぞれの含有成分は、各試料のGCの相対保持時間と標準物質のGCの相対保持時間との比較により、(1:フェノール), (2:o-クレゾール), (3:m, p-クレゾール), (5:2,6-キシレノール), (6:2,4-および2,5-キシレノール, m, p-エチルフェノール), (7:3,5-キシレノール), (8:2,3-キシレノール), (9:3,4-キシレノール)と同定した。また、ピーク番号3および6については、後述の分取操作により分取を行ない、それぞれの分取物をさらに〔測定条件3〕のもとでGC分離を行ない、図2・5—4に示すように分離させ、標準物質との相対保持時間の一致により、ピーク3および6に含まれる化合物を同定した。なお、残余のピークについては後述の相対保持時間の文献値との比較による推定、ならびにGC分取物のIRおよびNMR-スペクトルの解析により、それぞれ推定および確認を行なった。

Fitzgerald²⁾によって下記の条件で測定された48種類のフェノール類のフェノールに対する相対保持時間を横軸にとり、縦軸に〔測定条件2〕により得られた

標準物質(図2・5—5の註を参照)のフェノールに対する相対保持時間とをとり、同一化合物の交点をプロットしたところ図2・5—5に示すように文献値と実測値とが、大体直線関係になるので、この関係を利用して各ピークの含有化合物の推定を行ない、GC分取物のIRならびにNMRスペクトルの解析により含有成分の確認を行なった。

〔Fitzgeraldの測定条件〕

固定相担体: セライト

固定相液体: アピエゾンL (担体の 20 wt%)

カラムサイズ: 3/16 インチ ϕ , 8~12フィート

キャリアーガス: 窒素

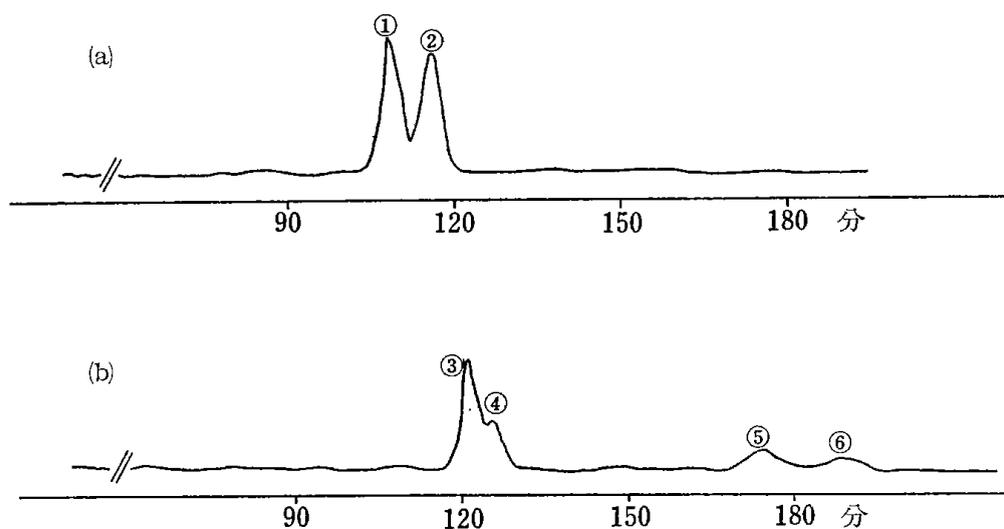
カラム温度: 200°C

b) IR スペクトルによる分析

i) GC による分取

一般的なGC装置を用い、手製の分取器によって分取を行なった。すなわち、先に蒸留により得た分取用試料をGCに附し、各フラクションのピークを図2・5—3の各ピークに対応させ、最も効率の良いフラクションを用い下記の条件で分取を行なった。

〔分取用GC測定条件〕



〔測定条件 3〕

カラム

トリクレジルホスフェイト (5 wt%)

担体としてセライト 545 DMCS (80~100メッシュ)

内径 3.0 mm 長さ 5 m

カラム温度

126°C

キャリアガス

窒素 45 ml/min

① m-クレゾール

② p-クレゾール

③ 2,4-キシレンオール

④ 2,5-キシレンオール

⑤ p-エチルフェノール

⑥ m-エチルフェノール

図 2・5-4 酸性油のガスクロマトグラム その2

(a) ピーク 3 の分取物のガスクロマトグラム

(b) ピーク 6 の分取物のガスクロマトグラム

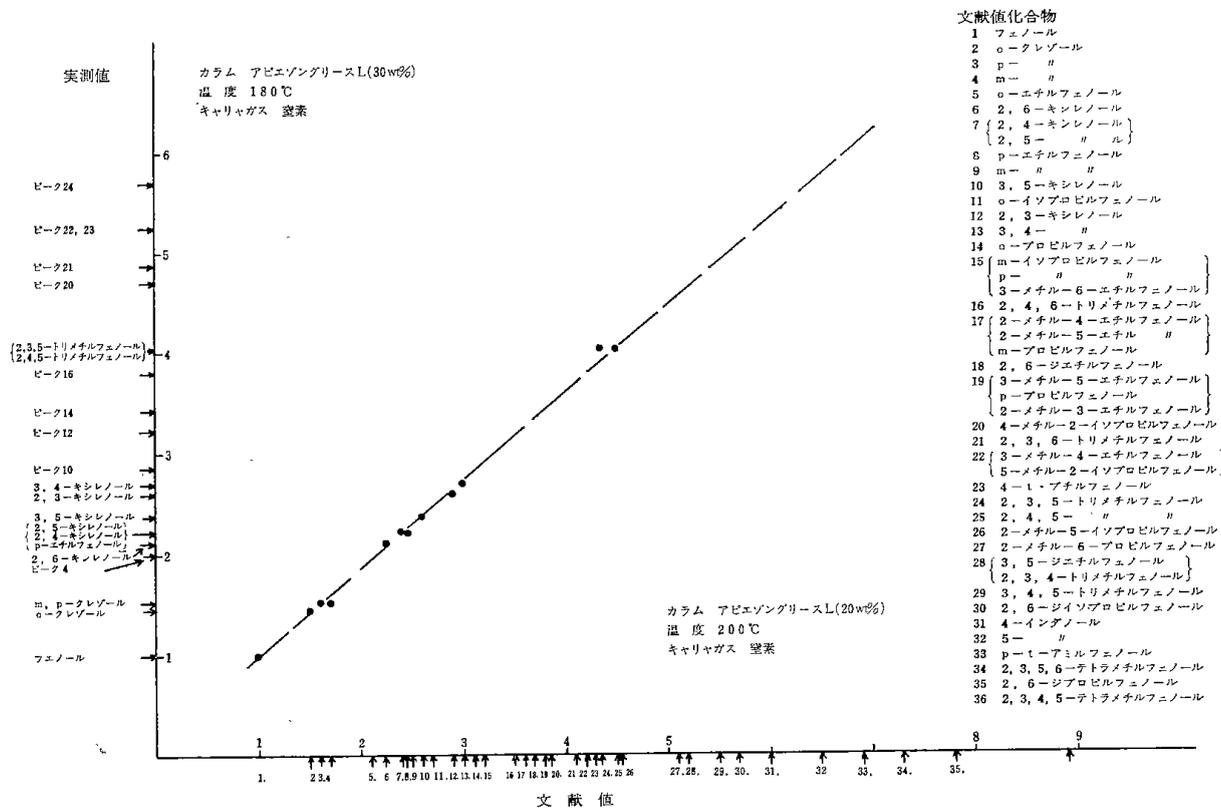


図 2・5-5 相対保持時間の比較

(注 縦軸において標準物質のみ化合物名を記載)

柳本ガスクロマトグラフィ モデル GCG-10型
 固定相担体：カメライト CK (60~80メッシュ)
 固定相液体：アピエゾングリースL
 (担体の 30 wt%)

カラム：銅製， $\phi 6 \text{ mm} \times 10 \text{ m}$

キャリアーガス：ヘリウム，55 ml/min

カラム温度：200°C

試料注入量：30 μl

なお、分取器は図2・5-6に示したように、Aにエーテルを1~2ml入れ、Bは空のまま両方を氷冷し、AをGCのキャリアーガス排出口に直結し、チャート上のピークを観測しながら分取を行なった。分取物の分離状態およびピーク番号を再確認するために、図2・5-3と同じ〔測定条件2〕で分取物のGCを測定し、混合物は再びGCにて分取を繰り返した。

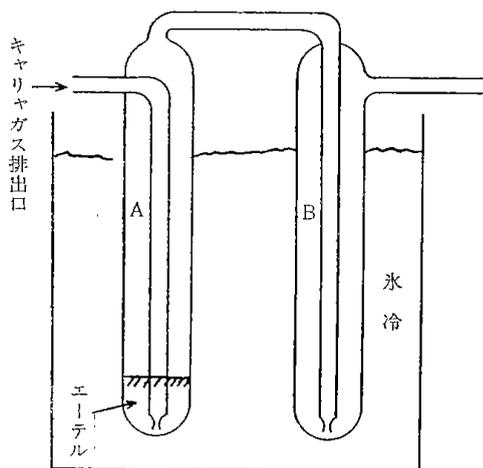


図2・5-6 GC分取器

ii) IR スペクトルの測定

装置は日本分光の格子分光型自記赤外分光光度計 DS-402 G 型を使用した。各ピークの分取物を CS_2 溶液または直接 NaCl 板サンドウィッチ法で測定し、標準物質のスペクトルとの直接比較、または文献記載のスペクトルとの比較によって確認または推定を行なった。ピークが二成分以上の混合物と考えられ、主成分の特徴的な吸収帯が識別された場合の各ピークの IR スペクトルを図2・5-7に示した。

c) NMR スペクトルによる分析

装置はバリアン製モデル A-60型を用い、GC 分取物はテトラメチルシラン (TMS) を内部標準とした CCl_4 の約5%溶液として室温で測定し、そのスペクトルを図2・5-8にタウ値 (τ -値) で示した。

3) 考 察

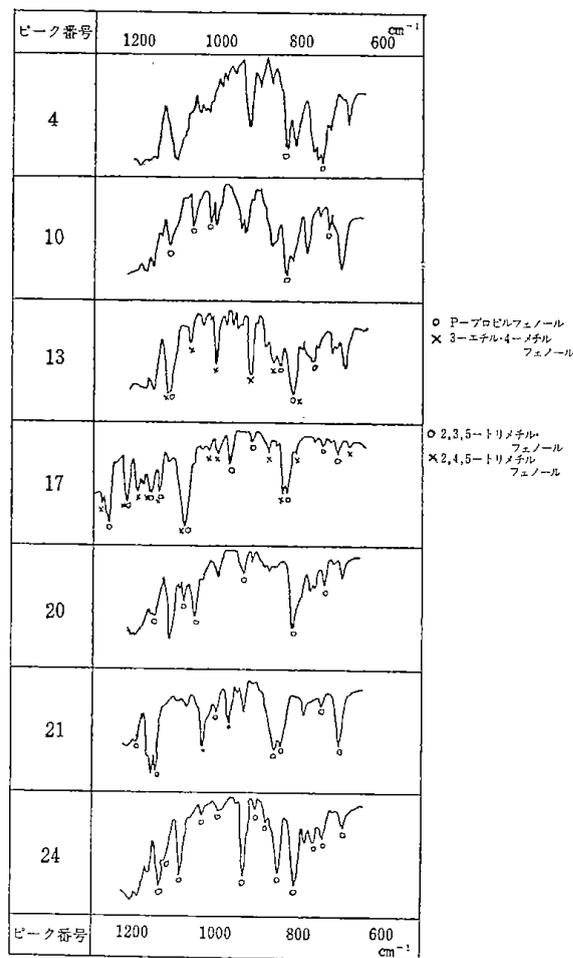


図2・5-7 IR スペクトル

図2・5-3のピーク番号順に、各ピークの含有成分を、GC, IR および NMR スペクトルで確認または推定を行ない、GCの相対保持時間および含有率を表2・5-3にまとめた。なお、定量は水素炎イオン化検出器を用いたので単純に各ピーク面積を重量法で測定し、含有率を算出した。

