

日本農業技術センター
農業研究開発推進部

農業研究開発推進部
農業研究開発推進部

昭和60年3月

日本農業技術センター
農業研究開発推進部



010017659-3

昭和59年度サンシャイン計画研究成果報告書

炭種による液化特性と工学的物性値に 関する研究

昭和60年3月

北海道工業開発試験所

目 次

I 研究目標	1
II 従来の経過	2
III 研究概要	3
IV 研究内容	4
1. 炭種による液化特性に関する研究	4
1. 1 低石炭化度炭の工業分析法	4
1. 2 各種原料炭の液化初期反応機構	9
1. 3 バトルリバー炭の液化特性	14
1. 4 炭種による液化油の留分特性	19
1. 5 天然パイライト触媒の特性	22
1. 6 パイライト触媒による石炭液化ベンチプラントテスト	28
2. 工学的物性値に関する研究	32
2. 1 石炭スラリー気泡塔における壁面からの熱伝達	32
2. 2 反応条件下の石炭液化反応塔の気液平衡の測定	35
2. 3 液化プラントにおける系内ガス移動現象の解析	40
V 今後の課題	44
VI 研究発表	45
1. 研究論文	45
2. 口頭発表	46
3. 成書、総説	48

I 研究目標

石炭液化プロセス開発のための基礎研究の一環として液化反応性の異なる各種の原料炭それぞれの最適液化条件を明らかにし、開発された日本独自の液化プロセスに原料炭の多様化への対応性をもたせるために、炭種による液化特性に関する研究を系統的に行い、理論的体系化をはかる。また液化プラントのスケールアップを合理的に進めるための各種物性値即ち石炭液化に関する工学的物性値の測定を主として 0.1 t/d 連続液化試験装置を用いて反応条件下で行って、スケールアップのための要素を明らかにし、サンシャイン計画で行っている石炭液化プロセスの設計及び運転結果の解析のための基礎資料とする。

Ⅱ 従来の経過

昭和50年4月より研究を開始し、原料炭の精密な元素分析法の確立、合酸素構造解析法の開発、C-13 NMRによる石炭及びその液化生成物の化学構造解析と成分分析に関する研究、石炭液化反応機構の解明、炭種と液化特性の関係の解明、石炭の粉碎度など予備処理の影響、鉄系触媒の作用機構及びより効果的な使用法の開発など、石炭液化反応をより効果的に行うための基礎研究、石炭液化反応の連続化試験に関する研究、1次液化油の2次処理に関する研究などを続けて来ている。

液化反応のオートクレーブテストなどの基礎試験は液化反応の理論的解明による反応方法の改良に関するものであるのに対して、ベンチプラントを用いた連続液化試験はその結果が直接工業プロセスの基礎として利用出来ると考えられるため、重点的に研究を進めて来ている。昭和54年から運転を開始し、最高230時間の運転を含めて、22回の連続液化試験を終了し、原料炭も日本炭、オーストラリア炭、中国炭、カナダ炭などの褐炭から歴青炭と幅広く用い、操作条件も変化させた。このように昭和58年度迄は石炭の直接液化プロセスの基礎を確立するために、直接液化法に関連した反応関与因子全般にわたる幅広い系統的な基礎研究を実施して来た。しかし58年度にサンシャインにおける液化プロセスの開発方向を定め、これを完成させるための基礎研究を工業技術院の各研究所で分担して遂行する事になり、当所では液化プラントのスケールアップを合理的に進めるための研究（工学的物性値に関する研究）とサンシャイン法液化プロセスの原料炭の多様化に対応するための研究（炭種による液化特性に関する研究）とを分担する事になり、59年度からこの2つの研究テーマを重点にし、これに関連する各種基礎研究などを加えて研究を行った。

III 研究概要

世界各国の広範囲の原料炭の液化特性を実測し、炭種と液化反応性の相関を明らかにすることを目的にし、原料炭の化学構造解析、各種の触媒や媒体油を用いたオートクレーブによる各種原料炭の液化試験、0.1 t/d ベンチプラントを用いた各種原料炭の液化試験、生成油の成分検索及び分離、生成油製品化のための2次安定化処理などを行った。また反応塔を反応条件に保持し、アントラセン油から石炭ペーストに切り換えてからの石炭の反応塔からの流出状況を追跡し、反応塔内の液の混合状態の検討、反応条件で操作中に反応系に不活性ガスをパルス状に投入し、その反応塔出口濃度の経時変化を追跡する事による反応塔内部のガスの流れの状態の推察、反応条件下（反応温度400～450℃、反応圧力150～300 kg/cm²）で反応塔から気相部のサンプルを直接採取する装置を設計製作し、反応条件下の反応塔内における気液平衡データに関する実験などを行った。

N 研究内容

1. 炭種による液化特性に関する研究

1.1 低石炭化度炭の工業分析法

現在、北海道工業開発試験所では石炭液化研究の一環として、内外の石炭の液化反応特性について研究を進めている。この研究の過程で各種液化用原料炭の水分、揮発分および灰分などの工業分析を行ったところ、オーストラリア、カナダおよび中国産の比較的低石炭化度の石炭の多くに、揮発分の測定の際に試料が飛散する現象が見られ、アルコール湿潤（P A）または錠剤成形（P T）などの予備操作が必要であった。

そこで工業分析の迅速化、微量化的ために試みられた熱天秤法を上述の若年炭を含めた広範囲の石炭の工業分析法に適用することを試みた。

熱天秤法（TG method）における測定条件については、Fig. 1. に示したように温度パターンを6つのステップに分け、昇温速度、保持温度、雰囲気、試料量などについて検討した。昇温速度については、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度が高水分含量、高揮発分含量の低石炭化度炭に適当な昇温速度であることが明らかとなった。しかしながら、イオウ分およびカルシウム分の多い試料については、さらに昇温速度が灰分含量におよぼす影響を検討する必要がある。水分測定のためのステップ3の保持時間については、10～20分の範囲で保持時間を変化させたところ、高水分含量の低石炭化度炭については重量減少が一定となるためには15分程度を要することが明らかとなった。揮発分測定のためのステップ5の保持時間、つまり空気導入の時期については1～8分の範囲で変化させ、J I S法による揮発分含量および固定炭素含量と良く合致する保持時間4分を選定した。

固定炭素測定のためのステップ6における燃焼用ガスとして空気を用い、ガス流量は $140\text{ ml}/\text{min}$ 必要であった。また、窒素および空気のガス流通は、試料ホルダー上方から $40\text{ ml}/\text{min}$ 、下方から $100\text{ ml}/\text{min}$ で前述のように総流量 $140\text{ ml}/\text{min}$ とした。この場合が熱重量曲線のドリフトもなく、ステップ6の固定炭素の燃焼も良好に進行することが明らかになった。

しかしながら、水分含量の多い試料については、さらに不活性ガスの種類が水分含量におよぼす影響に関するデータの蓄積が必要であろう。試料量は $10\sim30\text{ mg}$ 程度の間で変化させ、本研究で用いた装置については 20 mg 程度が飛散がなく、繰返し精度も優れていることが明らかになった。以上で検討し、選定した測定条件は、Fig. 1 の下段に要約して示したとおりである。

Fig. 1に示したように、ステップ1～3において減少した重量が水分で、ステッ

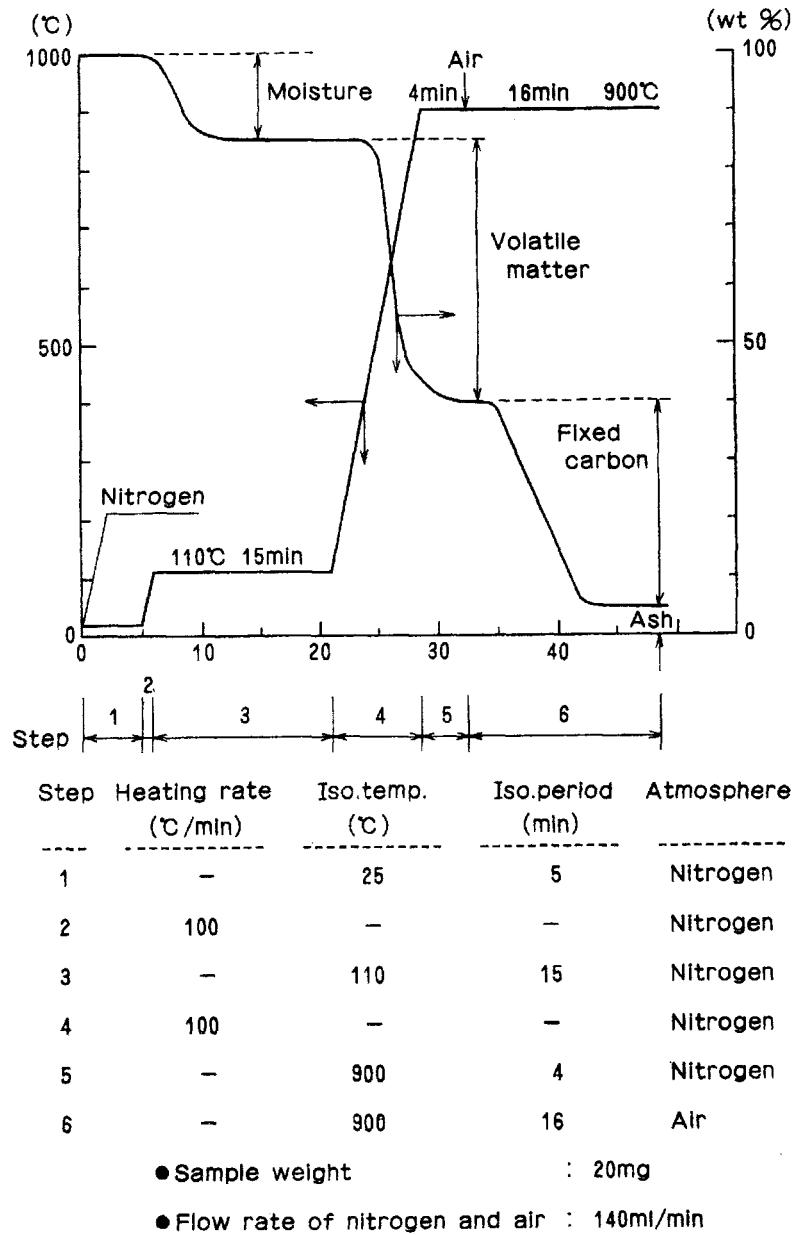


Fig. 1 Thermogravimetric curve and temperature-time profile

ステップ4と5において減少した重量が揮発分である。ステップ6で重量が減少しているのは、試料中に残っていた固定炭素が燃焼したものであり、この減少した重量が固定炭素である。最後に残った重量が灰分である。このように現行のJIS法では水分、揮発分、灰分の各含量と試料量の差として求めていた固定炭素含量を直接定量できることも熱天秤法の特徴のひとつである。

Fig. 1に示した測定条件により、予備的にヤルーン炭の粉碎直後の未恒湿試料について熱天秤法による工業分析値の繰返し精度について検討した。2回の測定結果は、水分については4.30および4.15 wt %、揮発分については51.26および51.33 wt %、固定炭素については41.91および41.61 wt %、灰分については2.53および

2.39 wt % であった。2回の測定における差異は、固定炭素 (0.30 wt %) > 水分 (0.15 wt %) > 灰分 (0.14 wt %) > 挥発分 (0.07 wt %) の順に大きいが、水分、灰分および揮発分はいずれも JIS M 8812 に定める許容差内であり、熱天秤法が優れた繰返し精度を有することを示している。

Fig. 1 に示した測定条件で熱天秤法 (TG method) により内外液化用原料炭の恒湿試料について測定した工業分析値を JIS 法で求めた結果とともに Table 1 に示した。JIS 法で測定した揮発分のうち PA、PT と書き加えてあるのは、試料が飛散したため予備操作を行った分析結果を示しており、PA はアルコール湿潤、PT はアルコール湿潤しても飛散が抑えられず錠剤成形を行ったことを示している。太平洋炭のように飛散しない石炭、およびワンドアン炭、エッグレイク炭、ワバマン炭、勝利炭、黄県炭ならびに霍林河炭のように飛散した石炭についても JIS 法および熱天秤法の両法で求めた分析値は良い一致を示している。両法で求めた分析値における差は、多くの場合 1 % 前後であり、ほぼ許容できる偏りといえる。しかし固定炭素において最も大きい場合が認められ、最大 2.8 % (新夕張炭)、次いで揮発分の最大 2.0 % (霍林河炭)、水分および灰分ではともに最大 1.4 % (水分: ヤルーン炭、灰分: 新夕張炭) である。

Table 1. Proximate analysis by JIS method and TG method
(wt %, wet base^{*5})

Coal	Moisture		Volatile matter		Ash		Fixed carbon	
	JIS	TG	JIS	TG	JIS	TG	JIS	TG
Yallourn Coal ^{*1}	11.6	10.2	45.5	47.1	2.1	2.8	40.8	40.0
Wandoan Coal ^{*1}	6.5	5.2	37.9 (PT)	36.9	22.3	22.9	33.3	35.0
Liddell Coal ^{*1}	2.3	2.1	30.7	31.2	19.7	20.8	47.3	45.8
Egg Lake Coal ^{*2}	11.2	12.0	33.3 (PA)	32.5	12.8	13.4	42.7	42.0
Wabamum Coal ^{*2}	11.1	10.4	29.5 (PA)	29.0	16.9	17.9	42.5	42.7
Battle River Coal ^{*2}	11.9	11.7	34.7	33.4	10.1	10.3	43.3	44.7
Shori Coal ^{*3}	13.3	12.4	33.1 (PT)	33.6	14.3	14.9	39.3	39.1
Koken Coal ^{*3}	10.0	10.1	35.9 (PT)	36.7	10.1	11.2	44.0	42.0
Karinga Coal ^{*3}	9.9	9.8	37.6 (PT)	39.6	8.3	8.7	44.2	41.9
Taiheiyō Coal ^{*4}	1.9	4.8	46.4	45.4	9.2	10.0	39.5	39.8
Shin-Yubari Coal ^{*4}	1.3	0.9	33.6	35.4	9.8	11.2	55.3	52.5

*1 Australian Coal *2 Canadian Coal

*3 Chinese Coal *4 Japanese Coal

*5 Equilibrium moisture base at 75% relative humidity and room temperature.