ピーク1~3は標準物質のGCの相対保持時間の比較により確認した。またピーク3の m, p-クレゾール比は、図2・5-4(a)より $m:p=47.9:52.1$ と算出された。

ピーク4は、IR スペクトルから o-エチル・フェノールを主成分とした混合物として解析され (図2・5-7) また図2・5-5の相対保持時間の比較からも o-エチルフェノールであると推定された。

ピーク5~9は、標準物質のGCの相対保持時間の比較により、それぞれ確認した。またピーク6の含有成分の混合比は図2・5-4(b)より算出した。m-エチル・フェノールのみは標準物質が得られず、図2・5-4(b)および図2・5-5より推定した。

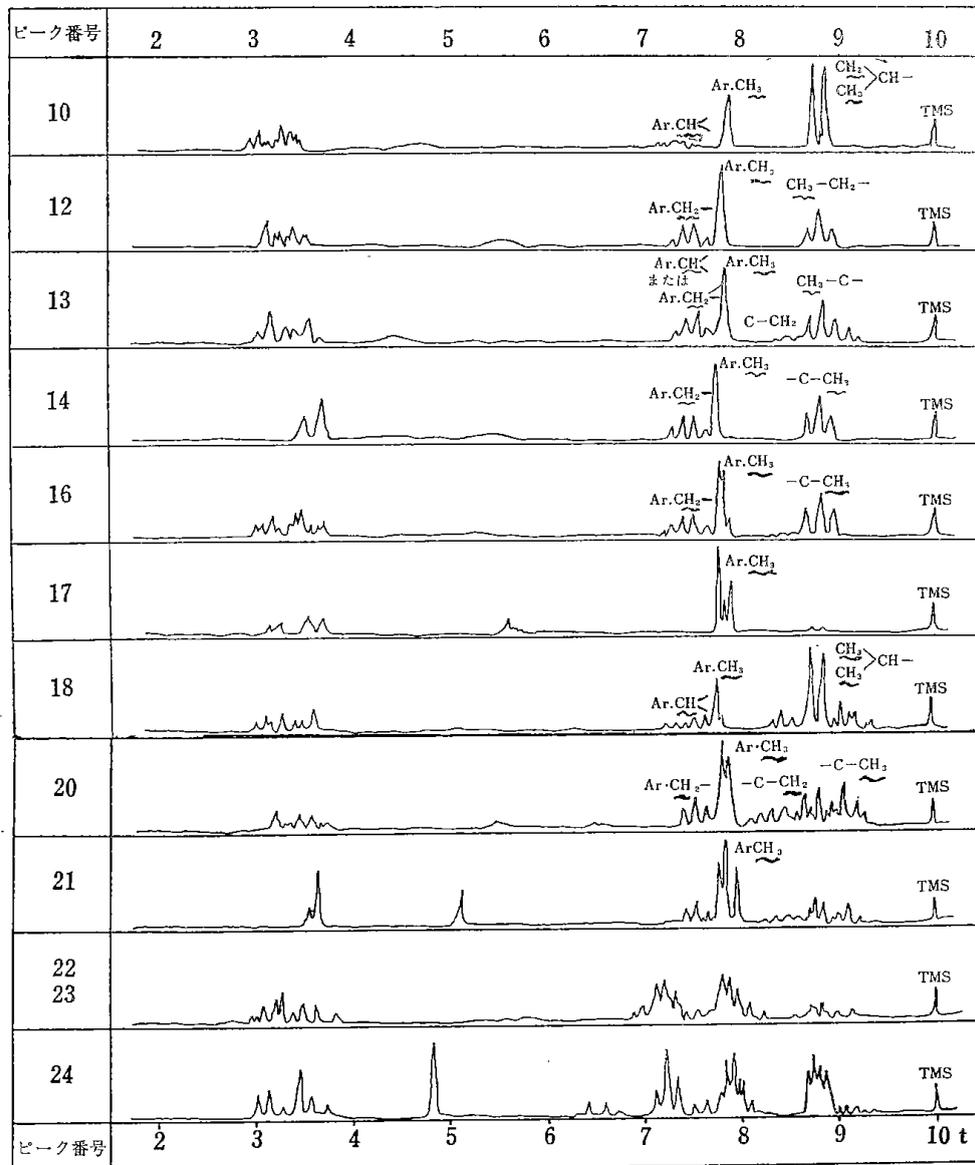


図 2・5—8 NMR スペクトル

ピーク10は、NMR スペクトル (図2・5—8) によるとイソプロピル・フェノールが主成分で、これにジメチル・フェノールが混入していると考えられる。またイソプロピル基は IR スペクトル (図2・5—7) から、p-位に結合していると推定された。

ピーク12は、NMR スペクトル (図2・5—8) からメチル・エチル・フェノールであることが認められ、IR スペクトルにより主として2-メチル-4-エチル・フェノールであると確認された。

ピーク13は、NMR スペクトル (図2・5—8) によると7.85 τ に芳香環直結のメチル基プロトン、8.6~

9.2 τ に脂肪族メチル基プロトン、8.1~8.7 τ に脂肪族のメチレン基プロトン、7.3~7.7 τ に芳香環直結のメチレンまたはメチン基プロトン、3.0~3.7 τ に芳香環プロトンの存在が示されている。これらのプロトンの面積強度を考えると、メチル・エチル・フェノール(約65%)とn-プロピル・フェノール(約35%)の混合物と推定できる。IR スペクトル (図2・5—7) は3-エチル-4-メチル・フェノールとp-n-プロピル・フェノールの混合物を示唆し、また図2・5—5の相対保持時間の比較からもこれら2種の化合物が推定された。

ピーク14は、NMR スペクトル (図2・5—8) から

表 2・5-3 酸性油の成分について

| ピーク番号 | 相対保持時間 | 含有主成分 | 対粗タール酸性油 (%) | 対タール (%) |
|-------|--------|---------------------|--------------|----------|
| 1 | 1.00 | フェノール | 11.82 | 1.89 |
| 2 | 1.46 | o-クレゾール | 11.15 | 1.78 |
| 3 | 1.53 | { m-クレゾール | 9.76 | 1.56 |
| | | { p-クレゾール | 10.60 | 1.70 |
| 4 | 2.02 | o-エチルフェノール | 1.62 | 0.26 |
| 5 | 2.13 | 2,6-キシレノール | 1.37 | 0.22 |
| 6 | 2.24 | { 2,4-キシレノール | 10.85 | 1.73 |
| | | { 2,5-キシレノール | 3.62 | 0.58 |
| | | { p-エチルフェノール | 1.20 | 0.19 |
| | | { m-エチルフェノール | 0.72 | 0.12 |
| 7 | 2.37 | 3,5-キシレノール | 4.45 | 0.71 |
| 8 | 2.60 | 2,3-キシレノール | 1.62 | 0.26 |
| 9 | 2.72 | 3,4-キシレノール | 2.16 | 0.35 |
| 10 | 2.86 | p-イソプロピルフェノール | 1.69 | 0.27 |
| 11 | 3.00 | 成分不明 | 1.42 | 0.23 |
| 12 | 3.22 | 2-メチル-4-エチルフェノール | 2.28 | 0.36 |
| 13 | 3.30 | { 3-エチル-4-メチルフェノール | 2.96 | 0.31 |
| | | { p-n-プロピルフェノール | 1.92 | 0.16 |
| 14 | 3.40 | 3-メチル-5-エチルフェノール | 2.91 | 0.47 |
| 15 | 3.61 | 成分不明 | 0.33 | 0.05 |
| 16 | 3.81 | 3-メチル-4-エチルフェノール | 0.56 | 0.09 |
| 17 | 4.01 | { 2,3,5-トリメチルフェノール | 1.87 | 0.30 |
| | | { 2,4,5-トリメチルフェノール | 0.56 | 0.09 |
| 18 | 4.15 | 3-メチル-5-イソプロピルフェノール | 1.09 | 0.17 |
| 19 | 4.41 | 成分不明 | 痕跡 | 痕跡 |
| 20 | 4.72 | 2,3,4-トリメチルフェノール | 1.38 | 0.22 |
| 21 | 4.93 | 3,4,5-トリメチルフェノール | 0.92 | 0.15 |
| 22 | 5.25 | 4-インダノール | } | } |
| 23 | 5.31 | 4-インダノール | | |
| 24 | 5.68 | 5-インダノール | | |
| | | | 93.71 | 14.68 |

メチル・エチル・フェノールと確定され、IR スペクトルから 3-メチル-5-エチル・フェノールと確認された。

ピーク16は、NMR スペクトル (図2・5-8) によると明らかにメチル基1ケ、エチル基1ケ、核水素3ケの面積強度を示し、さらに IR スペクトルからは 3-メチル-4-エチル・フェノールが主成分として推定され、また図2・5-5の相対保持時間の比較からこの推定が支持されるものと考えられた。

ピーク17は、IR スペクトル (図2・5-7) によると 2,3,5-トリメチル・フェノールと 2,4,5-トリメチル・フェノールとの混合物と考えるのが妥当と思われた。さらに NMR スペクトル (図2・5-8) は、明

らかにトリメチル・フェノールが大部分であることを示している。標準物質の NMR スペクトルを測定すると、下記のように両異性体間に差のあることが判明した。ピーク17の両異性体間の含有比は NMR スペクトルから、2,3,5-トリメチル・フェノールが77%、2,4,5-異性体が23%であることが確認された。

| | |
|-----------------------------|--------------------|
| メチル基プロトン(9H) | 核プロトン(2H) |
| { 2,3,5- 7.93(3H), 7.81(6H) | 3.72(1H), 3.56(1H) |
| { 2,4,5- 7.88(9H) | 3.64(1H), 3.28(1H) |

ピーク18の NMR スペクトル (図2・5-8) から、8.87 および 8.76 τ の二重線と 7.5 τ 附近の多重線はイソプロピル基の存在を示すと考えられ、また 7.77 τ

の芳香環直結メチル基の面積強度とイソプロピル基の2ケのメチル基の面積強度が1対2であることから、これら2種の側鎖が同一環上に存在するものと考えられる(等量の混合物とも考えられるが、GCの相対保持時間の比較図からもその可能性はないと判断した)。なお、IRスペクトルも3-メチル-5-イソプロピル・フェノールが主成分であることを強く示唆している。3-メチル-5-イソプロピル・フェノールとして核プロトンを計算すると約40%の帰属不明分が残るが、これらは、9.4~9.0 τ 、8.8~8.1 τ および7.7~7.3 τ の各ピークから推論されるn-プロピル基以上の側鎖をもった化合物の核プロトンと考えられ、ピーク18は約60%が3-メチル-5-イソプロピル・フェノールと推定された。

ピーク20のIRスペクトル(図2・5-7)は、主な吸収帯が2,3,4-トリメチル・フェノールに帰属され、残余の吸収帯は僅少であった。NMRスペクトル(図2・5-8)からも、7.83 τ のメチル基(9H)を芳香環直結のメチル基とし、3.72, 3.57, 3.42, 3.29(3.30と重複) τ の各核プロトンをA B型の四重線と考え、2,3,4-トリメチル・フェノールが推定でき、またGCの相対保持時間の比較(図2・5-5)からも推定できる。また、7.54 τ の三重線、8.49 τ の多重線および9.3~8.8 τ の三重線はプロピル基をもったフェノールの混入によると考えられる。