Fig. 2 は、熱天秤法と JIS 法とで測定した工業分析値の相関を図示したものである。灰分、水分および揮発分の相関係数 r はそれぞれ 0.998、0.988 および 0.977 であり、また JIS 法による値を X、熱天秤法による値を Y とした各工業分析値の回帰直線は Fig. 2 中に示したようにいずれも傾きはほぼ 1.00 であり、その切片の絶対値は 0.27 から 0.68 と原点に近いところから、熱天秤法は JIS 法と高い相関性を

有するものと考えることができる。このように熱天秤を用いる工業分析法は褐炭か瀝青炭（の一部）までの広範囲の石炭に適用でき、試料量も20mg程度と微量で、測定時間も1時間弱に短縮され、また固定炭素含量を直接定量できるなど、今後試料量の検討なども含めて実験回数を重ねることでJIS法と同程度の信頼性を有する工業分析法となり得るものと考えられる。

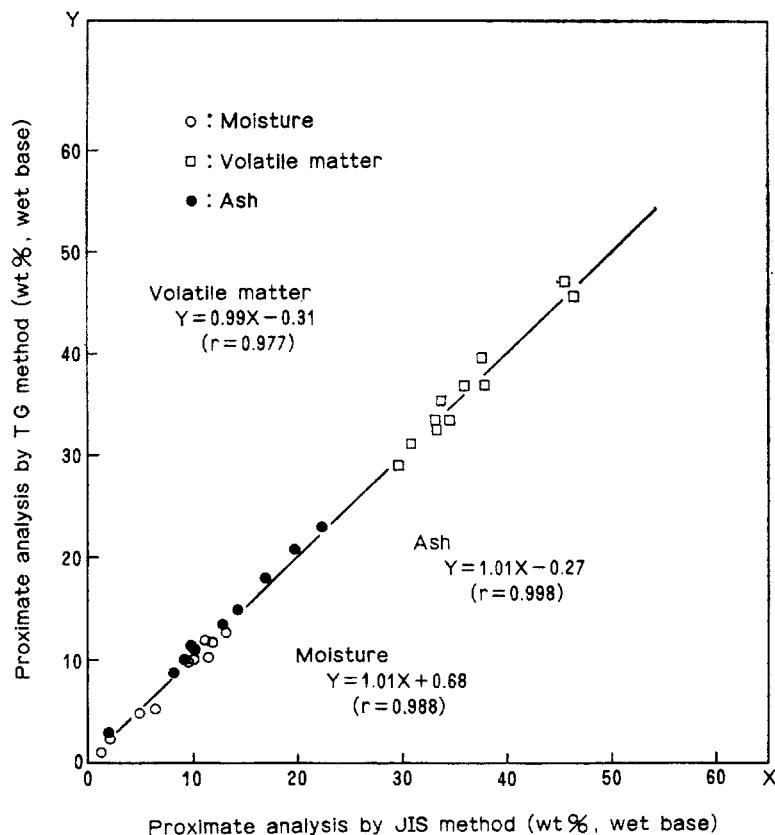
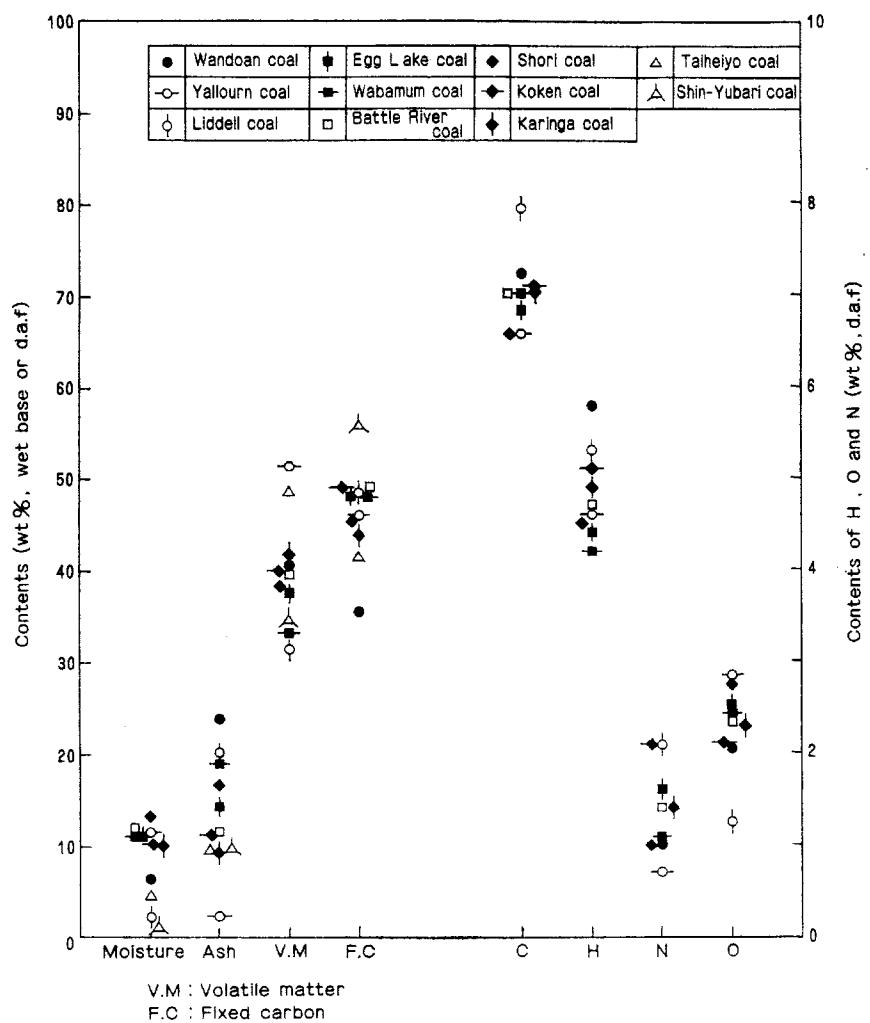


Fig. 2. Relationship between proximate analysis by TG method and by JIS method (wet base : equilibrium moisture base at 75% relative humidity and room temperature)

Fig. 3. は飛散に相関する石炭の物性値を明らかにするために元素分析値、水分含量、揮発分含量、灰分含量および固定炭素含量と飛散の関連を検討したものである。黒く塗ってあるのが飛散した石炭である。Fig. 3.に示したように飛散とこれらの因子とは明確な関連はなく、原炭の分析値からあらかじめ飛散を予測し、JIS法の工業分析の方法を選択することはできない。

この面からも熱天秤法の利便さが認識される。また飛散の原因はFig. 3.で検討した因子あるいはこれら以外の因子を含めた相互作用、たとえば加熱速度、あるいは水分、ガス成分、揮発分などの放出速度などに依存するものと推察される。



1.2 各種原料炭の液化初期反応機構

石炭の液化反応性は、その化学構造特性と密接に関係すると考えられている。

石炭は、比較的小さな芳香族及び水素化芳香族化合物から成る構造単位が、エーテル及びメチレン架橋によって互いに結合して高分子構造を形成しており、それ故に石炭の液化反応初期の解重合は、これら架橋の切断によって進行すると考えられている。

そこで、Cross-Polarization (CP) / Magic Angle Spinning (MAS) ^{13}C n.m.r. 法によって求めた石炭の炭素及び酸素分布データと、温和な条件下での液化反応の結果に基づいて、各種石炭の液化初期の解重合におけるエーテル及びメチレン架橋の役割を追跡し反応機構の考察を行った。

Table 2. には実験に用いた試料炭の分析値を、Table 3. には CP / MAS ^{13}C n.m.r. 法により求めた炭素分布を示した。

Table 2. Ultimate analysis of coal

Coal	Ultimate analysis (wt %, d. a. f.)			Atomic ratio	
	C	H	O	H/C	O/C
Yallourn	66.2	3.9	29.4	0.701	0.333
Soya-koishi	72.0	5.5	21.1	0.909	0.220
Taiheiyo	76.6	6.2	15.9	0.964	0.156
Horonai	81.1	6.5	10.9	0.954	0.101
Akabira	83.2	6.3	8.6	0.901	0.078
Shin-yubari	87.4	6.2	4.6	0.845	0.039

Table 3. Distribution of carbon atoms in coal

Coal	Polar	Arom- atic	Distribution (%)			
			CH_2	$\alpha\text{-CH}_3$	$\beta\text{-CH}_3$	f_a
Yallourn	22	57	12	5	4	0.57
Soya-koishi	19	51	18	7	5	0.51
Taiheiyo	13	54	21	8	4	0.54
Horonai	5	61	22	8	4	0.61
Akabira	6	66	15	7	5	0.66
Shin-yubari	6	71	12	6	5	0.71

ヤルーン炭以外の試料炭については、芳香族性 (fa) は石炭化度の増加とともに増大している (Table 3)。ここで用いたヤルーン炭はブリケットであるため、ブリケット化の熱処理過程で水素化芳香族構造からの脱水素が起り、faが宗谷小石炭および太平洋炭よりも高い値を示しているものと考えられる。

CH_2 炭素含量は石炭化度に依存しているが、 CH_3 炭素含量は石炭化度とは無関係である。それ故、これらの試料炭における原子比 H/C の相違は主として CH_2 グループ含量によっている。

Table 4 は $\text{C P/MAS } ^{13}\text{C n.m.r.}$ スペクトルおよびアセチル化法を併用して定量した各種構造酸素の分布を示している。

Table 4. Distribution of oxygen atoms in coal^a

Coal	O/C × 100 (%)						$\frac{\text{O}_{\text{OH}}}{\text{O}_{\text{coal}}} \times 100$ (%)
	=CO, -CHO	-COOH	Ar-OH	-OCH ₃	Ar-O-Ar	C-O-C	
Yallourn	7.9	7.7	9.7	4.0	2.9	0.8	29
Soya-koishi	3.3	5.5	9.1	2.3	1.1	0.7	41
Taiheiyo	1.9	3.2	7.0	1.6	1.2	0.5	45
Horonai	0	1.7	5.6	2.3	0.2	0.2	55
Akabira	0	1.2	4.7	1.1	0.55	0.1	60
Shin-yubari	0	0	2.5	0.7	0.66	0	64

^a Values obtained by assuming that alcohols are not present in coal

フェノール性 OH 酸素は、いずれの試料炭中においても最も多く存在し、その全酸素に対する比率は試料炭の石炭化度とともにヤルーン炭の 29 % から新夕張炭の 64 % まで増大する。

カルボニルおよびカルボキシル基は低石炭化度炭中に多く存在するが、試料炭の石炭化度の増加とともに急速に減少し、石炭化の過程で容易に放出されることを示している。エーテル酸素が予想されたよりも少量しか存在しないこと、また脂肪族エーテルよりも芳香族エーテルとして存在することは特に注目すべき事実である。赤平炭および新夕張炭における芳香族エーテル酸素量の僅かな増加はジベンゾフランのような含酸素ヘテロ環の存在によるものであろう。

石炭の解重合におけるエーテル架橋の役割が Table 4 のエーテル酸素量に基いて吟味された。ピリジン可溶分への転化は解重合の初期段階でのエーテル架橋の開裂により進行するとされている故に、石炭中のエーテル架橋は均一に分布しているものと考えられる。

Table 5 はエーテル架橋の開裂により生成した反応中間体の分子量の計算値を示している。ここで石炭の構造単位中の平均芳香族環数はヤルーン炭、宗谷小石炭および太平洋炭については 1 ~ 2、幌内炭および赤平炭については 2 ~ 3、および新夕張炭については 3 ~ 4 と仮定した。反応中間体の分子量は次のように計算された。

例えば宗谷小石炭の場合、芳香族性 f_a は 0.51、平均芳香族環数は 1 ~ 2 であり、平均構造単位中の炭素原子は 12 ~ 20 となる。原炭の元素分析値からその構造単位の分子式は $C_{12}H_{10.9}O_{2.6}$ (MW=197) と $C_{20}H_{18.2}O_{4.4}$ (MW=329) との範囲で表現される。それ故、2.8 ~ 4.6 構造単位当たり、つまり約 910 の分子量当たり 1 個のエーテル酸素が存在することになる。

Table 5. Calculated molecular weights of reaction intermediates produced by cleavage of ether bridge

Coal	R_a	f_a	N_C	Formula ^a	MW_u	N_u	N_e	MW_i	V.p.o. ^b
Yallourn	1-2	0.57	11-18	$C_{11}H_{7.7}O_{3.7}$ $C_{18}H_{12.6}O_{6.0}$	(199) (325)	2.5 1.5	3.7	490	356
Soya-koishi	1-2	0.51	12-20	$C_{12}H_{10.9}O_{2.6}$ $C_{20}H_{18.2}O_{4.4}$	(197) (329)	4.6 2.8	1.8	910	446
Taiheiyo	1-2	0.54	11-19	$C_{11}H_{10.6}O_{1.7}$ $C_{19}H_{18.3}O_{3.0}$	(171) (294)	5.3 3.1	1.7	910	917
Horonai	2-3	0.61	16-23	$C_{16}H_{15.3}O_{1.6}$ $C_{23}H_{21.9}O_{2.3}$	(233) (335)	15.6 10.9	0.4	3640	681
Akabira	2-3	0.66	15-21	$C_{15}H_{13.5}O_{1.2}$ $C_{21}H_{18.9}O_{1.6}$	(213) (297)	10.3 7.3	0.65	2180	707
Shin-yubari	3-4	0.71	20-23	$C_{20}H_{16.9}O_{0.8}$ $C_{23}H_{19.4}O_{0.9}$	(270) (310)	7.6 6.6	0.66	2040	618

^a Formula for structural units

^b V.p.o. value of asphaltene obtained by mild liquefaction reaction

R_a : Number of aromatic rings in a structural unit; N_C , number of carbon atoms in a structural unit; MW_u , molecular weight of structural unit; N_u , number of structural units per etheric oxygen atom; N_e , number of etheric oxygen atoms per 100 carbon atoms; MW_i , calculated molecular weight of reaction intermediate produced by cleavage of ether bridge

Table 5. は太平洋炭以外の石炭からの反応中間体の分子量の計算値が液化反応から得られたアスファルテンのV.P.O. 値よりも大きいことを示している。前述したように、赤平炭および新夕張炭中の芳香族エーテル含量はヘテロ環化合物の存在の故に過大評価されている、それ故反応中間体の真の分子量はTable 5.の値よりも大きいであろう。これらの結果はエーテル架橋の開裂がプレアスファルテンの生成に寄与していることを示唆している。

Fig. 4. はエーテル架橋の開裂により生成した宗谷小石炭の反応中間体のモデル構造を図示したものである。

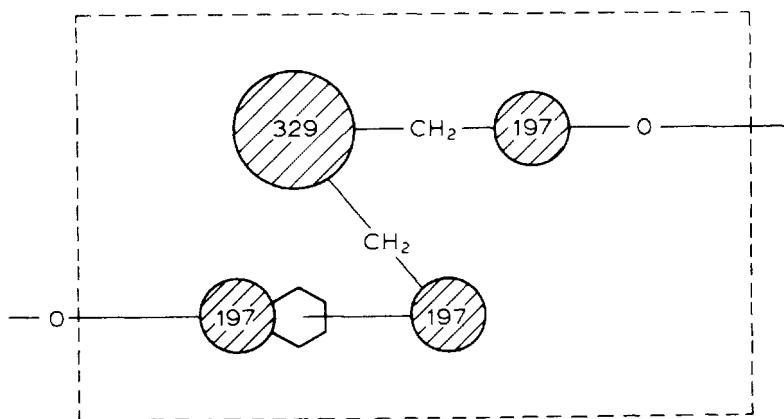


Figure 4. Model structure for the reaction intermediate of Soya-koishi coal produced by cleavage of ether bridges