ピーク21のIRスペクトル(図2・5-7)は、1000 cm^{-1} 以下の吸収帯がほとんど3,4,5-トリメチル・フェノールに帰属され、また相対保持時間の比較(図2・5-5)からも推定しうる。NMRスペクトル(図2・5-8)からは、7.96と7.84 τ のシグナルを3ケのメチル基(9H)と考えると、3.64 τ の核プロトンの約50%は3,4,5-トリメチル・フェノールに帰属するものと考えられる。残余の核プロトン50%の成分については次のように考えられる。すなわち9.22, 9.10, 8.99 τ の三重線と8.75~8.15 τ の多重線および7.67, 7.55, 7.42 τ の三重線をn-プロピル基に起因するものと考え、一方8.83と8.74 τ の二重線および7.8~7.2 τ の多重線をイソプロピル基に起因するものとし7.78 τ を芳香環直結メチル基と考えると、残余の50%はメチル-n-プロピル・フェノールとメチル・イソプロピル・フェノールの混合物と推定された。

ピーク22のIRスペクトルは、ほとんど完全に4-インダノールの吸収に一致し、またNMRスペクトル(図2・5-8)も若干のアルキル・フェノールを含む4-インダノールとして確認された。ピーク23もそ

のIRおよびNMRスペクトルから、4-インダノールが主成分として確認された。

ピーク24のIRスペクトル(図2・5-7)は5-インダノールが主成分と推定され、NMRスペクトル(図2・5-8)からもアルキル・フェノールが混在しているがインダノールが主成分と推定された。また相対保持時間の比較(図2・5-5)からもこの推定は支持された。

なお、図2・5-3に示した43ケのピークのうち、ピーク24までについての分析結果を示したが、ピーク24まででタール酸性油の90%強を占め、また成分未確認のピーク11, 15, 19を合しても2%弱なので、以上で利用のための成分検索を一応終了した。

参 考 文 献

- 1) A. Kreyenbuhl and H. Weiss, Bull. Soc. Chim. France, 1880 (1959).
 - 2) J. S. Fitzgerald, Australian J. Appl. Sci., 10, 169 (1959).
- その他
 "Identification of Distillable Tar Acids and Tar Bases from a Low-temperature Bituminous Coal Tar, Bulletin 591" U. S. Bureau of Mines, (1961).
 "The Sadtler Standard Spectra", Midget Edition, (1962).

2・6 低温タールピッチの流動特性と化学構造*

低温タールピッチを道路舗装材料として用いる場合に欠点とされている性質は「流動特性」と「脆さ」である。このうち、「脆さ」については適当な測定法が見当たらないが、ピッチの化学構造となんらかの相関を持つものと考えられる。「流動特性」はいわゆる「感温性」ともいわれるもので、低温領域での「脆さ」と高温領域での「流動性」である。

これらの欠点を改良するためには「流動特性」を解析し、化学構造を明らかにすることによって、低温タールピッチの特性を知ることができ、その上で舗装材料としての低温タールピッチの改質への手がかりがえられるものと思う。

1) 流動特性*1

a) 試料

脱水タール¹⁾を常圧下でフラスコ蒸留によって b. p. 300°Cおよび340°Cまでの留出物を留去した残渣をそれぞれ300ピッチおよび340ピッチとして調製した。このピッチの分子量を測定するために図2・6—1に示す方法で溶剤抽出²⁾をおこない、えられたフラクションについて分子量⁴⁾を測定した。その結果を表2・6—1に示す。

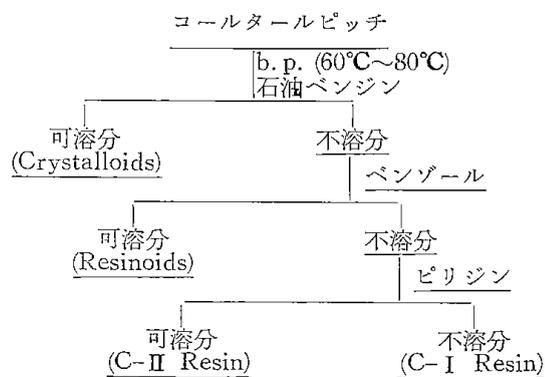


図 2・6—1 溶剤抽出系統

表 2・6—1 溶剤抽出と分子量測定結果

| | 300°Cピッチ | 340°Cピッチ |
|------------------|----------|----------|
| Crystalloids (%) | 87 | 52 |
| " (分子量) | 357 | 378 |
| Resinoids (%) | 10 | 38 |
| " (分子量) | 468 | 601 |
| C-II Resin (%) | 2.9 | 2.7 |
| C-I Resin (%) | trace | 7 |

*1 小谷川毅, 山本光彦, 田中俊
コールタル誌 Vol. 17 (No. 7) 2 (1965)

b) 測定装置および方法²⁾

流動特性の測定には鳥津製作所ユニバーサルレオメーター, UH-1型を用いた。図2・6—2にその概略図を示す。この装置は外円筒回転型で、無段変速機により最大 400 r.p.m. の回転を外円筒に与えることができるので、実際の測定に当っては、50 r.p.m. 毎に回転数を上昇させてゆき最大 400 r.p.m. に達したのち、50 r.p.m. 毎に回転数を減少させてゆく方法で測定をおこなった。

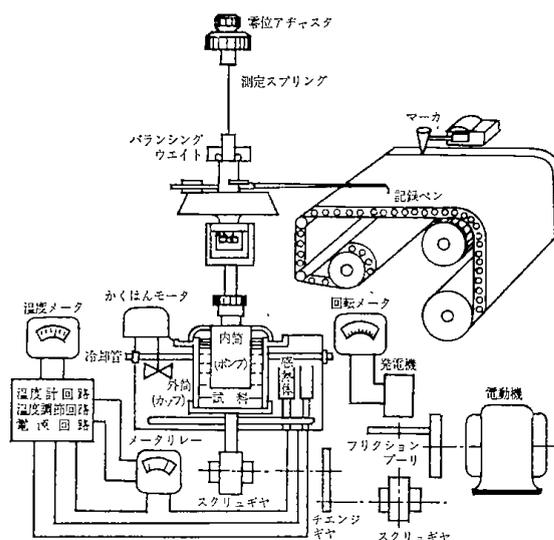


図 2・6—2 ユニバーサルレオメーター

粘性係数の算出に際して、ニュートン流体の場合には Couette の式として知られている式 (2・6—1) があり、非ニュートン流体の場合には式 (2・6—2) の近似式³⁾が提示されている。

$$\omega = \left(\frac{T}{4\pi\eta L} \right) \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad \dots\dots(2・6—1)$$

$$\frac{f(s)}{S_1} = \phi_\alpha \left[1 + K_1 \left(\frac{d \log \phi_\alpha}{d \log S_1} \right) + K_2 \left(\frac{d \log \phi_\alpha}{d \log S_1} \right)^2 \right] \quad \dots\dots(2・6—2)$$

但し, ω ; 外円筒の角速度 (rad/sec)

T ; トルク (dyne-cm)

L ; 有効浸液長 (50%)

η ; 粘性係数 (poise)

$R_{1,2}$; 内円筒および外円筒の半径 (cm)

f (s) ; せん断速度 (sec⁻¹)

S_1 ; せん断応力 (dyne/cm²)

ϕ_α ; みかけの流動度 (poise⁻¹)

$$\phi_\alpha = \frac{4\pi R_1^2 \cdot R_2^2 L \omega}{T (R_1^2 - R_2^2)}$$

K_1, K_2 ; 装置定数

c) 結 果

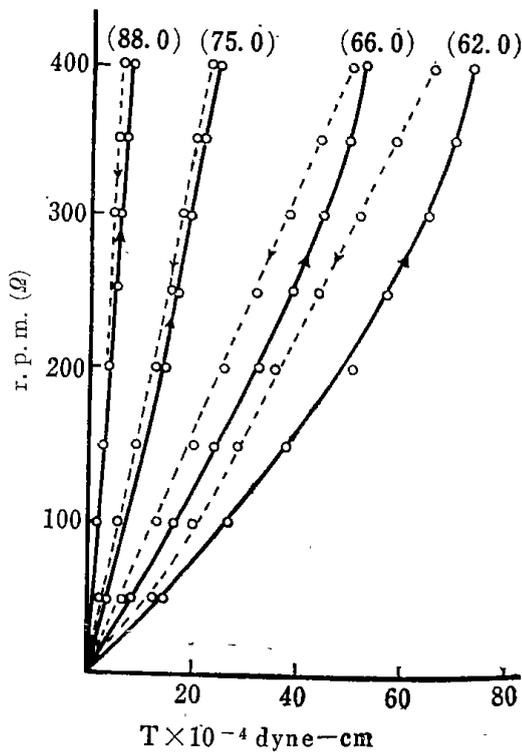


図 2・6—3 300 ピッチの回転数とトルク
数字は測定温度 (°C)

便宜上、試料の Ω (r.p.m.)- T 関係を求めると、図 2・6—3 に示すように直線を示さない。さらに、回転数を上昇させてゆく場合と、一旦、回転数を最大にしたのち、回転数を低下させてゆく場合とでは異なる経路を通るヒステリシスループを示す。 Ω - T 関係が原点を通る直線を示すならばニュートン流体であること、ならびに液体であることを示しているのので、式 (2・6—1) を用いて粘性係数を求めることができるが、 Ω - T 関係が直線でないこと、ならびにヒステリシスループを示すことから非ニュートン流体⁶⁾である。そのため粘性係数の算出に際しては、式 (2・6—2) を用いなければならない。さらに、試料を攪乱した後の静置時間の違いによって得られる結果も異なる。図 2・6—4 には静置時間とせん断応力の関係を示したが、このような時間依存性とヒステリシスループを示す図 2・6—3 との関係からチクソトロピックな流体であることがわかる。

このため粘性係数を求めるに際して再現性のあるデータを求めることが著るしく困難になってくる。これらのことを考慮して試料を一定のせん断力で攪乱した後の Ω - T 関係は、図 2・6—5 に示すように回復する現象がみられる。この結果は 1 回目の測定後、最低 30 分間静置することにより充分回復していることを示し

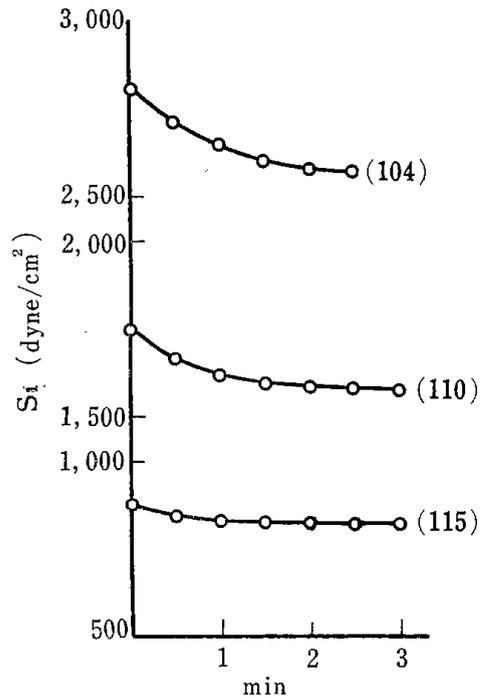


図 2・6—4 時間依存性
数字は測定温度 (°C)

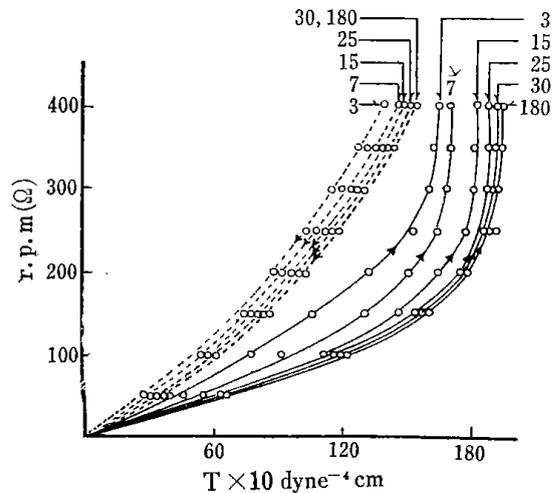


図 2・6—5 回復現象
数字は静置時間 (min)