CH_2 架橋およびナフテニック CH_2 炭素の数は Fig. 5 中の CH_2 炭素分布に基いて推定した。Fig. 5 は種々の石炭化度の石炭中の全 CH_2 炭素含量に対する種々のタイプの CH_2 炭素の割合を示したものである。パラフイニック CH_2 炭素含量は 400°C 、
 30 分での液化反応から得られた飽和炭化水素成分（パラフイニック類 + シクロパラフ
 ィン類）の収率から計算した。アルキル CH_2 炭素含量は、石炭中のアルキル基が主
 としてメチル基およびエチル基からなるという仮定を用いて Table 3 中の $\beta-\text{CH}_3$
 含量より推定した。これらのメチレン炭素の総計は全 CH_2 炭素含量の $3.5 \sim 5.3\%$
 になる。

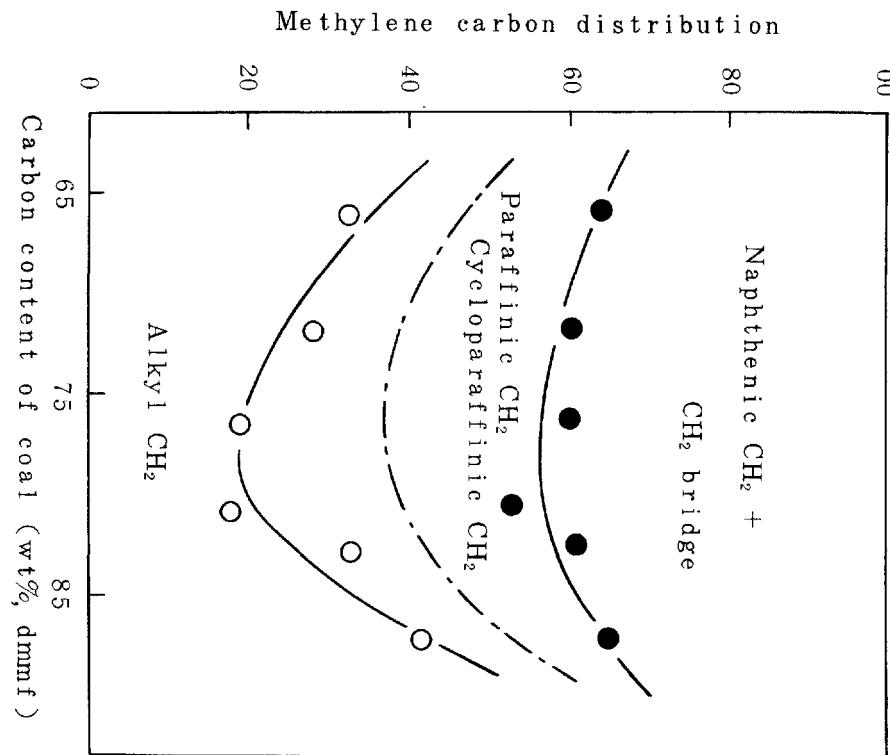


Fig. 5. Methylene carbon distribution of coal

それ故、残りのメチレン炭素はナフテニック CH_2 炭素および CH_2 架橋に帰属される。従って、平均的には宗谷小石炭の反応中間体は 6.2 個の CH_2 架橋およびナフテニック CH_2 炭素原子を有することになる。Fig. 4 のモデル構造は反応中間体がオイル分子へとさらに解重合する際には、 CH_2 架橋および若干のナフテニック CH_2 結合の開裂を必要とすることを示している。

Fig. 6 はオイル収率が全脂肪族炭素含量 ($\text{CH}_2 + \text{CH}_3$) とあまり良い相関を有さない（Fig. 6a）、 CH_2 炭素含量とは良い相関を有することを示している（Fig. 6b）。Fig. 6b 中の実線はアルキル CH_2 グループを含めた CH_2 量を横軸にとったものであ

るが、この場合は原点を通らない。しかしながら、アルキルCH₂グループ以外のCH₂量を横軸にとった場合の破線は原点を通る。このことはアルキルCH₂グループが炭化水素ガスの生成のために消費され、オイル収率とは相関性を有さないことを示している。

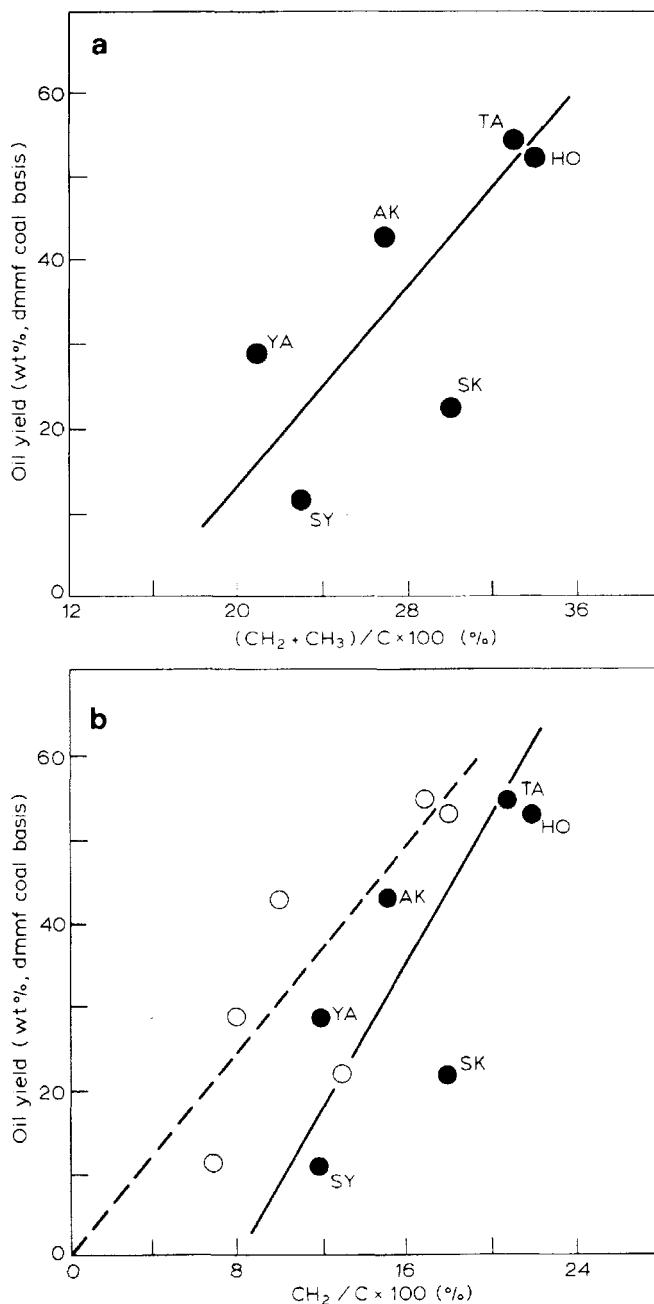


Figure 6. Relationship between oil yield and aliphatic carbon content of coal (a), Ya, Yallourn; SK, Soya-koshi; TA, Taiheiyo; HO, Horonai; AK, Akabira; SY, Shin-yubari. (b), ●, plots of oil yield against total CH₂ carbon content; ○, plots of oil yield against sum of CH₂ carbons excluding alkyl CH₂

また、石炭中のフェノール性OH基と液化反応過程で生成した水との関連を検討したところ、石炭中のフェノール性OH酸素は残渣およびプレアスファルテン中に残存する傾向があることが明らかとなった。

1.3 バトルリバー炭の液化特性

当所では内外各種原料炭の液化特性データの蓄積を行っている。本研究ではカナダ産の亜瀝青炭であるバトルリバー産を試料炭とした。バトルリバー炭に関しては 0.1 T/D 連続試験装置による試験がなされ、比較的高い液化反応性を有することが認められているが、その液化反応特性の詳細については十分に把握されていないのが現状である。

本研究では、バトルリバー炭の液化反応特性に関する基礎的データを取得するため、無媒体油並びにアントラセン油およびカナダアルバータ州産のコールドレイクタールサンドビチューメンを媒体油として、回分式オートクレーブを用いてその液化反応特性を検討した。

実験に使用したバトルリバー炭、アントラセン油およびコールドレイクタールサンドビチューメンの元素分析値および工業分析値を Table 6 に示した。

Table 6. Analysis of sample coal and vehicle oils

Coal and vehicle	Ultimate analysis (wt %)					Atomic ratio			Proximate analysis (wt %)			
	C	H	N	O	S (diff)	H/C	N/C	O/C	Moisture	Ash	V.M**	F.C***
Battle River oil	70.0*	4.7*	1.7*	23.1*		0.80	0.021	0.247	11.9	10.1	34.7	43.3
Anthracene oil	90.1	6.2	1.1	2.4		0.83	0.011	0.020	-	-	-	-
Cold Lake tar sand bitumen	83.7	11.4	0.3	0.6	4.0	1.64	0.003	0.005	-	-	-	-

* : d.a.f. coal basis ** : Volatile matter *** : Fixed carbon

反応装置としては内容積 500 ml の振盪式オートクレーブを用い、これに乾燥炭 10 g、赤泥 1 g、硫黄 0.1 g および媒体油 15 g を装入し、水素は反応圧が 220 ~ 230 kg/cm² になるように初圧を調整して装入した。反応温度 400 °C、450 °C において反応時間を 10 ~ 120 分に変化させて液化反応を行った。

バトルリバー炭およびタールサンドビチューメンそれぞれについて赤泥および硫黄を添加し、水素化分解反応を行った。Fig. 7 はバトルリバー炭の無媒体油の試験結果である。

反応温度 400 °Cにおいては転化率およびアスファルテン収率が増加傾向を示しているが、450 °Cでは転化率はほぼ平衡値近くまで増大し、反応時間の増大とともにアスファルテン収率が減少し、ガスおよびオイル収率、および水素消費率が増加し、二次的分解が進行している。この反応傾向はワンドアン炭の場合と同様であるが、反応温度 450 °C、反応時間 60 ~ 120 分の転化率はバトルリバー炭では 9.6 wt% で

あり、同一条件下でのワンドアン炭の転化率より約3 wt %高い。

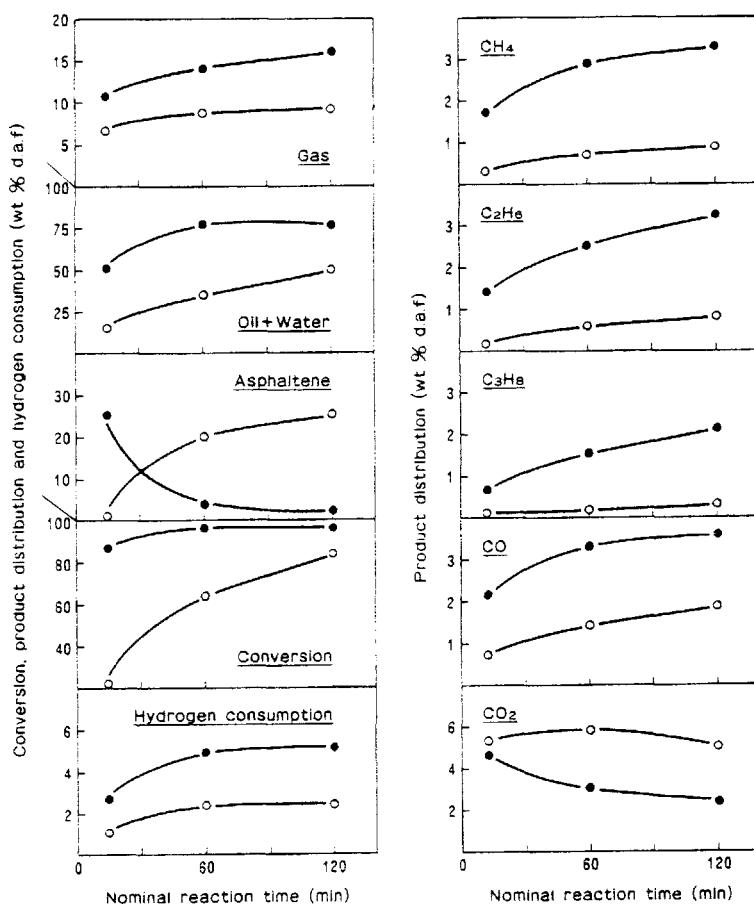


Fig. 7. Conversion, product distribution and hydrogen consumption vs. nominal reaction time on Battle River coal hydrogenolysis with red-mud catalyst (○: 400 °C, ●: 450 °C)

Fig. 8.はタールサンドビチューメン単独の試験結果である。

アントラセン油の場合は、未処理でも全量がn-ヘキサン可溶分（オイル）であったので、水素化反応後の生成物も全量がオイルであったが、タールサンドビチューメンでは未処理のもので15 wt %のアスファルテンを含有し、水素処理後も反応温度400 °Cでは3.3 ~ 5.4 wt %、450 °Cでは0.6 ~ 2.1 wt %のアスファルテルが残った。水素消費率はアントラセン油では0.5 wt %程度であり、各反応温度において経時変化は認められなかつたが、タールサンドビチューメンでは特に反応温度450 °Cにおいて反応時間の増大とともに1 wt %から3 wt %程度まで増加している。生成ガスについて見ると、多量の硫化水素を生成するのが特徴的であり、反応温度400 °Cではメタン、エタン、プロパン等の炭化水素ガスよりも多い。

Fig. 9.およびFig. 10.はアントラセン油およびタールサンドビチューメンを媒体油に用いた場合の液化試験の結果である。ここに示したデータは媒体油自身のデータをブランクとして差し引き石炭基準の値として示したものである。

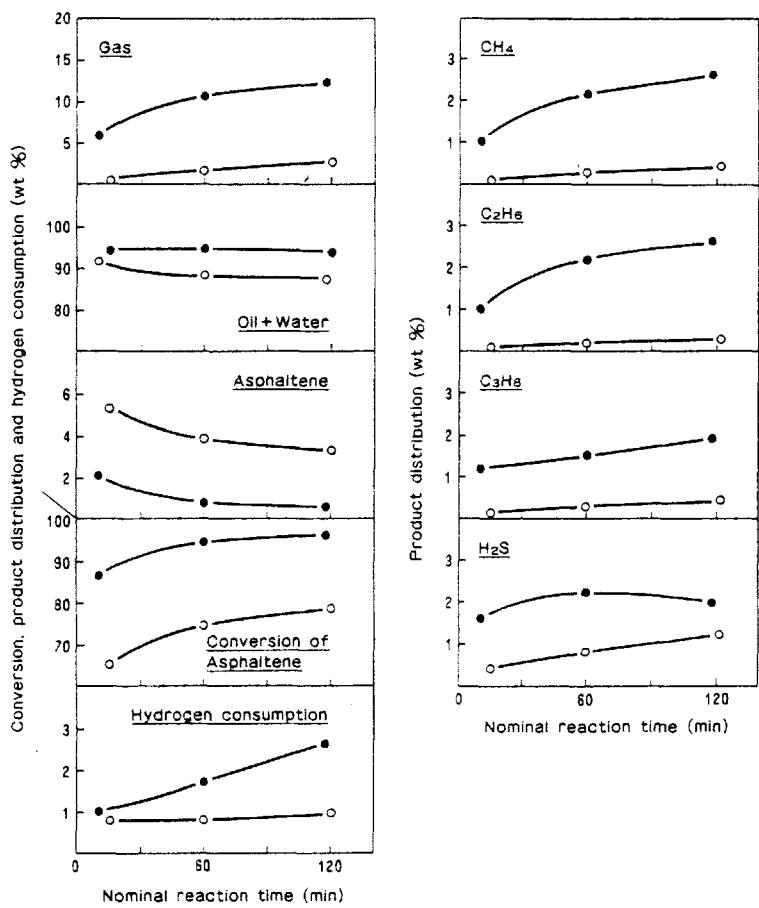


Fig. 8. Conversion, product distribution and hydrogen consumption vs. nominal reaction time on Cold Lake tar sand bitumen (Canada) hydrogenolysis with red-mud catalyst (\circ : 400°C, \bullet : 450°C)

反応温度 400 °Cにおけるバトルリバー炭の媒体油の有無における液化反応特性について比較すると、無媒体油とタールサンドビチューメン存在下における初期転化率は 30 wt %前後であるのに対して、アントラセン油存在下では 80 wt %程度に達している。一方、タールサンドビチューメン存在下では他二者に比較してアスファルテン収率が低いという特徴が認められ、タールサンドビチューメンの溶媒効果および硫化水素の効果などが示唆された。

反応温度 450 °Cにおいても、反応時間 60 分までの初期段階における転化率、アスファルテン収率およびオイル収率の経時変化の程度が無媒体油、タールサンドビチューメン、アントラセン油で異なっており、初期段階に対する媒体油の効果が認められる。またアントラセン油とタールサンドビチューメンとで初期段階に対する媒体油の効果の程度が異なるのは、タールサンドビチューメンの方がレジン分およびアスファルテン、並びに沸点 400 °C以上の留分が多いため、反応系においてより高粘度であり、そのため初期段階においては反応物質の流動性が比較的乏しいためと推測される。

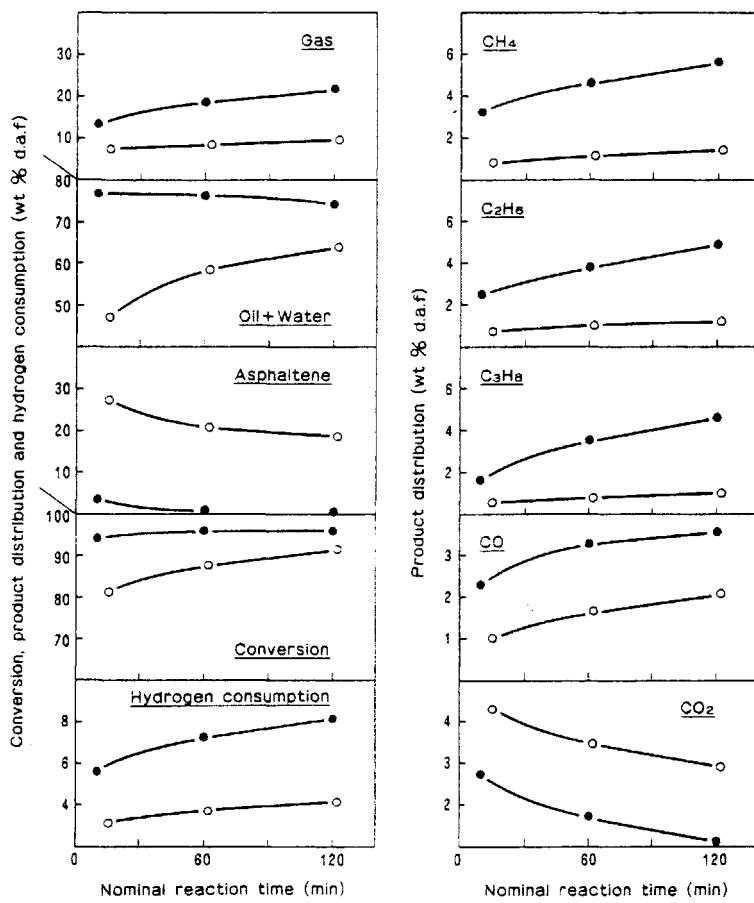


Fig 9. Conversion, product distribution and hydrogen consumption vs. nominal reaction time on Battle River coal hydrogenolysis with red-mud catalyst and anthracene oil (○: 400 °C, ●: 450 °C)

しかしながら、反応時間の増加とともにタールサンドビチューメン自体も軽質化されるため、アントラセン油に匹敵しうる媒体油効果を示すものと考えられる。一方、水素消費率およびガス収率は、アントラセン油を用いた場合で最も多く、反応時間の増大とともに増加し、これに伴ないオイル収率が減少の傾向を示している。

タールサンドビチューメンを用いた場合では、水素消費率が反応時間の増大とともに減少の傾向を示し、硫化水素の効果も考えられる。またタールサンドビチューメンの場合には、他に比較してガス生成率が低いという特徴も認められる。

以上の結果を総括すると、(1)バトルリバー炭の最終転化率は、反応温度 400 °C では 9.0 wt % 程度、反応温度 450 °C では 9.6 wt % 程度であり、バトルリバー炭は優れた液化反応性を有する。アントラセン油存在下でワンドアン炭と比較的類似した挙動を示す。(2)反応温度 400 °C においては、アントラセン油が優れた媒体油効果を示し、400 °Cまでの昇温過程において反応を促進し、400 °C、16分では転化率が 8.0 wt % 程度に達している。タールサンドビチューメン存在下では、転化率は無媒体油の場合と比較的類似した経時変化を示すが、アスファルテン収率の低下および

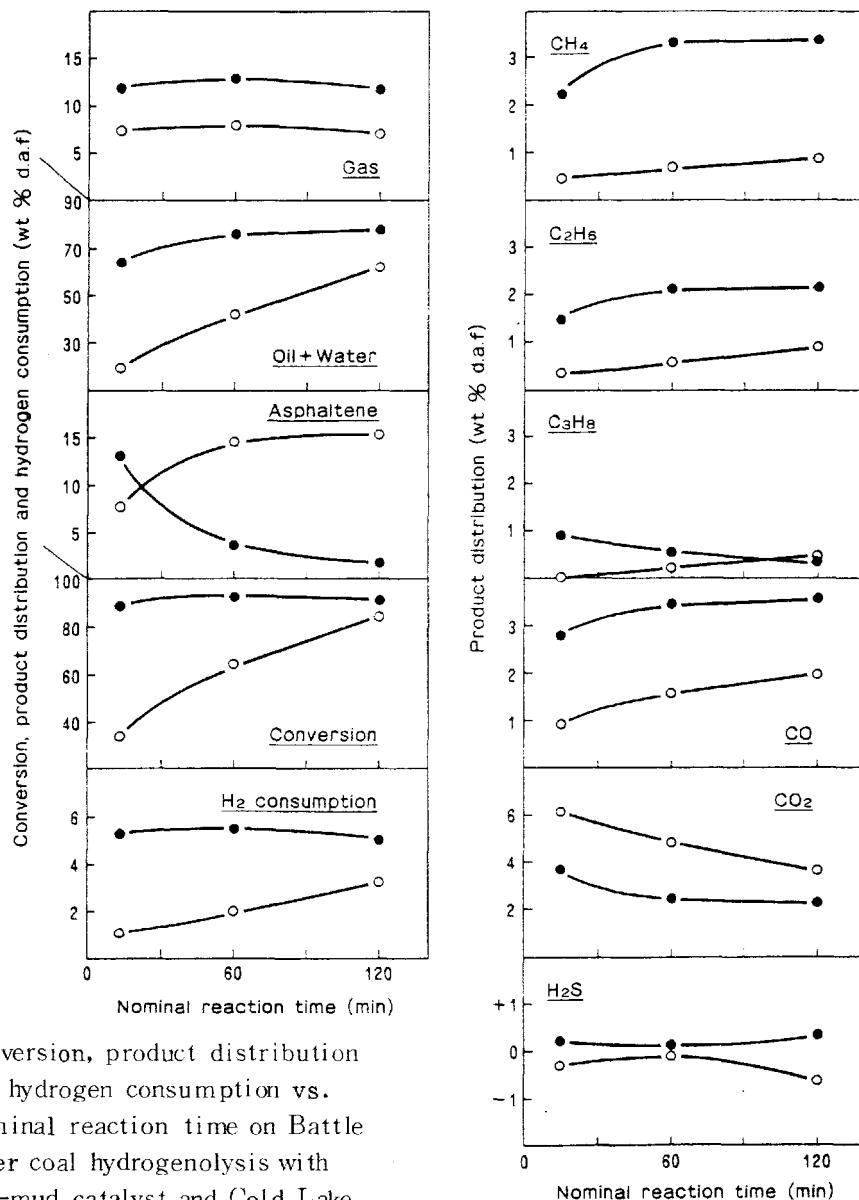


Fig 10. Conversion, product distribution and hydrogen consumption vs. nominal reaction time on Battle River coal hydrogenolysis with red-mud catalyst and Cold Lake tar sand bitumen (○: 400°C, ●: 450°C)

オイル収率の増加に媒体油効果が認められる。(3)反応温度 450 °Cにおいては、アントラセン油およびタールサンドビチューメンは反応時間 60 分までの初期段階に対して媒体油効果を示し、転化率およびオイル収率の増加、アスファルテン収率の減少を促進することが認められた。

1.4 炭種による液化油の留分特性

炭化度の異なる各種原料炭の液化試験を 0.1 T/D 連続液化ベンチプラントを用いて行い、生成油の蒸留試験結果を中心に液化油の性状特性について検討した。

試験に用いた試料炭はヤルーン炭 (C : 66.2 %) から勝利、黄県などの中国炭、Egg Lake、Battle Riverなどのカナダ炭、ワンドアンなどのオーストラリア炭から新夕張炭 (C : 88.1 %) までの 12 種である。

これらの試料炭は 100 メッシュ以下に粉碎し、脱脂アントラセン媒体油、赤泥一硫黄触媒と混合して 4 : 6 ペーストを調製し、実験に供した。用いた 0.1 t/d 連続液化ベンチプラントは内容積 1 ℥ の予熱反応塔と内容積 5 ℥ の反応塔の反応系を有している。反応生成原油は配合油として混合したアントラセン油の水素化物、未反応炭、赤泥触媒などを含有しているが、ほぼ同一の反応条件を用いており、アントラセン油の変化をほぼ同一とみなしえるので、原油の性状の相違は原炭に由来するものと考えた。原油は ASTM D2887 に基づくガスクロマト蒸留試験法 (GCD 法)、薄層クロマトグラフィー／水素炎イオン化検出法 (TLC/FID 法) によるタイプ分析、元素分析と ¹H-n.m.r 分析による構造解析などを行ない、その性状の特性を考察した。

液化試験の結果を Table 7 に示した。新夕張炭を除いては反応率が 90 ~ 97 wt % とほぼ平衡に近い値に達しているが、若年炭では水の生成やガスの生成によって

Table 7 Experimental results of various coal hydrogenation by 0.1t/d bench plant at 450°C, 300 kg/cm²

Run No.	Sample Coal	Yield(wt% of d.a.f. coal) Conversion	Water*1	Gas*2	Liquid
702	Yallourn	94.9	17.1	17.5	60.3
1103	Shori	95.6	4.7	15.9	75.0
1404	Egg Lake	90.7	7.1	19.2	64.4
1102	Battle River	96.2	6.8	15.8	73.6
802	Soya Koishi	90.3	13.2	15.7	61.4
1107	Koken	92.6	5.1	17.7	69.8
1512	Wandoan	94.2	3.2	12.2	78.8
906	Taiheiyo	93.8	4.6	9.2	80.0
1207	Horonai	97.2	1.8	10.6	84.8
805	Shin-Yubari	86.0	3.4	9.0	73.6

*1 determined by distillation of crude oil

*2 correlate the produced gas from vehicle oil
(Gas yield - 0.648)

液化油収率が低い値を示しているが、液化油収率は石炭化度が高くなるにつれて増加する。

これに対して Table 8 に示した生成油の留分分布を見ると液化油の性状と石炭化度の間には明確な相関が認められない。

Table 8 Product distribution measured by distillation GC of crude oils produced from various coals by 0.1 t/d bench plant at 450°C, 300 kg/cm³

Run No.	Sample Coal	Boiling range distribution (wt% of crude oil)			
		I BP - 200°C	200 - 325°C	325 - 400°C	400 - FBP
702	Yallourn	1.1	20.7	52.1	26.1
1103	Shōri	4.2	27.8	44.1	24.0
1404	Egg Lake	3.5	30.4	45.6	20.5
1402	Battle River	1.8	22.1	44.0	31.1
802	Sōya Koishi *2	4.2	30.8 *3	37.0 *4	20.9
1107	Koken	0.8	28.0	51.1	20.1
1512	Wandoan	2.4	35.6	47.0	15.0
906	Taiheiyo *1	0.0	27.9	46.1	26.0
1207	Horonai	3.0	28.8	45.2	23.1
805	Shin-Yūbari	1.9	20.7	49.3	28.0
1301	Hydrogenated *2	4.1	68.8	19.7	0.0
1401	Anthracene oil				

*1 n-hexane solubles

*2 average of Run 1301 and 1401 by vacuum distillation

*3 200 - 310°C

*4 310 - 400°C

Table 9 は液化油の TLC/FID 法によるタイプ別分析結果を示したものであるが、ヤルーン炭、太平洋炭でレジン分が少なく、黄県炭、ワンドアン炭、幌内炭、新夕張炭でレジン分が多い。

また Table 10 に示した構造解析結果では、新夕張炭からの液化油の芳香族環のサイズが一番大きく、ワンドアン炭、バトルリバー炭、勝利炭などからの液化油の芳香族環のサイズが小さいことが判る。

以上の結果から、ワンドアン炭は液化油収率が高く、液化油の性状も軽質である。勝利炭、バトルリバー炭は液化油収率が高く、構造単位中の芳香族縮合環サイズが小さいが、比較的重質であり、重合度が高いことが推察される。また新夕張炭は液化油収率が低く、液化油の性状も重質で、構造単位中の芳香族縮合環サイズも大

Table 4 Type analysis of crude oil by TLC/FID method

Run No.	Sample Coal	Aromatics	Resins	Asphaltenes
702	Yallourn	85.5	14.5	(1.6)
1103	Shōri	84.0	16.0	0.0
1404	Egg Lake	81.7	18.3	0.0
1402	Battle River	83.1	16.9	0.0
1107	Koken	79.5	20.4	0.1
1409	Wabaman	83.4	16.6	0.0
1512	Wandoan	80.2	19.5	0.3
906	Taiheiyō*	85.6	14.0	0.0
1207	Horonai	81.7	18.3	0.0
805	Shin-Yūbari	75.4	20.0	4.6

* n-hexane solubles

Table 10 Ultimate analysis and structural parameters of crude oil from various coals by 0.1 t/d bench plant at 450°C, 300kg/cm²