ている。このようにして測定を繰り返すことにより再現性のある結果を得ることができた。

粘性係数を求めるには、式 (2・6—2) に示したように、せん断速度とせん断応力の関係を求めなければならない。計算は HITAC-201 型デジタル電子計算機によっておこなったが、図 2・6—6 に示すようにせん断速度とせん断応力の関係も直線を示さないのので、便宜上、100 dyne/cm² におけるせん断速度をもって粘性係数を求め、温度 (°C) との関係を示したのが図 2・6—7 である。

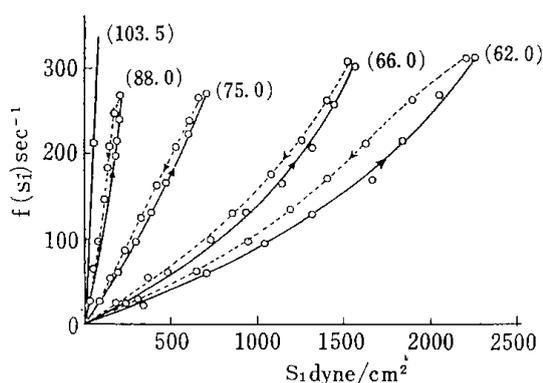


図 2・6—6 300 ピッチのせん断速度とせん断応力
数字は測定温度 (°C)

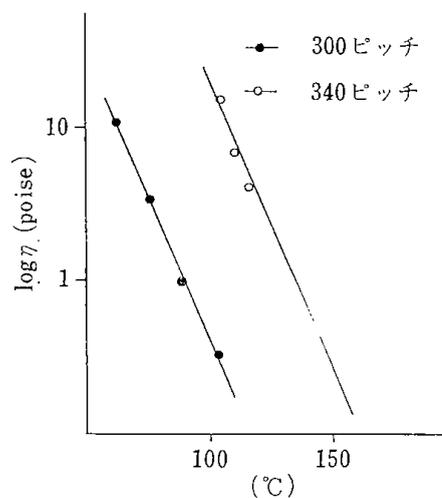


図 2・6—7 粘性係数と温度

2) 化学構造

a) 炭素・水素比

1)・a) による 300ピッチおよび340ピッチの炭素・水素比を、島津製作所製微量元素分析装置により求めたところ、300ピッチおよび340ピッチともに次のような結果が得られた。

| | |
|-----|--------|
| 炭素 | 86.0 % |
| 水素 | 8.7 % |
| 酸素 | 5.3 % |
| C/H | 9.8 |

従来から報告されている低温タールの炭素・水素比

はほぼ10であることと良く一致している。

炭素、水素以外に含まれる元素としては、大部分が酸素で占められているものと推定される。上記の酸素の値は炭素、水素の残りの値を示したものである。

b) NMR と IR スペクトルによる平均構造

NMR はバリアン製A-60を用い、300ピッチの四塩化炭素可溶分のスペクトルを図2・6—8に示す。表2・6—2にはその定量結果を示す。この結果から、低

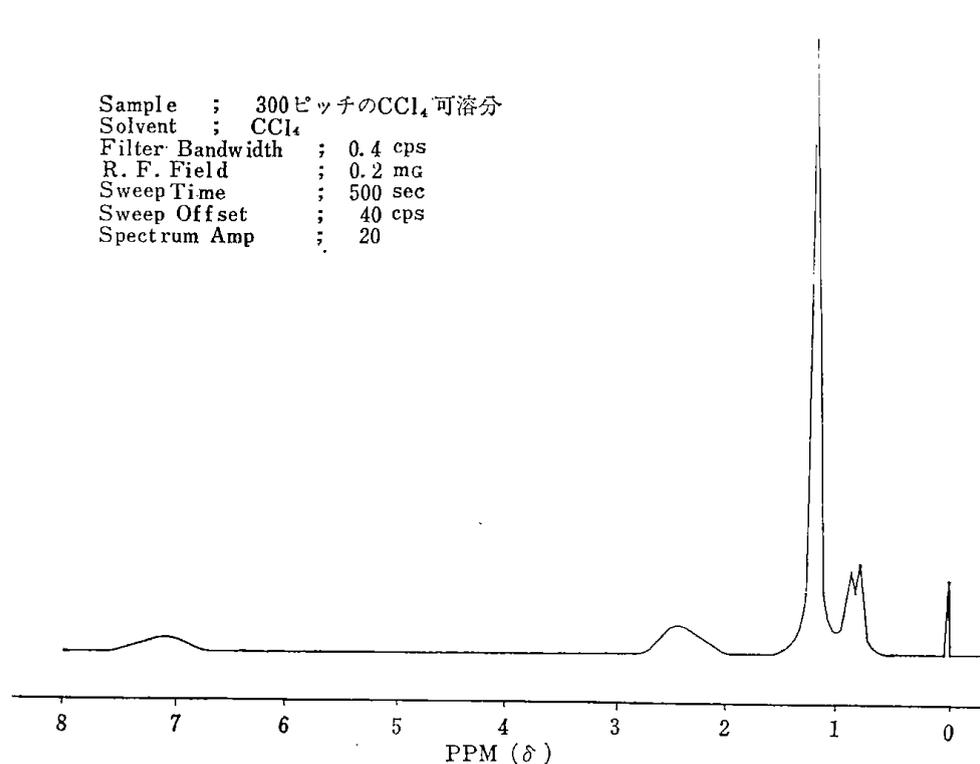


図 2・6—8 NMR スペクトル

表 2・6—2 NMR による定量結果

| 水素の種類 | % |
|---|------|
| 芳香核水素 (HN) | 11.3 |
| α -位のメチル (HCH_3) α | 29.7 |
| 飽和メチレン (Hs) | 46.6 |
| 末端メチル (HCH_3) | 12.4 |

温タールピッチは高温タールピッチに比べて側鎖が非常に多いことがわかる。2)・a) で求めた水素 8.7% の内 88.7% が側鎖に帰因するものであるといえる。しかし、試料中の Aromatics と Aliphatics の分別定量

をおこなっていないためすべてが側鎖に帰因するものであると断定することはできないが、(HN) と (HCH_3) α の値を比較しただけでも低温タールピッチの特殊性は十分に示されているといえる。

IR スペクトルは日本分光 DS-402 G を用い、KBr 錠剤法により 300 ピッチについて求めた結果を、図 2・6—9 に示したが、Aromatic に帰因する 3030 cm^{-1} の吸収強度と Aliphatic に帰因する 2900 cm^{-1} 前後の吸収強度の比較からも前述と同様の結果を得ることができる。

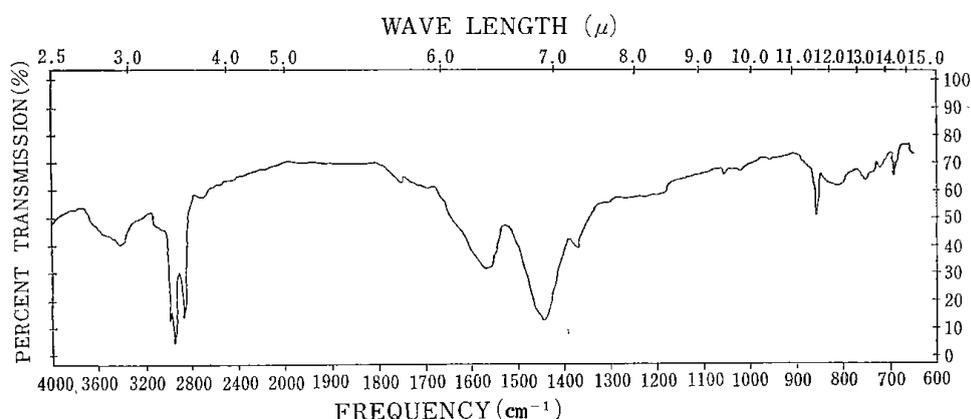


図 2・6—9 IR スペクトル

c) 含酸素基^{*2}

コールタールピッチ中に含まれる含酸素基としては次のものがあげられる。

- 1) $-\text{OH}$ フェノール性水酸基
- 2) $-\text{OH}$ アルコール性水酸基
- 3) $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ カルボキシル基
- 4) $>\text{C}=\text{O}$ キノンおよびケトン基
- 5) $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ エーテル基

これらの内、1), 3) については化学分析により定量することができる。2) については従来の報告にもあまり見られないところから測定はおこなわなかった。4) については図 2・6—9 の IR スペクトルからもわかるように、ほとんど吸収を認めることができなかったため無視した。5) については現在のところ直接、間接に適当な測定法が見当たらない。さらに、IR スペクトルによる測定も、バックグラウンドが大きくて解析は不可能であるため、測定はおこなわなかった。

i) 水酸基

^{*2} 田中俊, 小谷川毅, 山本光義
アロマティックス Vol 19. (No. 3) 112 (1967).

フェノール性水酸基の定量方法としては、非水溶媒中での電位差滴定⁷⁾、アセチル化法⁸⁾による、種々の方法が提案されているが、ここでは、武谷⁹⁾らの方法に準じた方法を用いた。すなわち、ピッチを無水醋酸とピリジンを混合したアセチル化試薬によりアセチル化し、得られたアセチル化ピッチを試料として、

a) IR スペクトルをとり、アセチル基の特性吸収帯、 1760 cm^{-1} の吸収強度をベースライン法により測定する。

b) アセチル化ピッチを $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 共存下で加水分解し、生成した $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ をイオン交換樹脂にて加水分解し、生成する CH_3COOH を NaOH にて滴定して定量する。

両者の結果を検量線にする。この場合、イオン交換法は分析に長時間を費すので IR スペクトル法にて定量する方法である。

イ) IR スペクトル法

IR スペクトルによる定量分析に入る前に、Lambert-Beer 則の適合範囲を求めなければならないが、それは次の方法¹⁰⁾によった。

$$\ln(I_0/I) = k \cdot m / A = K \cdot m \dots \dots \dots (2 \cdot 6 - 3)$$

ただし I_0 ; 入射光強度
 I ; 透過光強度
 m ; 錠剤中のアセチル化ピッチ g 数
 K ; 吸光度 / アセチル化ピッチ g 数

錠剤厚さは測定位置により多少異なるが、錠剤断面積はほぼ一定であるため、厚さを測定することなく錠剤中のアセチル化ピッチの g 数がわかれば、式 (2・6-3) より K が求められる方法である。図 2・6-10 には、吸光度と錠剤厚さの関係、図 2・6-11 には、吸光度と錠剤中の試料濃度との関係を示す。このことから濃度、0.4~0.6 wt%，厚さ 0.35~0.70% の範囲内では、Lambert-Beer 則にかなり適合することがわかる。

次に、ピッチ 300 mg をエルレンマイヤーフラスコに採り、アセチル化試薬として、ピリジン(3)-無水醋酸(1)の混合液 20 ml を加え、95°Cの水浴中で12時間