Run No.	Sample Coal	Ultimate analysis					Structural parameters		
		C	H	N	S	O	fa	σ	Hau/Ca
702	Yallourn	86.6	7.1	1.4	—	4.8	0.719	0.368	0.889
1103	Shōri	88.5	7.4	1.2	—	2.8	0.701	0.373	0.906
1404	Egg Lake	89.0	7.1	1.4	—	2.5	0.726	0.351	0.833
1402	Battle River	87.8	7.4	1.4	—	3.3	0.698	0.375	0.900
1107	Koken	88.2	7.4	1.6	—	2.7	0.697	0.373	0.886
1409	Wabaman	88.9	7.1	1.4	—	2.7	0.728	0.357	0.864
1512	Wandoan	87.3	7.6	1.3	—	3.8	0.673	0.382	0.909
906	Taiheiyō*	90.1	7.5	1.2	—	1.9	0.697	0.339	0.807
1207	Horonai	89.0	7.5	1.4	—	2.4	0.705	0.344	0.868
805	Shin-Yūbari	89.3	6.8	1.9	—	2.0	0.737	0.359	0.771

* n-hexane solubles

きく、軽質化するためにはさらに分解を進める必要があることなどが考察された。

1.5 天然パイライト触媒の特性

当初では天然パイライト触媒の活性な使用方法を見い出したのでその作用機構についての炭種による相違に関する試験を系統的に行っている。本研究では太平洋炭に対する天然パイライト触媒の作用機構について検討した。

実験に用いた太平洋炭は100メッシュ以下に粉碎し、触媒として用いた天然パイライトは松峰産で、平均 $2\text{ }\mu$ 程度にまで超微粉碎して実験に供したが、これらの分析値はTable 11に示した。石炭からの生成物の分析を行なうため媒体油は用いなかった。

実験装置は内容積500mlの振盪式オートクレーブで、反応温度(375°C, 400°C, 450°C)迄の昇温速度を毎分4°Cとした。反応時間終了後、オートクレーブを扇風機で強制冷却し、室温に達した後、ガスを定量、分析し、ついで窒素を流通させながらオートクレーブを110°Cまで加熱し、留出してくる微量の軽質油と水を捕取し、生成水を定量した。固体及び液体生成物は全量をn-ヘキサン室温抽出(油分1、O₁)、n-ヘキサンソックスレー抽出(油分2、O₂)、ベンゼンソックスレー抽出(アスファルト質分、A)を順次行ない、残渣を未反応炭とした。O₁、O₂、Aについては元素分析、¹H-n.m.r. 分析を行ない、Brown-Ladner法による構造解析を行なった。またO₁については薄層クロマトグラフィー(TLC/FID)法により、タイプ分析を行なった。

Table 11 Analysis of Taiheiyō coal and composition of natural pyrite

Coal	Ultimate Analysis (wt. % d. m. f. coal basis)					Proximate Analysis(wt. %)				
	C	H	N	S	O	Moisture	Ash	Volatile matter	LTA	LTA/Ash
Taiheiyō	76.6	6.2	1.2	0.1	15.9	6.1	10.5	49.5	13.8	1.3
Composition of pyrite										
Catalyst	S/Fe	Fe+S	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	CaO+MgO	Other				
Matsumine, N.P.	1.93	96.63	1.42	0.06	0.14	Cu 0.31				

各反応温度における生成物各成分の収率および水素消費率の反応経過に伴う変化をFig. 11に示した。いずれの成分も遂次反応の中間生成物としての挙動、すなわち反応の経過とともに一度増加してから減少し、赤泥触媒を用いた場合と同様の機構を示している。

しかしながら、未反応炭の減少速度を1次反応として図示したFig. 12によれば、反応速度は赤泥の場合に比して、パイライトを用いた場合が著しく速いことが明確に示されている。石炭の水素化分解反応は、一般に二つの段階に分れる1次反

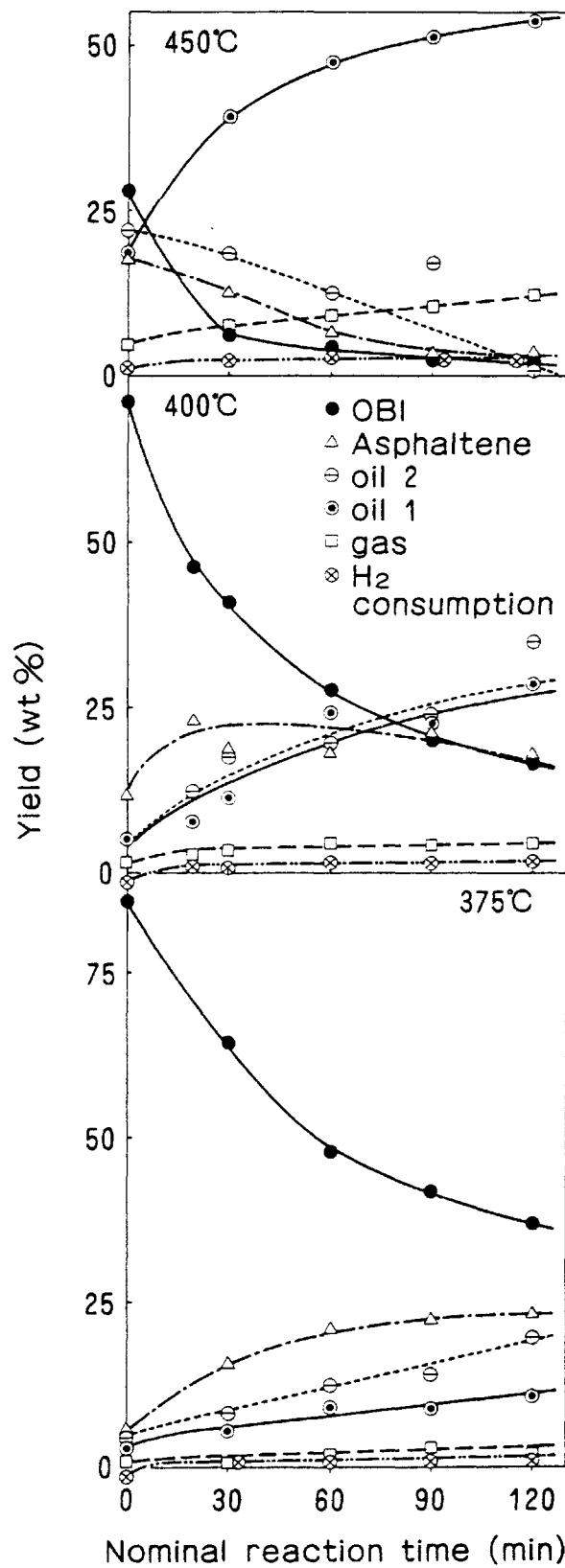


Fig. 11 Products distribution and hydrogen consumption on Taiheiyo coal hydrogenation

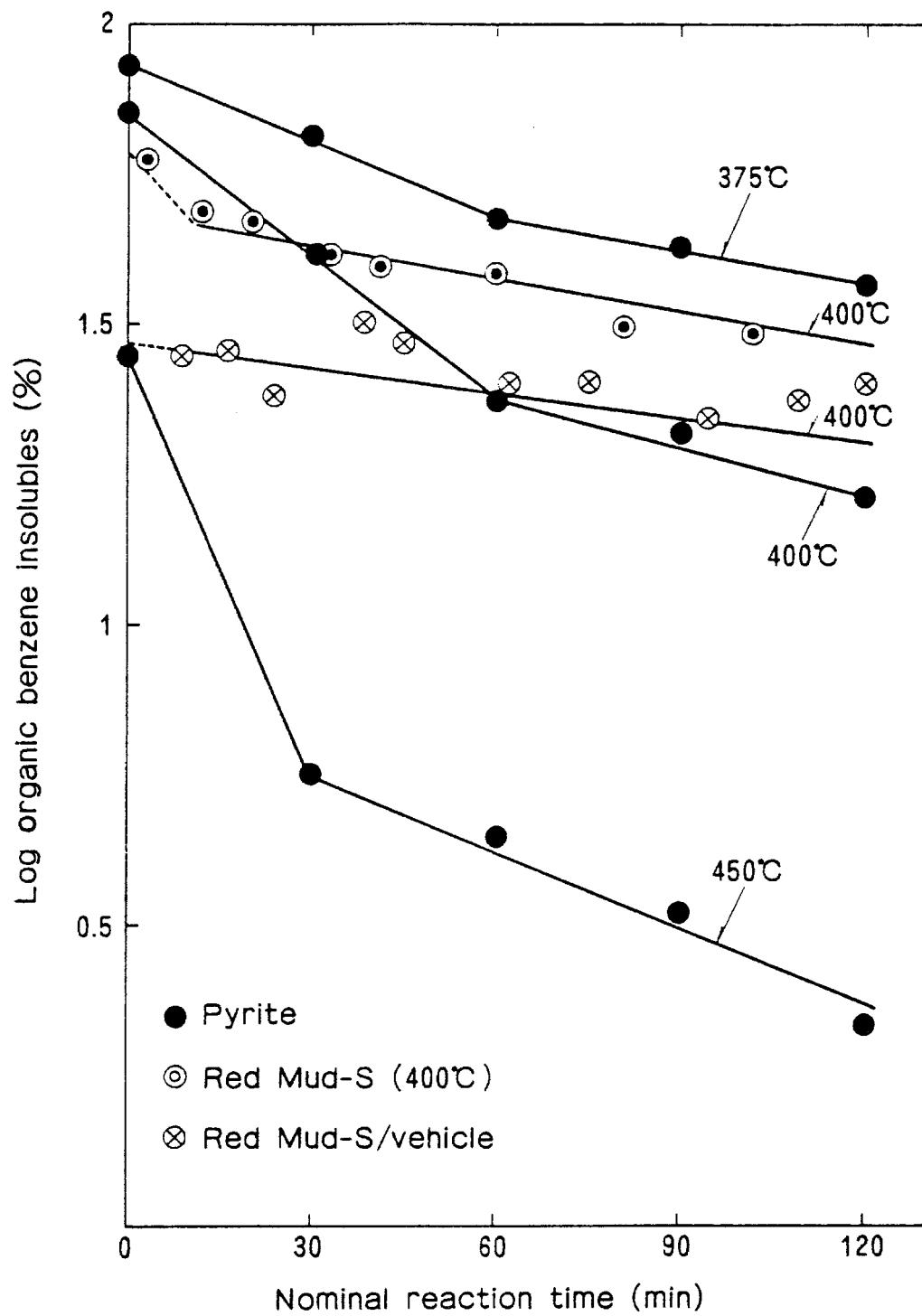


Fig. 12 Conversion of Taiheiyo coal plotted as a first order reaction

応として表現されるが、石炭の何%が第1段階に関与するかは、同一の石炭でも反応条件によって異なる。パイライト触媒の場合はFig. 12に示したように第1段階の割合が著しく増大しており、パイライト触媒が高活性であることが判る。

Brown-Ladner法により算出した反応生成物の構造指数をTable 12に示した。

Table 12. Structural parameters of Taiheiyo coal

Reaction condition		Structural parameter			
Reaction Temp.	Reaction Time (min)	f _a	σ	H _{au} /Ca (H _o /H _a) + 1	
Oil 1					
375°C	0	0.17	0.91	1.10	7.6
	30	0.19	0.91	1.10	5.8
	60	0.25	0.73	1.10	4.8
	90	0.28	0.71	1.05	4.3
	120	0.27	0.74	1.11	4.0
400°C	0	0.25	0.68	1.04	5.6
	20	0.28	0.68	1.02	4.6
	30	0.29	0.70	0.89	5.3
	60	0.36	0.55	1.17	3.1
	90	0.40	0.54	0.96	3.8
	120	0.41	0.58	0.87	3.7
450°C	0	0.29	0.70	0.93	4.9
	30	0.40	0.70	0.85	4.9
	60	0.44	0.56	0.85	3.1
	90	0.47	0.54	0.93	2.6
	120	0.46	0.59	0.81	3.0
Oil 2					
375°C	0	0.33	0.64	0.98	4.2
	30	0.39	0.72	0.82	3.4
	60	0.43	0.72	0.72	3.3
	90	0.41	0.74	0.76	3.3
	120	0.44	0.65	0.77	3.3
400°C	0	0.34	0.79	0.78	4.3
	20	0.41	0.65	0.82	3.5
	30	0.42	0.76	0.76	3.2
	60	0.47	0.57	1.00	2.4
	90	0.47	0.67	0.72	3.0
	120	0.51	0.57	0.76	2.9
450°C	0	0.51	0.62	0.82	2.5
	30	0.58	0.51	0.82	2.2
	60	0.62	0.53	0.74	2.0
	90	0.64	0.51	0.75	1.9
	120	0.67	0.48	0.71	1.8
Asphaltene					
375°C	0	0.46	0.64	0.79	3.6
	30	0.40	0.66	1.15	2.8
	60	0.54	0.58	0.69	3.4
	90	0.57	0.54	0.79	2.7
	120	0.55	0.64	0.79	2.4
400°C	0	0.47	0.77	0.75	2.7
	20	0.55	0.62	0.72	2.7
	30	0.56	0.59	0.72	2.6
	60	0.61	0.46	0.72	2.7
	90	0.61	0.52	0.78	2.3
	120	0.60	0.55	0.72	2.4
450°C	0	0.64	0.54	0.74	2.1
	30	0.68	0.52	0.66	2.1
	60	0.68	0.47	0.67	2.1
	90	0.71	0.44	0.66	2.0
	120	0.73	0.40	0.65	2.1

芳香族性faおよび芳香族環縮合度Hau/Caから推察される芳香族縮合環数は、反応温度の上昇並びに反応時間の増大とともに明らかに大きくなつておる、芳香族構造に富んだ部分が次第に重質部中に残留し、脂肪族構造に富んだ部分あるいは水素添加によって脂肪族構造に変化した部分が軽質部へと移行している事が判る。

Fig. 13は油分1(O₁)のTLC/FID法によるタイプ分析結果であるが、Table 12の結果と同じく、反応温度が高い程、反応時間が長い程、飽和成分(Saturates)の減少が認められる。

パイライト触媒を用いた場合においても、Fig. 11で示されたように太平洋炭の液化反応は、A → O₂ → O₁の遂次分解反応で進行するが、この経過に伴う構造指數の変化を見ると Hau/Ca が増加しており、芳香族環の水素化飽和反応が起きている事が判る。反応温度450℃の場合は、アスファルテンが反応時間とともに減少していることから、この構造指數の変化は反応による変化とみなすことができるが、反応時間30分以降ではアスファルテンの収率、Hau/Ca、(Ho/Ha)+1などがほぼ一定となり、僅かに芳香族環置換指數σの減少から脱アルキル反応が認められ、これに相当したfaの増大が認められる。この事は残留した比較的芳香族縮合度の大きなアスファルテンの反応性が著しく低いことを示している。しかし同じくFig. 11に示したように450℃において油分2(O₂)が減少して油分1(O₁)が生成しているが、この間の構造指數の変化から芳香族環の飽和によるHau/Caおよびσの増大、faの減少が明らかに認められる。これらからパイライト触媒は脱アルキル、芳香族環の飽和、脱酸素などによって石炭を低分子化していることが判る。またこの芳香族環の飽和能を赤泥の場合と比較するために両触媒を用いて同一反応条件下で調製したアスファルテンの構造指數を比較すると、パイライト触媒を用いた場合において明らかにfaが低く、σが高く、(Ho/Ha)+1が大きく、水素化能が高い事が明らかとなつた。

以上の結果をまとめると、微粉碎天然パイライトは従来から比較的良好な活性を有するとされてきた赤泥-硫黄触媒に比較して、高い反応速度を与える、また軽質油分収率も著しく高く、アスファルテン分解反応速度も速いものと考えられた。また生成物の構造解析結果から水素化能も高いものと考えられた。

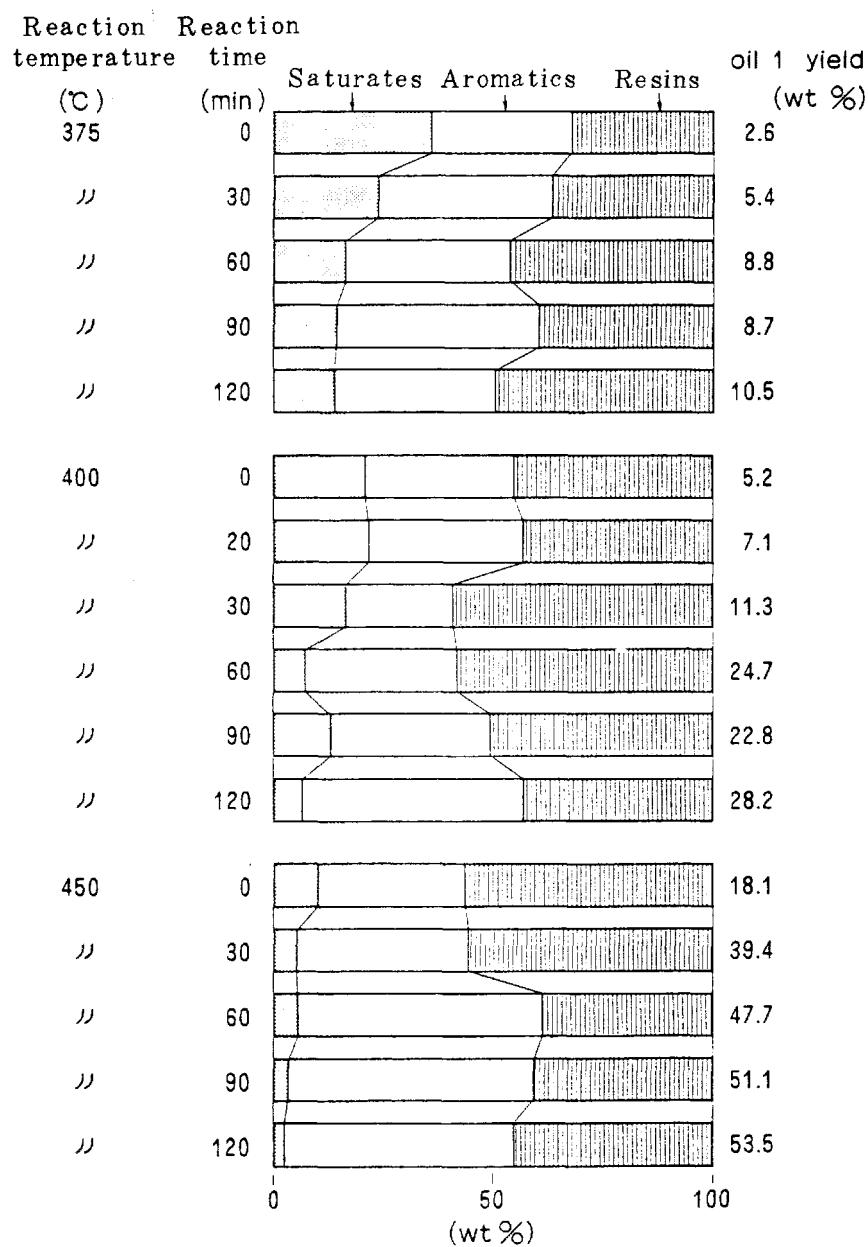


Fig. 13 Type analysis of oil 1 by
TLC/FID method

1.6 パイライト触媒による石炭液化ベンチプラントテスト

1.5と同様に太平洋炭に対するパイライト触媒の効果を0.1t/d石炭連続液化ベンチプラントを用いたテストによりさらに検討した。

試験には太平洋炭(C:78.6、H:6.2、N:1.0、S:0.1、O:12.2)を用い、媒体油として脱晶アントラセン油を混合し、これに所定のパイライト触媒を添加して反応系に送入した。触媒として用いたパイライトは白老、豊羽、柵原の天然パイライトでこれを100メッシュ以下及び平均粒径2μの2つの粒度に調製した。またサンシャイン計画の一環として開発中の合成パイライトの1つを参考に用いた。実験に用いた0.1t/d石炭連続液化試験装置についてはその詳細を報告してあるので省略するが、内容積1ℓの予熱反応塔と内容積5ℓの反応塔を設置しており、反応温度を450℃に設定した場合は、ペースト温度130~150℃で送入し、予熱反応塔は下部で380℃、中間で400℃、上部で410℃となっており、反応塔では上、中、下ともに450℃と均一な温度になっている。

触媒の粒度調製は通常100メッシュの節目を全量が通過するようを行っている。但し赤泥は数ミクロンの粒子が凝集しており、100メッシュ通過のものを用いても、反応時には最小粒子となって分散しているとされている。Table 13には100メッシュ以下に粉碎した各種鉄触媒を用いた太平洋炭の液化実験結果を示した。3種の天然パイライト間の触媒能には大きな差が認められるが、鉄鉱石、赤泥などはほぼ同一の反応率を示している。しかしガス化率、水素吸収率には差があるので生成した油の性状に差があることが推察される。

Table 13. A comparison of catalytic activity of various iron-sulfur catalysts on Taiheiyō coal hydrogenation by 0.1t/d bench plant at 300kg/cm², 450°C

Exp. Run No	Catalyst ^{*1}	H ₂ Consumption ^{*3}	Conversion	Gas yield ^{*3}
1110-1	Robe River iron ore+S	5.4	92.5	16.9
1109	Robe River ^{*2} iron ore+S	4.7	92.1	17.3
1411	Toyoha Pyrite	3.5	72.2	12.4
1516	Yanahara Pyrite	3.6	86.9	15.0
1520	Shiraoi Pyrite	4.3	91.7	13.5
906	Red mud+S	6.2	93.8	9.8

*1 -100mesh, 3.8 wt% of d.a.f. coal

*2 -200mesh

*3 wt% of d.a.f. coal basis

Table 1.4 には天然パイライトを平均粒径 2 μ 程度に粉碎したもの、並びに 100 メッシュ通過のもの (30 ~ 50 μ)、数ミクロンとされている赤泥、合成パイライト (2.5 μ)などを用いた実験結果を示した。ペースト送入量 (paste feed rate) の逆数が平均滞留時間に相当するが、別の実験でペースト送入量が反応率に与える影響を定量的に検討してあるので、これが適用できるものを仮定して合成パイライ

Table 1.4. Effect of particle size of catalyst on Taiheiyo coal hydrogenation by 0.1 t/d bench plant at 300 kg/cm², 450°C

Exp. Run №	Catalys	Average particle size (μ)	H ₂ Consumption ^{*2}	Conversion	Gas yield ^{*2}	Paste feed rate kg/hr
1516 ^{*3}	Yanahara Pyrite	30-50	3.6	86.9	15.0	6.7
1818	Yanahara Pyrite	2	5.0	94.6	9.9	6.7
1907	Synthetic Pyrite	2.5	5.3	93.3 ^{*1}	—	7.9
906	Red mud		6.2	93.8	9.8	7.0

*1 about 97.7% at 6.7 kg/hr of paste feed rate

*2 wt % of d. a. f. coal

*3 reactor volume decreased to almost 2/3 by coking

トの反応率をペースト送入量 6.7 kg/hr に換算すると 97.7 wt % と非常に高い活性を有していることが推察される。また粒度を小さくする事によって、柵原パイライトの活性が著しく向上し、赤泥を上廻ることが分る。また微粒粉碎する事によってガス生成率が数 % 減少する事も明確に認められる。従って表面積が反応に関与していることが理解される。更に表面積の影響を検討するために微粉碎パイライトの添加量を変化させて行った液化反応実験結果を Table 1.5 に示した。反応率は添加量の増加に伴い増大して居るが、その添加効果は量が増すにつれて少しづつ減少している。

Table 1.5. Effect of concentration of fine pyrite catalyst on Taiheiyo coal hydrogenation at 300 kg/cm², 450°C by 0.1 t/d bench plant

Exp. Run №	Yanahara Pyrite(wt%)	H ₂ Consumption	Conversion	Gas yield
1820	1.0	4.1	93.0	12.8
1821	2.5	5.4	93.9	12.4
1818	3.8	5.0	94.6	9.9
1822	5.0	5.4	95.1	11.6

またガス生成量は Table 1.4 の場合と同様に触媒添加量が増大するにつれて減少の傾向を示し、したがって油分の収率が増大することになる。水素消費率はパイライト添加率 1.0 ~ 2.5 wt % にかけて増加しているが、それ以上添加量を増しても増加し

ない。

Table 1 6 はパイライト触媒を用いた場合の反応圧力の効果を検討したものである。いずれの場合も反応圧力が増大するにつれて、水素消費率および反応率が増加

Table 1 6. Effect of hydrogen pressure on Taiheiyo coal hydrogenation with fine pyrite catalyst in 0.1 t/d bench plant

Exp. No.	Run	Catalyst	Temp. (°C)	Pressure (kg/cm²)	H₂ Consumption	Conversion (%)	Gas yield (%)
1512		Shiraoi*	449	203	3.8	83.6	14.2
1520		Shiraoi*	451	300	4.3	91.7	13.5
1819		Yanahara	449	201	4.6	93.0	12.1
1818		Yanahara	451	301	5.0	94.6	9.9

* 100 mesh under

し、ガス生成率が減少する。反応率の増加効果は粒度の大きい白老パイライトの場合において大きく、圧力の低い場合熱的に生成する活性なフラグメントを安定化するのに必要な活性水素が不足しているものと推察される。従って、触媒活性、表面積、水素濃度などが初期の開裂反応に対して同質の役割を果していることが推察される。

Table 1 7 はパイライト触媒を用いた場合の反応温度の影響を示したものである。

Table 1 7. Effect of reaction temperature on Taiheiyo coal hydrogenation with fine pyrite catalyst in 0.1 t/d bench plant

Exp. No.	Run	Catalyst	Temp. (°C)	Pressure (kg/cm²)	H₂ Consumption	Conversion (%)	Gas yield (%)
1519		Yanahara*	399	301	1.5	52.9	6.6
1516		Yanahara*	448	301	3.6	86.9	15.0
1817		Yanahara	399	300	2.3	69.6	3.7
1818		Yanahara	451	301	5.0	94.6	9.9
1915		Synthetic pyrite	402	299	2.4	71.7	3.7
1914		Synthetic pyrite	427	299	3.6	85.1	6.6
1907		Synthetic pyrite	451	301	5.3	93.3	—

* 100 mesh under

いずれの場合も反応温度とともに水素消費率、反応率、ガス生成率が増加している。特に粒度の大きなパイライトを用いた場合には反応率が 86.9 wt % までしか増加しないにもかかわらずガス生成率が 15 wt % であり、触媒の表面積が足りないために熱開裂に対応した活性水量の供給が不足しているものと考えられる。

以上の結果をまとめると、パイライト触媒は表面積を増大させることによって圧力の増大と同様に活性水素濃度が増大し、熱開裂したフラグメントの安定化やガス生成の抑制を行い液化油収率を増大させるものと考えられる。また合成によって活性点濃度を高めたり、添加量を増加する事によって、反応率の増大、ガス生成の抑制が可能となることも認められた。

2. 工学的物性値に関する研究

2.1 石炭スラリー気泡塔における壁面からの熱伝達

石炭液化反応条件下での反応物の粘性は著しく低く水以下であるという推察もある。このような反応塔での壁面からの熱伝達測定のモデル実験として水に200メッシュ以下の微粉炭を混合し、空気を吹きこんで三相流を形成し、この系における熱伝達の挙動を検討した。

実験装置の概略を Fig. 14 に示した。

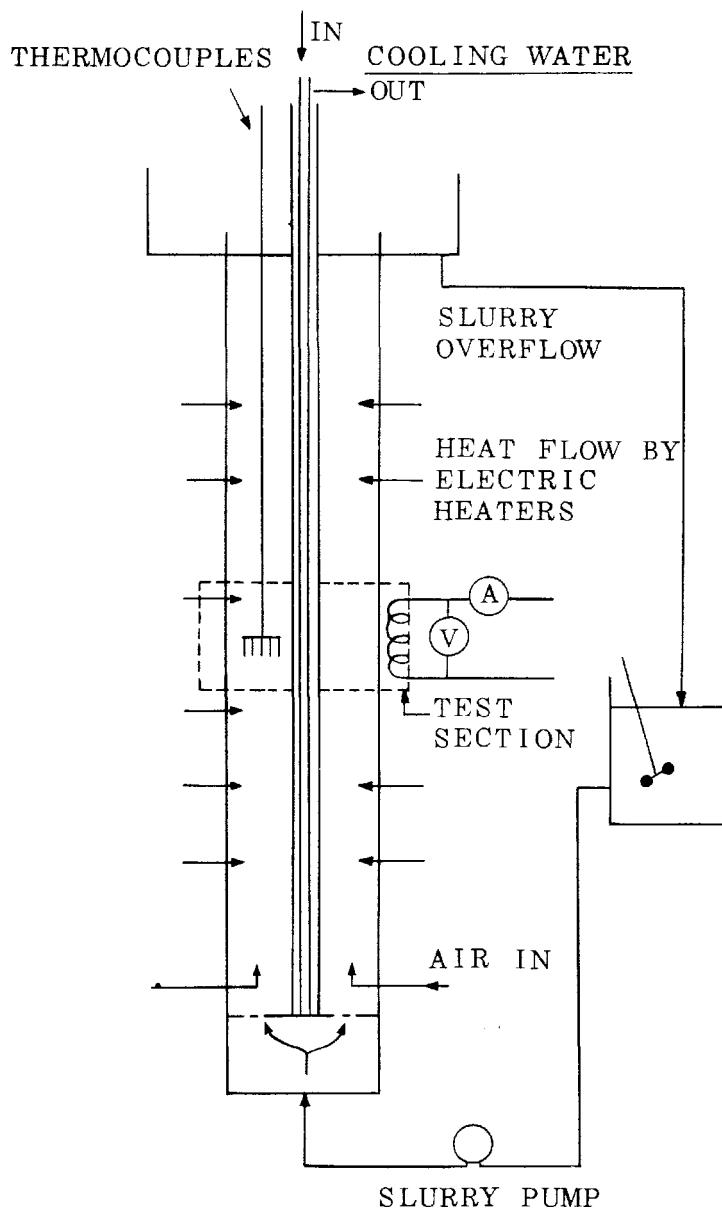


Fig. 14 Experimental apparatus

空気は装置下部のノズル（16個）から吹込まれ、石炭スラリーと共に銅製垂直円管（内径 99.2 mm、高さ 1,230 mm）内を並流上昇する。管外壁に取付けた6個の独立した電気ヒーターにより一定壁温に制御した。ただし、ヒーターの発熱量を測定