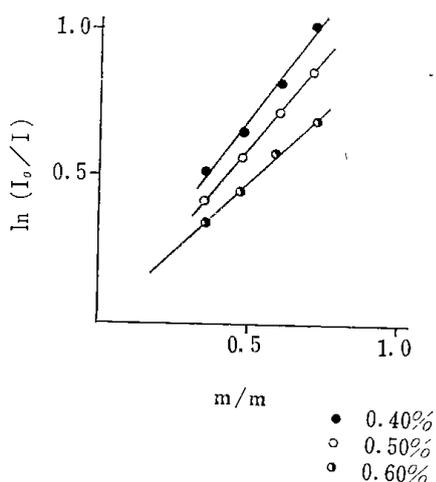


図 2・6-10 吸光度と錠剤厚さ

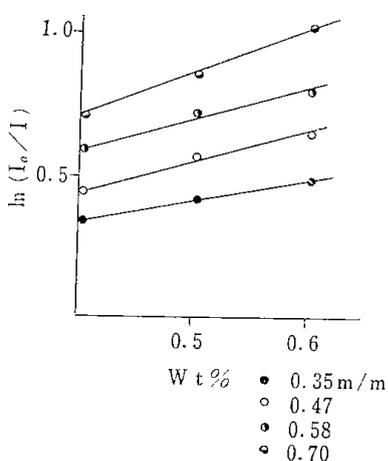


図 2・6-11 吸光度と錠剤中の試料濃度

加熱攪拌をおこなってアセチル化を完了させる。終了後、ろ過、水洗を繰り返して後、ろ紙上のピッチを減圧下50°Cで数時間乾燥させたものをアセチル化ピッチとした。

KBr (関東化学製試薬特級) を 110°C, 5 時間乾燥させ、粉碎し、325メッシュ以下のものをさらに385~400°Cで数時間マツフル炉で焼成し、デシケーター中に保存したものを、恒温恒湿の実験室内で前述のアセチル化ピッチとともに所定の濃度になるように秤量しメノウ乳鉢で10分間混合し、その一定量を錠剤成形器に採り、減圧下に7分間、8トンの荷重をかけて成形し、IR スペクトルの試料に供した。

ロ) イオン交換樹脂法

IR スペクトル測定に用いたと同じアセチル化ピッチを 300 mg, エルレンマイヤーフラスコに秤量し、Ba(OH)₂ 2g を含む水溶液を加え、95°Cの水浴中で12時間加熱して加水分解をおこなう。終了後、ろ過、水洗をおこない、ろ液をアンバーライト IR-120 を充填したカラム中に流下させて (CH₃COO)₂ Ba を分解し、遊離した CH₃COOH を 0.1 N-NaOH 水溶液で適定し、その量からピッチ中の水酸基の量を測定した。加水分解後のピッチにはアセチル基に帰因する 1760 cm⁻¹ の吸収はまったく認められなかった。

以上のことから、IR スペクトル法によって得られた K の値とイオン交換法により得られた OH% とをプロットした検量線を、図 2・6-12 に示す。この図より 300 ピッチの OH% は 5.0% を示した。この値は、前記、2)・a) で求めた酸素量 5.3% と比較すると、ピッチ中の炭素と水素以外の元素は大部分が酸素であり、さらに、酸素源は主として水酸基によるものであることがわかる。

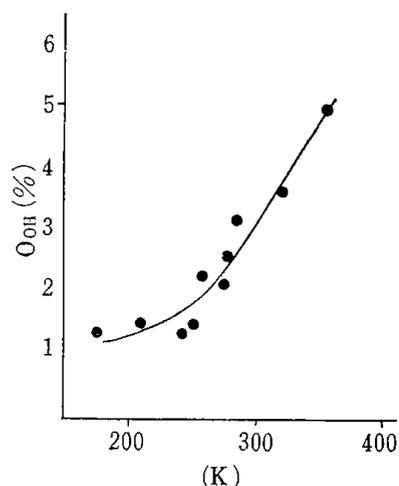


図 2・6-12 検量線

ii) カルボキシル基

ピッチ 200 mg をエルレンマイヤーフラスコに秤量し、2 N-Ba(CH₃COO)₂ 水溶液中にサスペンドさせ、95°C水浴中で5時間反応させるとピッチ中のカルボキシル基に Ba が化合し、その結果、Ba(CH₃COO)₂ 中の CH₃COOH が遊離してくる。この CH₃COOH を 0.1 N-NaOH 水溶液で適定したところ、ピッチ中に 0.1%のカルボキシル基が存在することがわかった。

3) 考 察

前項で述べた構造のうち、低温タールピッチ特有の構造は次の2点に集約される。

a) 側鎖を有する炭化水素が多い。

b) 水酸基が多い。

このような構造が流動特性とどのような相関を有するかを考えると、側鎖が多いということについては次のように考えられる。

高温タールピッチは aromatics に富んでおり石油アスファルトは aliphatics に富んでいることは良く知られている。両者を舗装材料という観点からながめた場合、明らかに石油アスファルトの方が優れている点が多い。第一は流動特性が優れていること、第二は弾力性に富んでいることである。逆に欠点とされている点は、耐油性に乏しいことと劣化しにくいために道路の表面が滑りやすいことなどがあげられる。このように考えてみると、低温タールピッチの構造は石油アスファルトと高温タールピッチの中間に位置するといえる。このことは少なくとも両者の中間にあるような流動特性を示すものと考えられる。しかし、低温タールには水酸基を有する化合物が多い¹⁰⁾という特徴がある。この水酸基が流動特性にどのような影響を与えているかということを知るために、水酸基含有量の異なる試料の粘度と温度の関係が直線を示すようなプロットをとり、その直線の勾配と水酸基含有率とをプロットすればなんらかの関係が見出せるものと考えた。前者の関係を図2・6-13に、後者の関係を図2・6-14に示す。

図2・6-14からわかることは、水酸基含有量が増加するにつれて次第に勾配が大きくなる。すなわち、小さな温度変化で粘性係数が大きく変ることを示している。これは水酸基による会合現象によって起るものと推測される。しかし、水酸基含有量が 1.5%以下になると勾配はあまり変らなくなることがわかる。水酸基の会合によって影響をおよぼさない範囲が 1.5%付近であろうと推測される。もしそうであるならば、水酸基含有量をできるだけ少なくすることで、高温タール

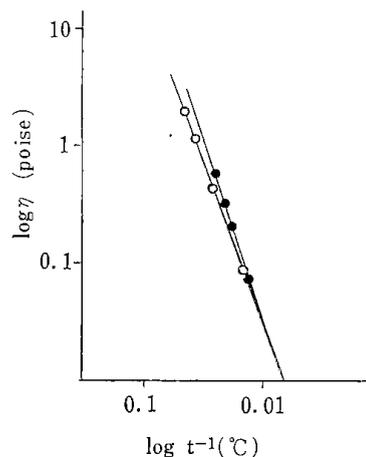


図 2・6-13 粘度と温度

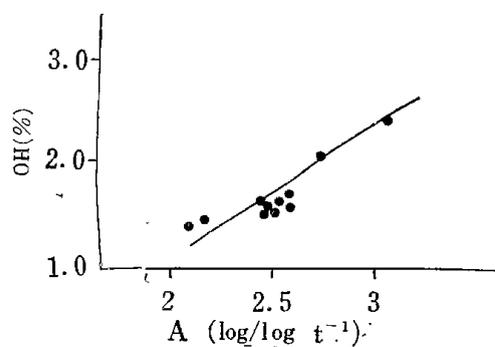


図 2・6-14 水酸基含有量と粘度と温度関係の勾配

ピッチよりも石油アスファルトに近い流動特性をもつものに改良されると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 北海道工業開発試験所報告 第1号 30頁 (P-3, で得られたタールを蒸留により脱水した)
- 2) Markus Reiner, An Elementary Introduction to Rheology H. K. Lewis & Co. Ltd. ('60).
- 3) Coal Reserch in C. S. I. R. O. No. 8, Nov. ('59).
- 4) 実験化学講座, 熱的測定および平衡 ('58).
- 5) 小野木重治 レオロジー要論 ('63). 槇書店
- 6) 吉田高年, 山田幾穂, 三好治藏 コールタール Vol. 11 (No. 5) 233 ('59).
- 7) E. J. Greenhow, J. W. Smith, Analyst, Vol. 84 (No. 7) 457 ('59).
- 8) C. L. Ogg, Y. L. Porter & C. O. Willits, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., Vol. 17, 394 ('45).
- 9) 武谷愿, 伊藤光臣, 牧野和夫, 横山晋, 北大工学部報告 第35号, 113 ('64).
- 10) 実験化学講座, 基礎技術 I 397 ('58).
- 11) M. Vahrman, J. Appl. Chem. (London), Vol. 2, 532 ('52).

2・7 低温タールピッチの改質*

低温タールピッチを道路舗装材料として利用する場合に欠点とされている流動特性と脆さについては、前節において指摘したとおりである。

両者のうち、流動特性の改良に必要な水酸基の除去については、空気酸化法により劣化し易い成分を高分子化させて除去する方法について検討した。

脆さを改良するためには外部から改質材を添加して改質する方法について検討した。この方法は、古くは生ゴムの添加に始まり、最近ではエポキシ樹脂¹⁾や種々の合成高分子³⁾を添加して改良する試みがなされている。しかし、これらの方法で問題となるのは添加した樹脂とピッチとの混合安定性である。添加用の合成高分子としては種々のものが市販されているが、タール成分の有効利用の観点から、本研究ではフェノール樹脂およびスチレン樹脂の2種に限定し、添加した樹脂とピッチの分離を抑制する安定剤として種々の界面活性剤についても検討した。

1) 空気酸化による改質*3

a) 実験装置および方法

空気酸化装置を、図2・7-1に示すが、酸化塔上下には内径0.5~1.0%の穴、25個を持った目皿を備えて、できるだけ均質な試料がえられるようにした。この塔内に所定量の空気を吹き込みつつ脱水タール*4 50gを加え、表2・7-1に示す条件で空気酸化をおこなった。反応終了後、図2・7-2に示す方法⁴⁾で分別を行ない、4つのフラクションに分別した。

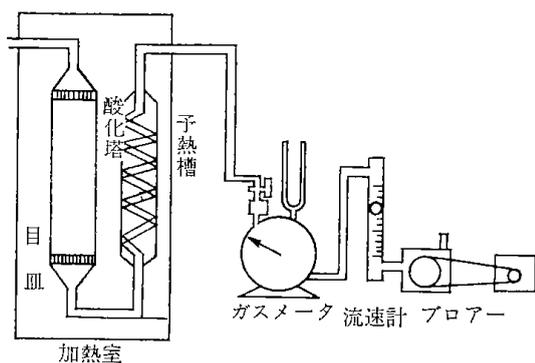


図 2・7-1 空気酸化装置

分別を行なうには、溶液を一昼夜室温に放置して平衡に達したのち、減菌ろ過器により不溶分をろ過した。分別後の各フラクションの収率を表2・7-2に示す。これらのフラクションに含まれる水酸基含有量を

* 小谷川毅, 山本光義, 田中俊
 *3 田中俊, 小谷川毅, 山本光義,
 タール工業研究会要旨(名古屋) 49 ('65)
 *4 2, 6 節文献 1) に示されている。

表 2・7-1 実験条件

| 実験番号 | 空気量 (ℓ/hr) | 温度 (°C) | 酸化時間 (hr) |
|------|------------|---------|-----------|
| 1 | 0.45~0.50 | 115 | 16 |
| 2 | " | " | 7 |
| 3 | " | " | 5.5 |
| 4 | " | " | 22 |
| 5 | " | 145 | 16 |
| 6 | " | " | 7 |
| 7 | " | " | 22 |
| 8 | " | " | 10 |