するために測定区間は手動で電圧を調節した。管中心部に冷却水を通し測定区間では壁からの熱が半径方向のみに伝達されるようにした。したがって、層内温度（櫛型熱電対群で測定）の内壁面への外挿温度 T_i と壁温 T_w の差で定義されるみかけの壁伝熱係数 h_w は次式で計算できる。

$$h_w = q / \{ A_w (T_w - T_i) \} \quad (1)$$

ここで、 q は層内部に伝熱される熱量、 A_w は伝熱面積である。

また各相のホールドアップは静圧を測定し計算¹⁾によって求めた。石炭の平均粒子径は $d_p = 21.7 \mu m$ 、スラリー濃度は10~50wt%とした。ビンガム粘度計でスラリー粘度を測定した。水の粘度 μ_0 に対する相対粘度とスラリー中粒子の体積分率 C' の関係をFig. 15に示した。

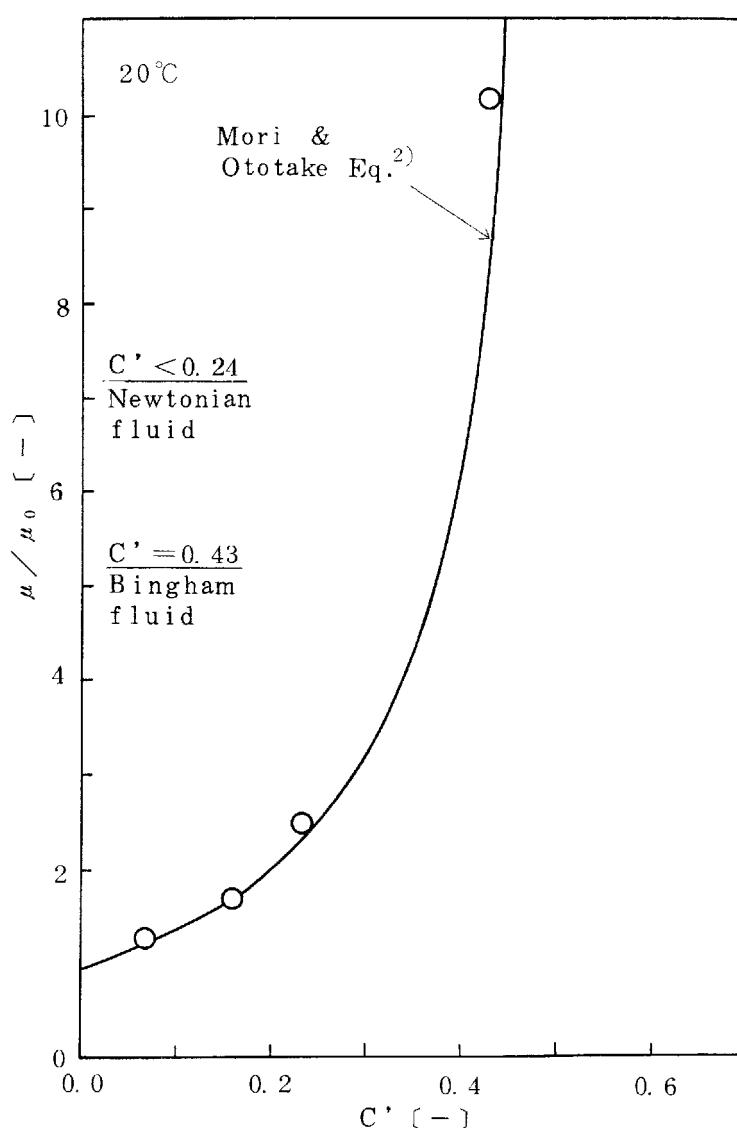


Fig. 15 Relative viscosity vs. volumetric fraction of particles in the slurry

測定値は森、乙竹の式²⁾によってよく説明された。

伝熱係数 h_w とスラリー空塔速度 \bar{U}_s 、ガス空塔速度 \bar{U}_g の関係を Fig. 16 に示した。

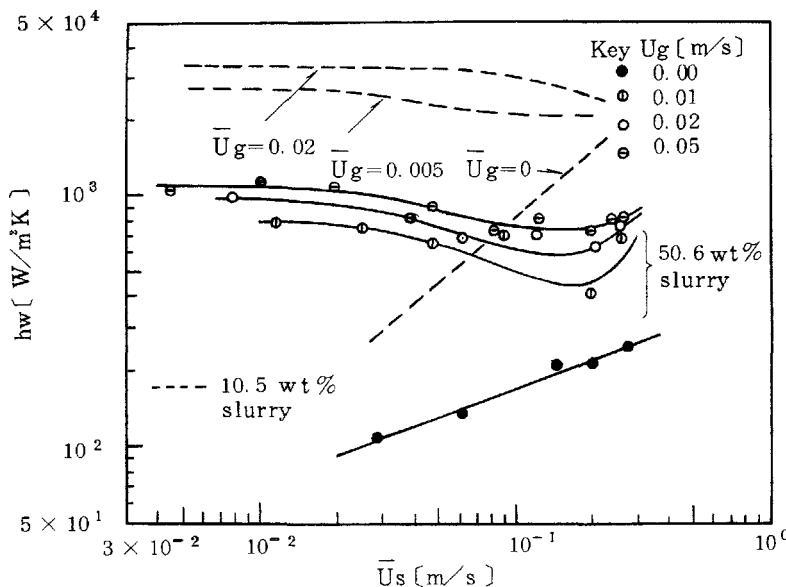


Fig. 16 Change of h_w with \bar{U}_g , \bar{U}_s and slurry concentration

三相系では \bar{U}_s 一定の下では \bar{U}_g の増加とともに h_w は増加する。ここで注目すべきことは、 \bar{U}_s の小さい領域ではスラリーのみの固液系の h_w に比べて、僅かに通気することによって h_w が大きく増加することである。気泡による攪拌効果の h_w に与える影響の大きいことを示している。この攪拌効果は、(A) ガスホールドアップ(ϵ_g) が大きい程、あるいは(B) 上昇ガスとスラリーの相対速度が大きい程、大きくなるものと考えられる。 h_w は \bar{U}_s の増加によりやや減少する。通気した時とスラリーのみの時の h_w の差を単純に気泡運動の効果と考えると、Fig. 16 は \bar{U}_s の増加とともにその効果は減少し、反対にスラリーの流れ自体の h_w に与える効果が支配的となることを示している。また、スラリー濃度の影響については高濃度程 h_w が小さい。これはスラリー粘度の増加が原因と考えられる。

(文献)

1. Y. Kato et al., Powder Technol., 28, 173 (1981)
2. 森、乙竹、化学工学、20, 488 (1956)

2.2 反応条件下の石炭液化反応塔の気液平衡の測定

石炭液化プラントの設計においては、石炭液化油の蒸気圧および蒸発潜熱のような熱力学的データを正確に推算する必要がある。しかしながら、石炭液化の反応系においては、(a)高温高圧下であること、(b)水が多量に存在し、系をさらに複雑化すること、(c)多量の水素の存在が気液平衡の推算を複雑化すること、(d)硫化水素、炭酸ガス、アンモニアおよびシアン化水素のような弱電解質が存在するため、気液平衡の推算の際に物理的平衡も考慮しなければならないこと、および(e)石炭液化油の組成の複雑さ、の故に気液平衡の解析を困難にしている¹⁾。

本研究では、石炭液化反応塔の気液平衡解析のためのアプローチとして、反応塔内の液化生成物の気相、液相の組成を検討することを目的とし、0.1 T/D 石炭液化ベンチプラントの液化実験中に反応条件下（反応温度 400 ~ 450°C、反応圧力 150 ~ 300 kg/cm²）の反応塔から気相のサンプルを直接採取できる装置を設計、製作し設置した（Fig. 17）。

反応条件下の反応塔内における気液平衡データの採取およびリサイクルガス流量を変化させた場合の変化に関する測定実験を行い、その結果を Table 1.8 および Fig. 1.8 に示した。

反応温度 400 °C の反応塔で上部フランジ温度が低いために反応塔からの試料採取

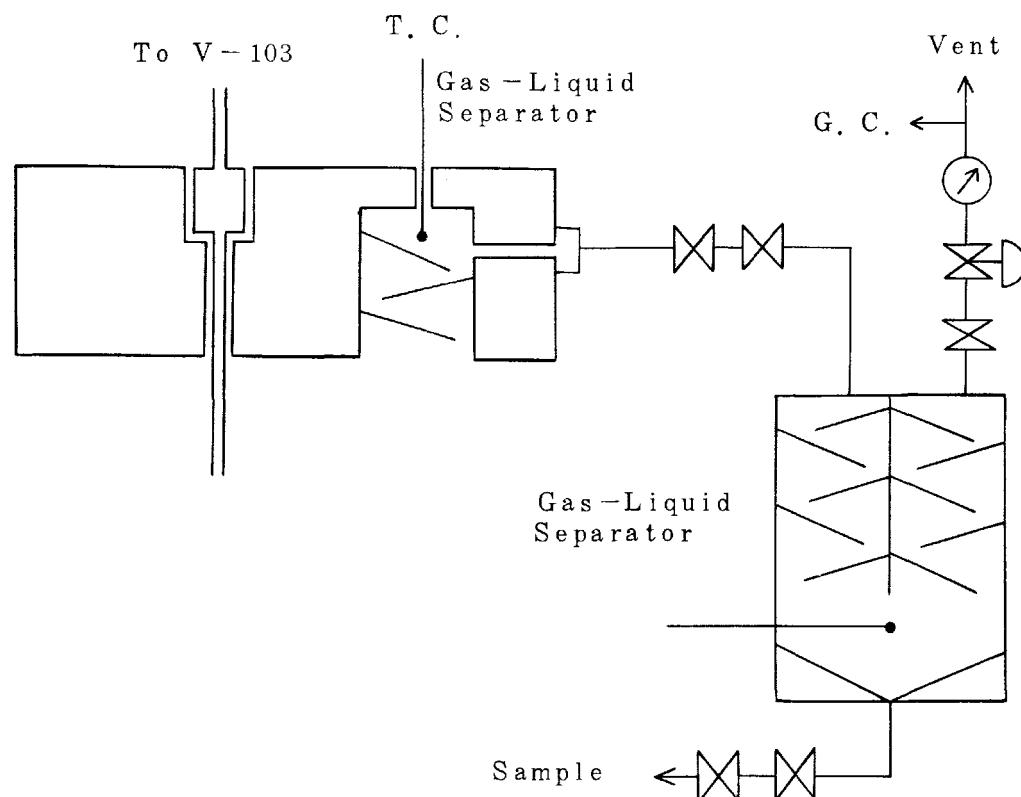


Fig. 17 Flow diagram of gas sampling system

Table 18 Vapour phase product collecting test
in coal liquefaction reactor

Exp. No.	Recycle H ₂ (N m ³ / hr)	Reactor Temp. (°C)	Gas Temp. (°C) Outlet of reactor	Liquid (g) recycle gas (N m ³)	Total liquid (g)
2201	15.6	400	320	25.9	404
2202	20.3	400	326	24.6	499
2203	29.7	400	331	16.6	493
2204	21.0	425	347	36.5	767
2206	16.0	450	364	65.3	1,043
2205	21.4	450	366	43.3	927
2207	30.9	450	380	27.0	834

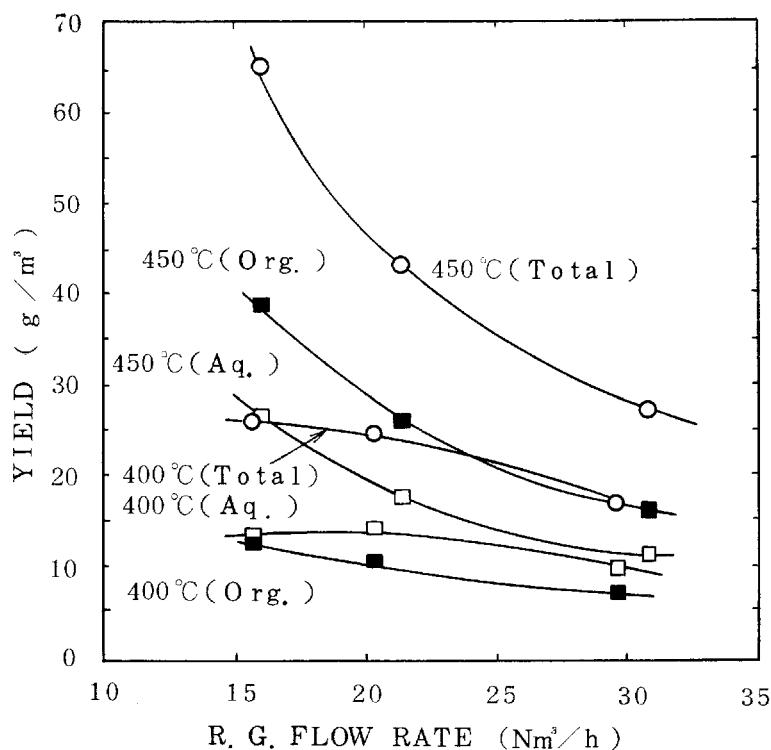


Fig. 18 Yield of gas-phase components
vs. flow rate of recycle gas

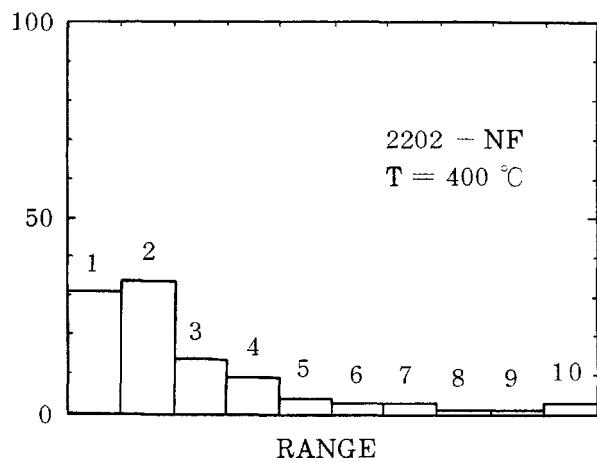
用気相出口の温度が320～331°Cと低くなってしまっており、反応条件下の気相が採取できなかった。この点今後の改良を要するが、気相中の気化液体の量は、400°Cでは循環ガス流量の影響により気相出口温度の依存性も推察されるが、450°Cでは循環ガス流量が低い方が、出口温度が低いにもかかわらず全体の気化気体の量が大きいという傾向を明確に示しているものと推察された。また留出液には水が最大40%程度含有されていることが明らかとなった。また油部分は、蒸留ガスクロ試験法（G