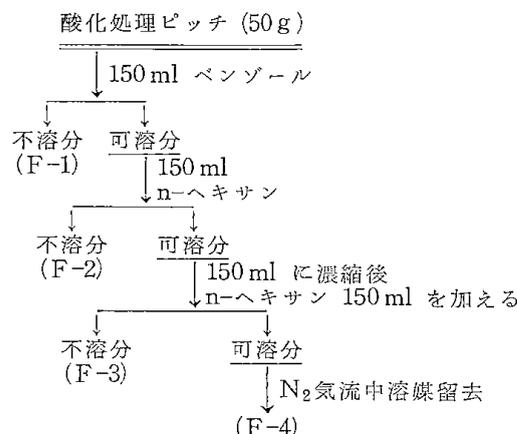


図 2・7-2 分別系統

表 2・7-2 フラクション収率

| | F-1(%) | F-2(%) | F-3(%) | F-4(%) |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| 未処理 | 1.3 | 5.3 | 3.0 | 90.4 |
| 1 | 7.0 | 9.4 | 4.7 | 79.0 |
| 2 | 6.8 | 11.6 | 3.8 | 77.9 |
| 3 | 3.7 | 8.2 | 4.3 | 83.4 |
| 4 | 15.1 | 19.9 | 3.2 | 61.8 |
| 5 | 29.8 | 12.8 | 1.1 | 56.3 |
| 6 | 11.4 | 9.7 | 2.7 | 76.2 |
| 7 | 37.3 | 11.5 | 4.6 | 46.6 |
| 8 | 15.4 | 11.8 | 3.3 | 69.5 |

知るために、2・6-2-i)と同様の方法でアセチル化をおこないK (吸光度/アセチル化ピッチg数)の値を求めた。表2・7-3にその結果を示す。この表に示された \bar{K} は次のような方法で算出したものである。

$$\bar{K} = \frac{\sum_1^4 (\text{フラクション}n \text{の収率})(\text{フラクション}n \text{の}K)}{1} \dots\dots\dots(2\cdot7-1)$$

Kはアセチル化ピッチの単位重量当りの吸光度であるから \bar{K} は各試料を分別する以前のKの値を表わしている。

b) 結 果

表2・7-2をみると、過激な条件で空気酸化を行なうほどF-4の収率は低下している。これは空気酸化により変質し易い部分が高分子化したためと考えられる。次に表2・7-3に示した \bar{K} の値をみると、条件が過激になるにつれて次第に低下している。これは特にF-1のKの値が大きく変化していることがわかる。この原因は空気酸化により水酸基が失われたと考えることもできるが、高分子化により構造が複雑になり、アセチル化されなくなったと考えることもできる。

表2・7-3 各フラクションのK値および \bar{K} 値

| | F-1 | F-2 | F-3 | F-4 | \bar{K} |
|-----|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 未処理 | 371.4 | 478.9 | 531.5 | 294.9 | 312.7 |
| 1 | 334.0 | 353.1 | 369.9 | 255.9 | 275.8 |
| 2 | 277.6 | 318.1 | 276.9 | 256.4 | 279.9 |
| 3 | 410.6 | 388.7 | 365.8 | 247.9 | 269.5 |
| 4 | 301.8 | 314.2 | 339.0 | 199.2 | 240.9 |
| 5 | 233.7 | 288.0 | 324.8 | 134.1 | 185.9 |
| 6 | 314.3 | 378.8 | 317.7 | 202.8 | 235.7 |
| 7 | 259.0 | 269.5 | 250.6 | 158.1 | 212.8 |
| 8 | 326.5 | 327.7 | 374.4 | 210.3 | 247.5 |

両者の関係を知るため、2・6)-2)-a)に準じて測定した酸素の推移を、図2・7-3に示す。この図の横軸は元素分析より得た酸素量を示しているが、条件が過激になるにつれて、この酸素量の変化に比べてKの変化が次第に小さくなっている。換言すれば、酸素のうち、Kで表わせる酸素が少ないといえる。

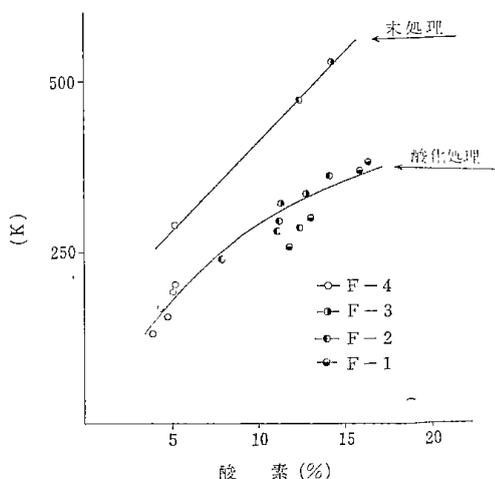


図2・7-3 Kと酸素含量

小谷川毅, 田中俊, 山本光義,

*5 アロマティックス vol. 20 No. 1 20 ('68)

しかし、この反応は空気中で行なわれたものであるため、全酸素量を追跡しなければならない。このためIRスペクトルにより $>C=O$ の吸収の増加を調べたが、まったく変化を認めることはできなかった。次いで反応前後の全酸素量を調べたが、1%程度の増加にすぎなかった。図2・7-3の酸素はピッチ中に含まれていたものであって、系外から入ったものでないことがわかった。

これらの結果から、図2・7-3は、水酸基が失われたことが原因ではなく、高分子化されてアセチル化されなくなったことが原因であるといえる。この傾向はF-1ほど強く現われている。

反応終了後の状態を観察すると、反応管底部に固形物が沈降しているのがみられる。この固形物の大部分はF-1に相当するものであるから、直ちにこれを除去することによって最も酸素含有量、すなわち、アセチル化されない水酸基も含めて最も水酸基の多い部分を除去することができる。固化していない液状の部分は主としてF-4に相当する部分であるから、これを蒸留して適当な粘度に調製すれば、水酸基含有量の少ないピッチが得られる。

また、各フラクションのIRスペクトルをみると、F-1~4、の順に、側鎖に帰因する $2850\sim 2970\text{ cm}^{-1}$ の吸収が大きくなっていることは、高温タールよりも石油アスファルトに近い構造を示しているので、当面の目的であるアスファルトに近い流動特性を示すピッチが得られるのではないかと考えられる。

2) 合成高分子添加による改質^{*5}

a) 試料の調製

2・6)-1)-a)で調製した300ピッチ(R&B法53.2°C)を用い、スチレン樹脂添加の場合は図2・7-4の手順で、フェノール樹脂添加の場合は図2・7-5の手順で試料を調製した。両者共に界面活性剤を添加しなかった場合には、直ちにピッチと樹脂とが分離して、安定な試料を得ることができなかった。

b) 界面活性剤

試料の分離および分散状態を判定する方法は肉眼観

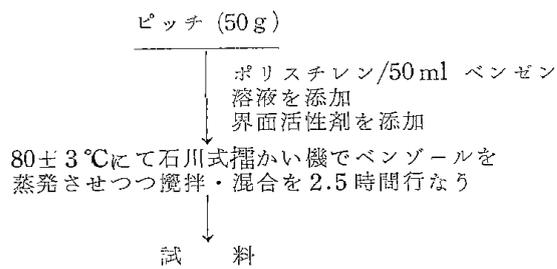


図2・7-4 スチレン樹脂

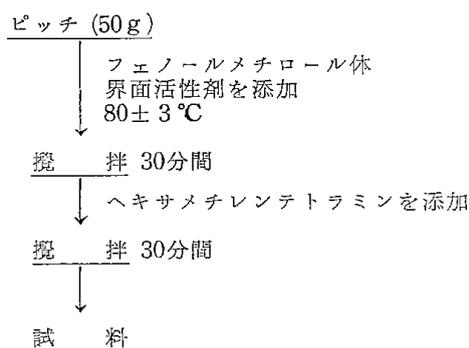


図 2・7-5 フェノール樹脂

察および顕微鏡観察によった。判定の困難な試料については、80°Cの空気恒温槽で加熱し、明確に分離するまでの経時変化を追跡して判定した。判定の時の顕微鏡写真の一例を写真2・7-1に示す。

この判定法では正確な判定は困難であるが、試料の物性を測定する針入度測定や軟化点測定の際に、分離状態にある試料から再現性のある結果は得られなくなる。このことから分離状態を知ることができると共に、測定値を大きく誤ることもなかった。

用いた界面活性剤は表2・7-4に示す。ノニオン活性剤については、H. L. B 8~12までのうち、最も良好な結果を示したものだけを用いた。

この結果、スチレン樹脂添加の場合は、No. 1, 11, 12, 13 および 14 の5種類、フェノール樹脂添加の場合は、No. 10, 11, 12 および 13 の4種類に安定剤としての効果が認められたので、今後の実験にはこれらの活性剤を用いた。

表 2・7-4 界面活性剤一覧表

| No. | 界面活性剤 |
|-----|-----------------------|
| 1 | エチレンオキシン・ポリプロピレングリコール |
| 2 | ポリエチレングリコール・オレイルエーテル |
| 3 | 〃 ・ラウリルエーテル |
| 4 | 〃 ・ノニルフェニルエーテル |
| 5 | 〃 ・オレイン酸エステル |
| 6 | ソルビタン・セスキオレート |
| 7 | 〃 ・モノラウレート |
| 8 | アマイド |
| 9 | 第4級アンモニウム塩 |
| 10 | 高級アルコール・硫酸エステル |
| 11 | ラノリン・スルホン酸ソーダ |
| 12 | ベタイン型両性活性剤 |
| 13 | アルキルベンゼン・スルホン酸ソーダ |
| 14 | ハイテノール |

c) スチレン樹脂添加

スチレン樹脂添加の場合、スチレンモノマーとポリマー（分子量約70,000）の両方の場合について検討した。

モノマーの場合、加熱により重合させてゆく途中で適当な分子量で重合を停止させることが困難であった。そのため、一旦分散したのも重合が進むにつれて次第に分離が始まり有効な状態を維持することが困難であった。

ポリマー（以下、スチレン樹脂という）添加の場合、得られた試料について JIS 法により針入度を測定した。その結果を、図2・7-6に示す。また、2・6)-1) に準じて測定した粘度と温度の関係を、図2・7-7に示す。これらの測定値にばらつきがみられないのは試料が安定しているためで、経時変化を起こして分離し始めると測定値は大きくばらついてくる。このことから分離状態の判定を誤ることはほとんどなかった。

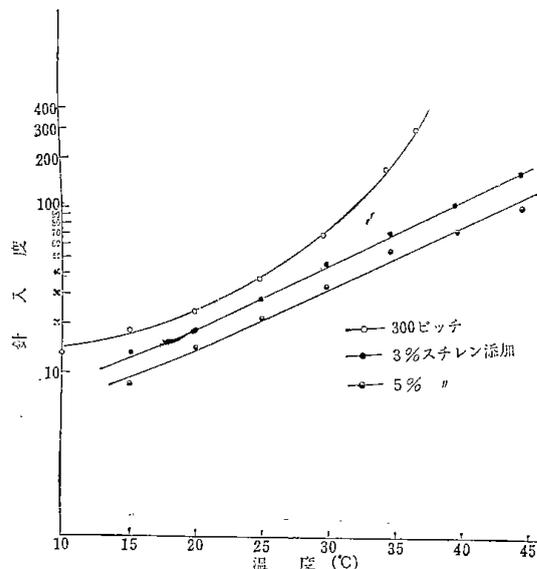


図 2・7-6 針入度と温度

図2・7-6からは、スチレン樹脂の共存しない場合には、30~35°Cより温度が高くなると急激に軟化が始まるが、樹脂を添加することにより針入度は温度の上昇とともに直線的に増加している。このことは、高温部では流動特性を改良し、低温部では脆さを改良していることを示している。図2・7-7でも勾配がゆるやかになっており、流動特性が改良され、アスファルトに近い勾配を示している。

樹脂量はピッチに対して3%以下で十分であり、活性剤量は有効成分として樹脂量とほぼ同量必要であった。活性剤は H. L. B に無関係にノニオン活性剤は効果が顕著でなく、イオン性活性剤が有効であり特

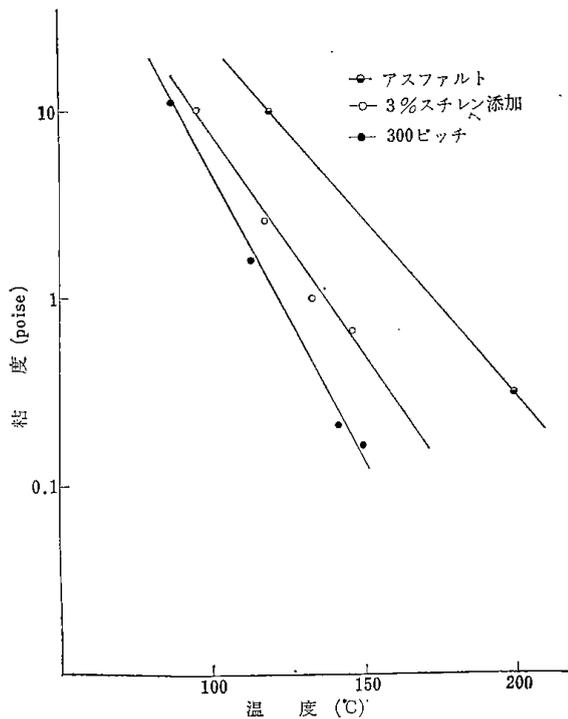


図 2・7-7 粘度と温度

に、両性活性剤が優れた分散効果を示した。以上の結果を表 2・7-5 に示す。この表では、80°C 空気恒温槽にて加熱した試料を 1 時間毎に取り出して観察をし、分離状態を判定した。分離が始まると表面に油分が遊離し始め、終にはピッチ層と樹脂層の 2 層に分離する。顕微鏡観察は、最初に試料を調製した時の観察結果である。

表 2・7-5 スチレンの場合の活性剤効果

| No. | 肉眼観察 | 顕微鏡観察 |
|-----|------------|-------------|
| 1 | 6 時間で分離 | 多少分散状態にある |
| 2 | 1 時間以内に分離 | 全く分散効果認められぬ |
| 3 | " | " |
| 4 | " | " |
| 5 | " | " |
| 6 | " | " |
| 7 | " | " |
| 8 | " | " |
| 9 | 2 時間で分離 | " |
| 10 | 4 時間で分離 | 多少分散状態にある |
| 11 | 8 時間で分離 | 均一に分散している |
| 12 | 8 時間以上分離せず | " |
| 13 | 8 時間で分離 | " |
| 14 | " | " |

d) フェノール樹脂添加
フェノールメチロール体を合成し、ヘキサメチレンテトラミンを触媒として、ピッチ中で縮合させる方法

をとった。この場合もスチレンモノマーを用いた場合と同様に高分子量になった場合の安定性に大きな問題を含んでいる。

図 2・7-8 に、フェノールメチロール体の合成法を示す。反応終了後、縮合の進行を停止するために触媒を中和し、生成する無機塩および水を除いたポリメチロールフェノールを用いて、図 2・7-5 で得られた試料につき、JIS 法により針入度を測定した結果を図 2・7-9 に示す。この場合もスチレン樹脂添加の場合とほぼ同様な効果が得られたが、スチレンと異なる点は、80°C 恒温槽中で次第に縮合が進んでいることである。この経時変化を JIS に示された環球法による軟

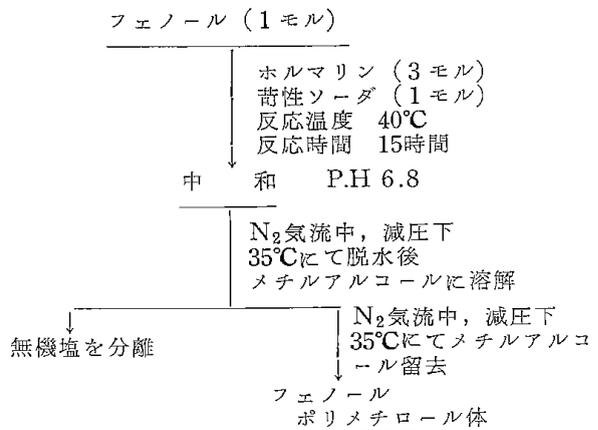


図 2・7-8 フェノールメチロール体の合成法

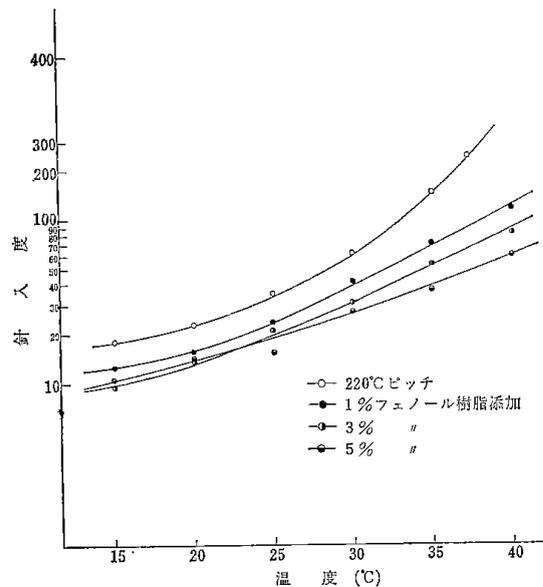


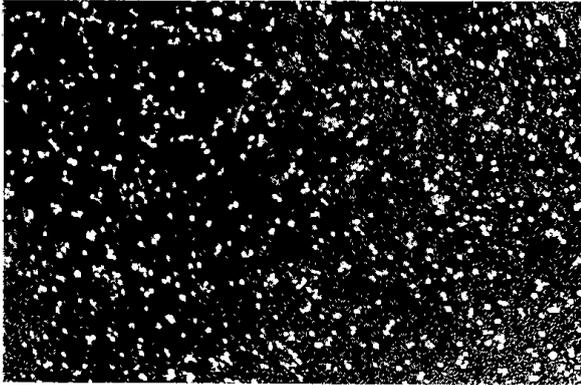
図 2・7-9 針入度と温度

注) ○ 添加後、80°Cにて12.5時間経過したもの
○ 触媒10%
○ 活性剤 No.13

スチレン樹脂ピッチ系

顕微鏡写真 (×100)

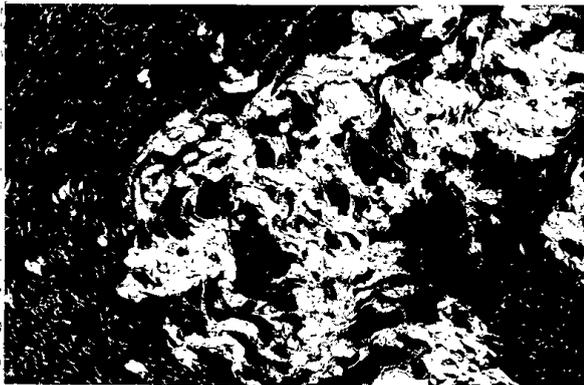
1) 分散している時



2) 分離直前



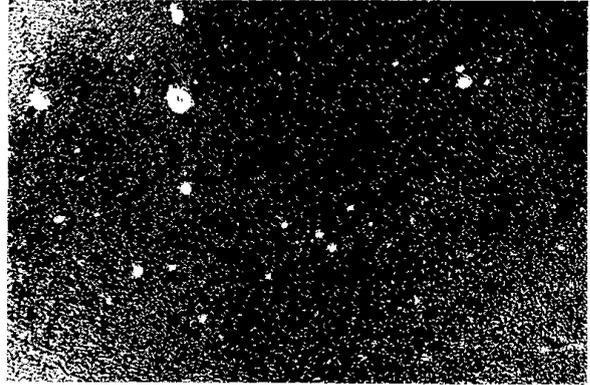
3) 分離した状態



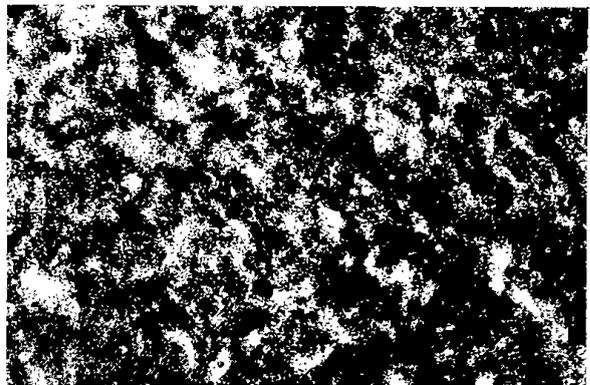
フェノール樹脂ピッチ系

顕微鏡写真 (×100)

1) 分散している時



2) 分離直前



3) 分離した状態



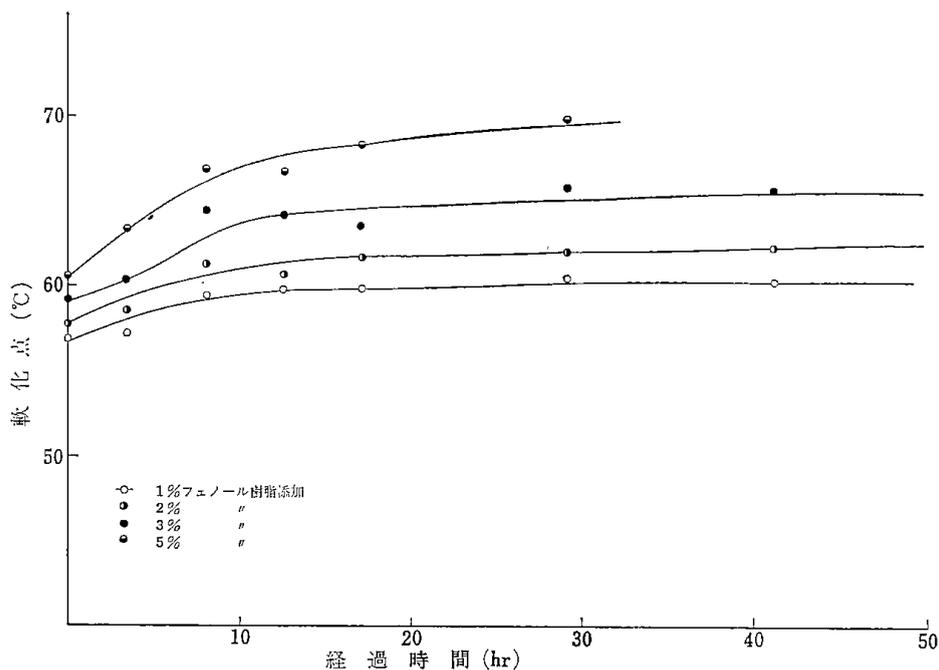


図 2・7—10 軟化点の経時変化

注) 触媒10%
活性剤 No.13

化点で追跡した結果を図 2・7—10 に示す。この図から、ある一定の時間を経過すると軟化点は一値を示すようになる。換言すれば、縮合反応が平衡に達することを示している。この場合の条件は触媒量が10%の場合であるが、触媒量を増せば、軟化点が平衡に達する時間は短縮される。

表 2・7—6 には、活性剤の効果についての検討結果を示したが、スチレンの場合と同様、ノニオン活性剤

にはほとんど分散効果は認められなかったが、イオン性活性剤は有効であった。中でも、ともにアニオン活性剤である、No. 10 および、No. 12 には優れた分散効果が認められた。

活性剤の量と樹脂量との関係を、図 2・7—11 に示す。この図から、軟化点は活性剤の種類にはほとんど影響がなく、安定剤として作用していることがわか

表 2・7—6 フェノール樹脂の場合の活性剤の効果

| No. | 肉眼観察 | 顕微鏡観察 |
|-----|---------------|-----------|
| 1 | 1時間以内で分離 | 分散効果なし |
| 2 | " | " |
| 3 | " | " |
| 4 | " | " |
| 5 | " | " |
| 6 | " | " |
| 7 | " | " |
| 8 | " | " |
| 9 | " | " |
| 10 | 1 6 0時間以上分離せず | 均一に分散している |
| 11 | 8時間で分離 | 多少分散状態にある |
| 12 | 3時間 " | 分散効果顕著でない |
| 13 | 5 3時間 " | 均一に分散している |
| 14 | 1時間以内で分離 | 分散効果なし |

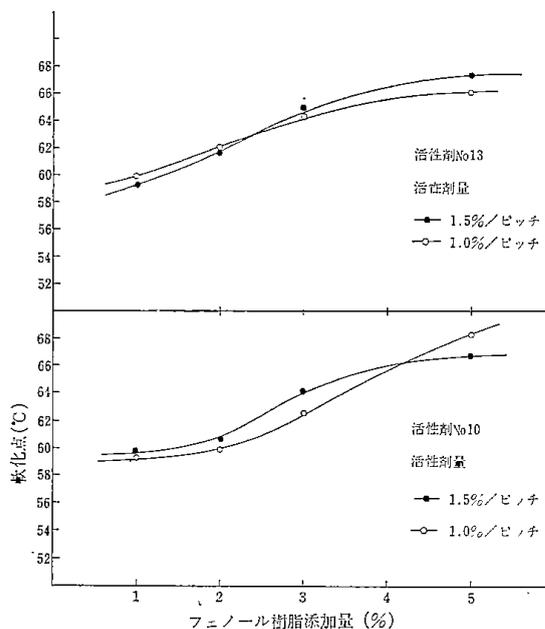


図 2・7—11 軟化点と樹脂量

る。

次いで、活性剂量が安定化に与える影響について検討した。表2・7-7には添加した高分子がピッチ中で分離するまでの時間を記した。

表 2・7-7 活性剂量と樹脂量の関係

| 活性剂 No. | フェノール樹脂 (%) | 活性剂 (%) | 触媒量 ** | | 触媒量 ** | |
|---------|-------------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | 10% | | 20% | |
| | | | 分離までの時間 (hrs) | 分離直前の軟化点 (°C) | 分離までの時間 (hrs) | 分離直前の軟化点 (°C) |
| 10 | 1 | 50 | 90以上 | 60.9 | 77 | 62.2 |
| | | 75 | 175以上 | 62.9 | 102以上 | 61.0 |
| | 2 | 25 | 89 | 62.5 | 77 | 67.7 |
| | | 38 | 174以上 | 64.3 | 101 | 66.7 |
| | 3 | 16 | 53 | 64.8 | 39 | 66.8 |
| | | 24 | 82 | 66.6 | 39 | 67.2 |
| | 5 | 10 | 29 | 68.8 | 17 | 68.2 |
| | | 15 | 41 | 69.7 | 29 | 68.6 |

* 300ピッチに対する%

** フェノール樹脂に対する%

この表から、触媒量10%の場合も20%の場合も、分離直前の軟化点はほぼ樹脂量に依存するが、分離するまでの時間は20%の方が短い。この理由は図2・7-10の検討の際にもふれたように、反応速度が大きくなればそれだけ早く軟化点も平衡に達するから分離するまでの時間はそれだけ短くなるといえる。

次いで、活性剂量の与える影響について考えてみると、樹脂量が一定であるならば、活性剂量の多い方がそれだけ安定であることがわかる。さらに、活性剂量が不十分な場合は、やはり、触媒量の多い方が早く分離する傾向がみられる。このことは、フェノール樹脂は時間とともに次第に成長して分子量が増大してゆくが、その時の活性剂量に見合った分子量までは安定にピッチ中に分散しているが、それ以上の分子量に成長すると分離しはじめる。すなわち、与えられた条件で安定に分散している分子量には限りがあるため、活性剂量が不足している場合には、その限界の分子量に到達すると分離が始まると考えられるので、活性剂量は75%以上必要であることがわかる。

3) 考 察

低温タールピッチの改質方法として、1) 空気酸化による方法および 2) 合成高分子添加による方法について検討してきた。

空気酸化による方法は、従来から低温タールは非常

に変質し易いといわれてきたが、その変質し易い(たとえば、表2・7-2にみられる)部分に高沸点酸性油が多いことに着目し、これを除去して、舗装材料として有効な部分だけを利用する方法である。さらに、この程度の条件で変質する物質を含んでいるなら、長期間、過激な条件下で安定性を保つことは不可能である。

また、構造からみて、高温タールピッチよりも石油アスファルトに近い流動特性を示すものと考えられる性質を妨げている物質が酸性油であり、これの影響を無視できる程度に改質することができた。しかし、この方法はピッチの改質という観点からは温和な方法といえる。これに比して、高分子添加法は過激な方法であるが、添加する高分子物質の価格の問題が解決されるならば有効な方法である。

この方法で最も大きな問題は、添加した高分子物質をピッチ中に安定に分散させることである。

高分子物質は市販品だけでも相当な数にのぼるため、個々に検討することはできなかったが、低温タールの有効利用の観点からフェノール樹脂とスチレン樹脂の両者を選択し、主として分散剤となる界面活性剤について検討した。

フェノール樹脂の添加は(2・7)-1)の記述と相反するが、実際に添加した場合には、フェノール樹脂が高分子量になっていることとフェノール樹脂中の水酸基量ですら1.5%未満であることで水酸基による影響はみられなかった。

分散剤としてはアニオン活性剤と両性活性剤が有効であったが、分散の機構や理由についての検討は行なわなかった。

道路舗装を考える場合には、骨材との接着性について検討を加えなければならない。この問題は今後の重要な課題と考えられる。

参 考 文 献

- 1) Dr. Klemens Fiebach, Bit, Teere 16 (1) 12 ('65).
- 2) U. S. P 2,765,288
- 3) U. S. P 3,096,190
- 4) 安東新午, 川崎博信, 今井宣子, タール工業研究会要旨集(広畑) 153 ('64).

Studies on Pilot Plant Operation for Primary Treatment of Low
Temperature Coal Tar Obtained as By-Product of Domestic Solid
Smokeless Fuel Manufacturing from Grain Size Coal

Synopsis:

To manufacture domestic solid smokeless fuel for the smoke abatement discharged into the urban atmosphere of winter season in Hokkaido, studies carbonizing grain size coal in vertical type retort had been carried from 1961 to 1964 and experiments carbonizing low cost pulverized coal at fluidized and at moving state are being carried, both at fundamental and pilot plant scale at the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido.

For reducing the manufacturing cost of the domestic solid smokeless fuel thus produced in low temperature carbonization, the way of industrial utilization of by-product tar must be sought.

This paper presents an outline of continuous primary treatment studies at our pilot plant and of the fundamental experiments carried in parallel at our laboratory.

This pilot plant for primary treatment of the tar was constructed between the year from 1962 to 1966 and was composed of three units, i. e., Dehydration Unit (Supercentrifuge and Dehydration Distillation), Atmospheric Fractionation Unit, and Vacuum Fractionation Unit, each having a capacity of treating continuously about 3,500 kg of raw material (tar) a day and can be operated either separately or in series.

The raw tar tested was obtained carbonizing representative Hokkaido bituminous coals, from non- to weakly-caking, of the size from 5 to 25 mm in our experimental semi-continuous vertical type retort heated externally by burning producer gas in hair-pin type flue with a capacity of treating about 5 ton of coal a day at the temperature a little higher than that of prevailing low temperature carbonization.

Figure 1. 1-1 is the simplified flow diagram of the primary treatment of the by-product tar.

Though the tar tested had been stored in the out-door tar tank for about two to three years before the studies were carried and some changes in properties and composition of the tar might have occurred, the following results were obtained after the primary treatment at our pilot plant.

1. Dehydration Experiment

a) Using Sharples Super Centrifuge with centrifugal Effect of 15,280 G

With the throughput of raw tar under 450 ℓ/hr, we could decrease the water content of the treated tar under 1% at temperature of $80 \pm 2^\circ\text{C}$ and could reduce the water content as low as 0.4% at the same temperature with the throughput of 140 ℓ/hr.

For the full-scale units of continuous tar dehydration used for prolonged periods, we should employ the type discharging continuously the solid matter in the tar.

b) Using Dehydration Distillation Unit

With flow rate of the tar at 215 ℓ/hr, the water content of the tar could be decreased from 3% to 0.2% and with that at 153 ℓ/hr, from 2% to 0.02~0.07%.

2. Atmospheric Continuous Fractionation Unit.

a) Increasing Reflux Ratio from 1 to 10

Keeping the amount of the tar charged and discharged at the fractionation column at constant value, when increasing the reflux ratio of the column from 1 to 10, the following changes in the amount of the fractions distilled occurred: the light oil fraction—decreased remarkably, the middle oil fraction—increased fairly, and the wash oil fraction—increased about two-fold.

At the same conditions, changes in the distillation characteristics of each fractions were, i) initial boiling points became lower, ii) end points of the distillation curve became higher, thus iii) boiling ranges became wider. This tendency was more distinguished in the lower fractions as light oil and middle oil, as shown in Table 1. 4-4 and -5.

b) Amount of oil fractionated

Setting the amount of the tar taken out from the bottom of the column constant, changes in the amount of the tar charged did not influence the amount of the side streams. Increasing the amount of the bottom taken out had influence on the amount of the side cuts—both of the amount of the light oil fraction and middle oil fraction decreased and that of wash oil fraction increased as shown in Figure 1. 4-2.

d) Capacity of the Unit

Under the condition that the reflux ratio was 1 and the ratio of the amount of the tar vapour to the amount of super heated steam was between 0.9 and 1.3, the throughput of 60-80 kg of tar an hour satisfied the expected distillation characteristics as shown in Table 1.4-2.

3. Vacuum Continuous Fractionation Unit

Charging the soft pitch obtained as bottom at atmospheric continuous fractionating column under vacuum of 330 mmHg, and keeping the temperature of the vacuum evaporator from 260 to 280°C, the following results were obtained. at throughput of the soft

pitch: 35.9, 73.8, and 60.3 kg/hr and of super heated steam: 10.0, 13.0, and 9.1 kg/hr, we could get the pitch of the softening point (K. and S. method) 52.0, 40.0, and 50.5°C respectively.

4. Concerning to the whole three units

- a) The capacity originally expected was nearly satisfied.
- b) The principal part of the units was constructed of stainless steel SUS-27 and no problems of corrosion arised.
- c) Fractionating highly viscous liquid like coal tar having wide boiling range at a small quantity of 150 kg/hr, no flow meter and level meter of reliable performance could be obtained.
- d) Care must be taken about the leakage of the tar pump, especially used at the bottom line of the fractionating column for long term operation.

The following fundamental studies were carried in parallel at our laboratory.

1. Dehydration of Low-Temperature Coal Tar by Ultrasonic Waves.
2. Some Physical Properties of Low-Temperature Coal Tar Fractions.
3. Equilibrium Flash Vaporization Curves of Low-Temperature Coal Tar and its Fractions.
4. Corrosion of Metal Pieces in Low-Temperature Coal Tar.
5. Identification of Tar Acids from Low-Temperature Coal Tar.
6. and 7. Improving the Flow Properties of Low-Temperature Coal Tar Pitches, from (1) to (3).

北海道工業開発試験所報告

第 2 号

昭和44年3月1日 印刷

昭和44年3月31日 発行

編集兼発行者
発行所

安 孫 子 義 雄
工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市東月寒 41-2
電話 札幌 ㊦ 0 1 5 1

印刷人
印刷所

山 藤 国 八
山藤印刷株式会社
札幌市南一条西五丁目
電話 札幌 ㊦ 2 6 0 1