C D) の結果 (Fig. 19) によれば、比較的軽質であり、その 70 ~ 80 % が沸点 275 °C 以下の留分である。また反応温度 425 °C 以上では沸点 340 °C 以上の留分が相対的に減少する傾向も認められた。さらに F I マス分析の結果 (Fig. 20) によれば、油部分全体および中性成分では M/E 118.0 にメインピークを有し、ベンゾフランあるいはインダンが主成分であり、分子量 200 程度までの分布を有している。一方、酸性成分では M/E 122.0 にメインピークを有し、C₂-フェノールが主成分であること、塩基性成分ではアニリン、ピリジン類が主成分であることが明らかとなった。

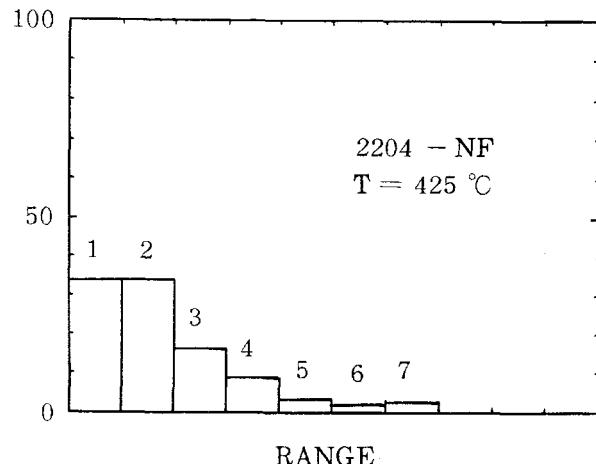
(文献)

1. V. R. Sampath et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 401 (1985)

RANGE	B.P.	ELUTION (%)
1	IBP - 200	30.774194
2	200 - 250	33.419355
3	250 - 275	13.762973
4	275 - 295	9.1399705
5	295 - 310	3.3382903
6	310 - 325	2.7039035
7	325 - 340	2.5622484
8	340 - 360	0.69733381
9	360 - 400	0.86580089
10	400 - FBP	2.7359307



RANGE	B.P.	ELUTION (%)
1	IBP - 200	33.829787
2	200 - 250	33.604995
3	250 - 275	15.853839
4	275 - 295	8.7694682
5	295 - 310	3.2697791
6	310 - 325	2.1236861
7	325 - 340	2.548445
8	340 - 360	0
9	360 - 400	0
10	400 - FBP	0



RANGE	B.P.	ELUTION (%)
1	IBP - 200	33.829787
2	200 - 250	31.604995
3	250 - 275	16.847826
4	275 - 295	9.0041701
5	295 - 310	3.9468661
6	310 - 325	2.7304812
7	325 - 340	2.035874
8	340 - 360	0
9	360 - 400	0
10	400 - FBP	0

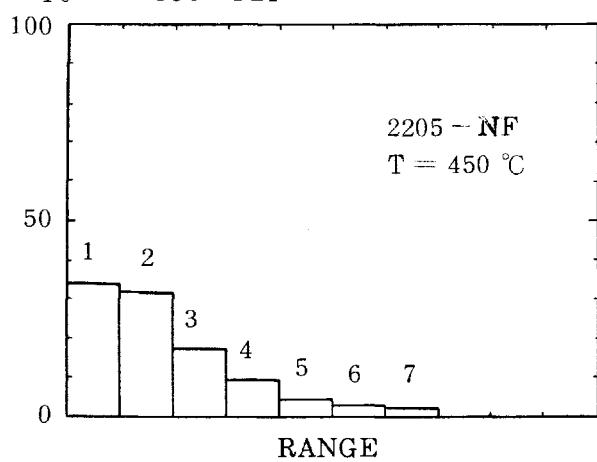


Fig. 19 Boiling range distribution of neutral fraction

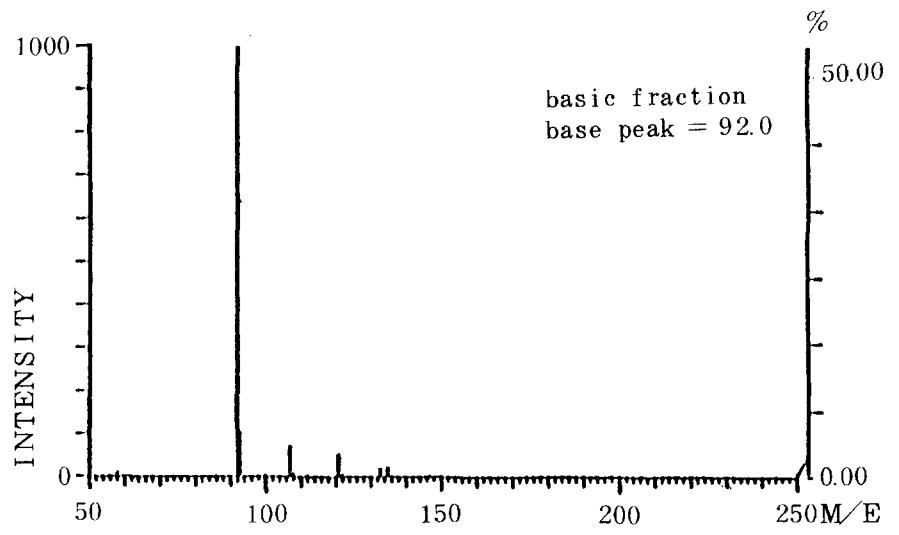
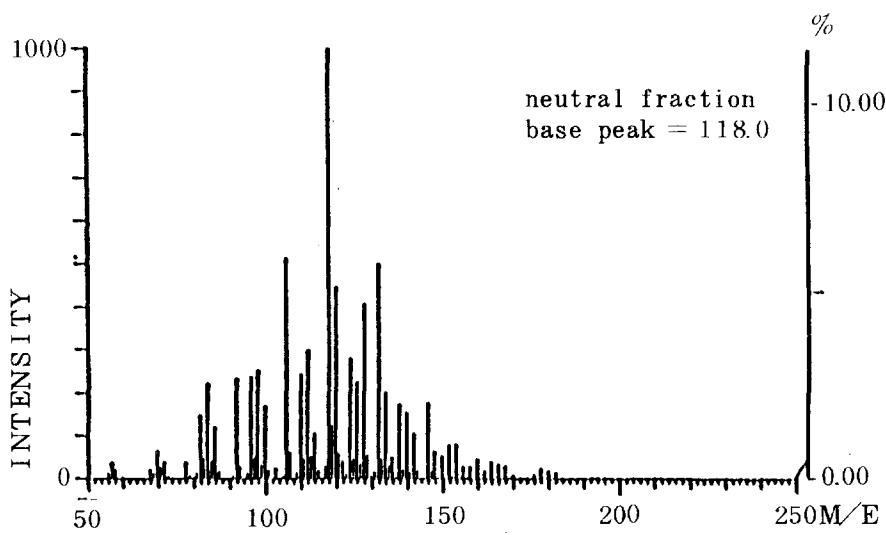
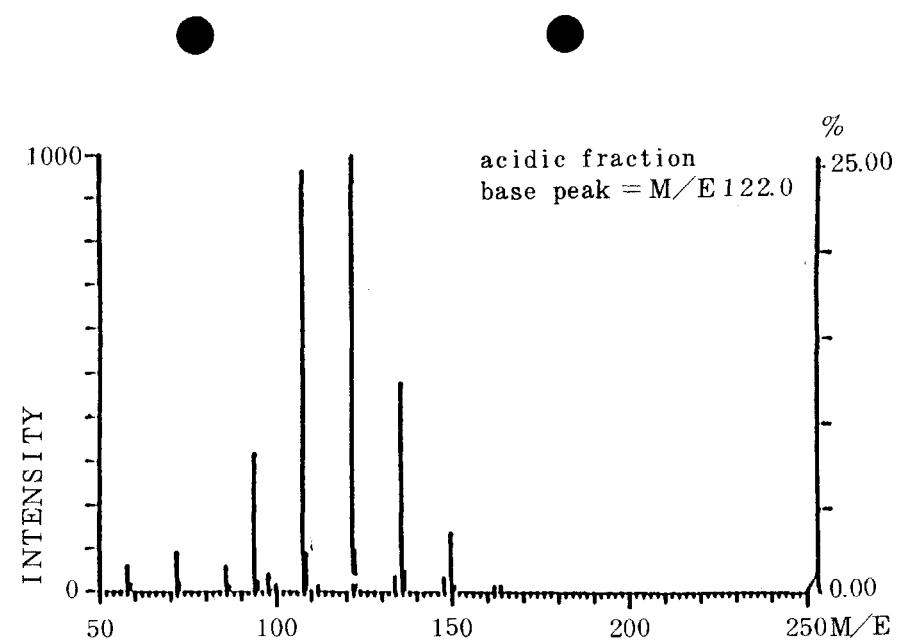
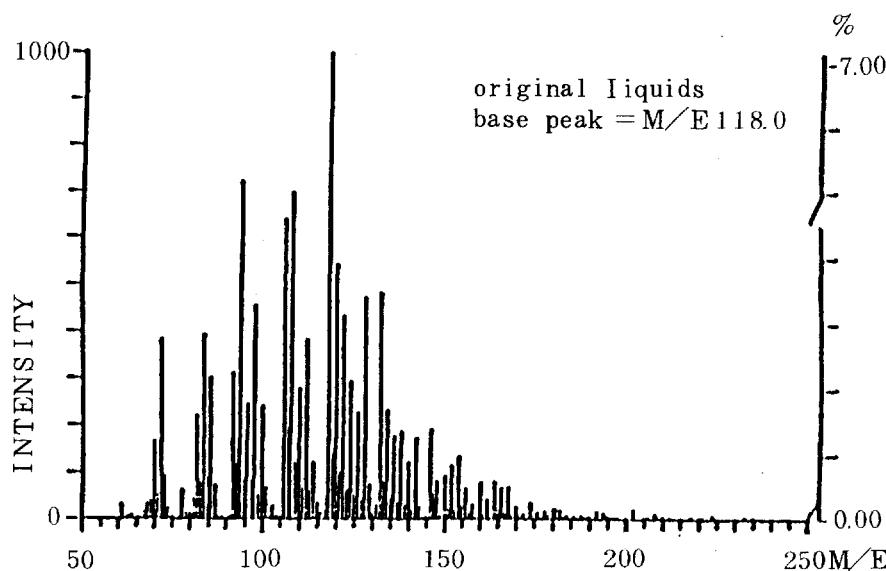


Fig. 20 FI mass spectra of collected products

2.3 液化プラントにおける系内ガス移動現象の解析

ベンチプラント内を流れる反応に関与するガスは大別して水素分圧を保つためのマイクアップ水素ガスと反応塔の混合及び循環使用のためのリサイクルガスに別けられる。このうちリサイクルガス流量は反応塔の混合状態を左右しプラントの安定した液化反応を実現するために不可欠な因子である。

本研究では、マイクアップガスに一定時間パルス状にて不活性ガスをトレーサーとして流し、放出ガス中の当該ガス濃度の経時変化を解析することにより、反応塔内および連続装置内のガスの移動に関する知見を得、安定操作因子の検討を行うことを目的とした。

実験に使用した装置は北開試 0.1 t/d ベンチプラントであり、ガスの流れに沿った当該装置のフローを Fig. 2 1 に示した。

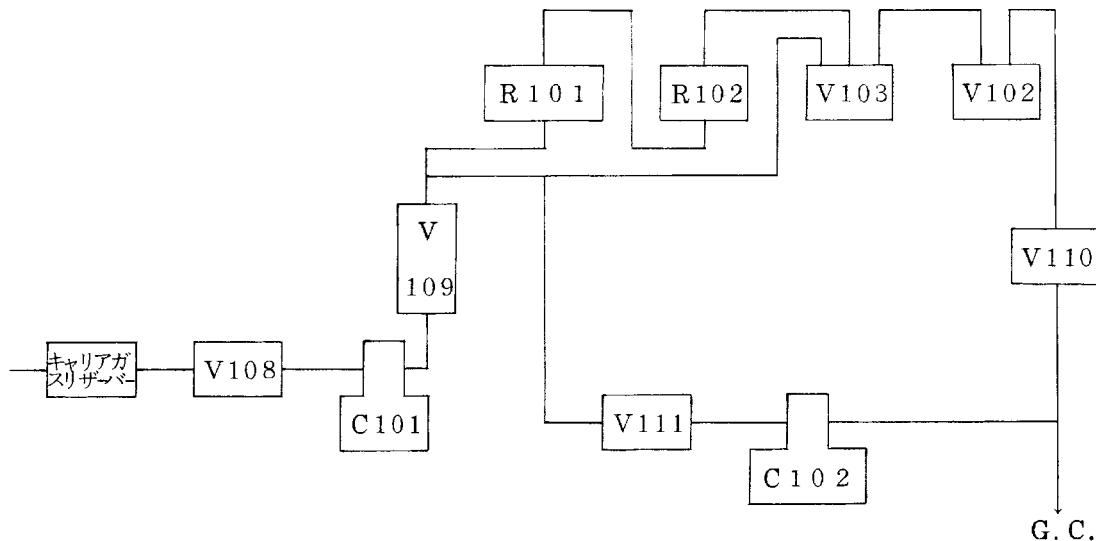


Fig. 2 1 Flow diagram of 0.1 t/d bench plant

系の操作条件としては圧力 200 kg/cm^2 、クレオソート油供給速度 5.7 kg/hr 、マイクアップガス流量 $5.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ 、温度は室温、循環ガス流量は約 $15 \text{ N m}^3/\text{h}$ および $25 \text{ N m}^3/\text{h}$ とした。

不活性ガスとしてアルゴンガス ($\text{m.w.}=40$) を選び、実内容積 1.06ℓ のリザーバーに 20 kg/cm^2 の圧力で張りこみ測定開始と同時にバルブを開きその全量を系内にパルス状で送り込んだ。

ガス濃度の測定には U L V A C 社製 M S Q 400 型質量分析器を用い、質量数 100 までのガスに対し、1 分間隔でその質量スペクトルを得て、その経時変化を追跡した。ガス測定位置は F Q 104 と P C V 105 の間であり、ガス測定のためのガス流速

を約 10 l/min としたので、測定の時間遅れは数秒程度と考えられる。

実験はリサイクルガス流量が $1.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ および $2.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ の条件について行った。その他の操作因子についての条件を Table 19 に示した。

TABLE 19 OPERATION CONDITIONS

RECYCLE GAS [NM^3/H]	V103-PURGE GAS [NM^3/H]	MAKE-UP H_2 GAS [NM^3/H]	PASTE FEED RATE [KG/H]	PRESSURE [KG/CM ²]
1.5	3.3	5.5	5.67	200
2.5	3.5	5.5	5.67	200

Fig. 22 にリサイクルガス流量が $1.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ の時のアルゴンガス濃度の経時変化を示した。横軸は時間軸であり、1点が1分毎のデータである。また横軸の0位置はアルゴンガスの系内への送りこみ開始時間である。

アルゴンガスは送りこみ開始から約7分後に立ちあがり、約13分後に最大値をとる。その後周期的なピークを持ちながら指數関数的に減少し、1.5 h 後には殆んど0となっている。Fig 22 のデータをフーリエ変換して得たパワースペクトルからは、周期が11.6分、5.1分のピークが認められた。Fig 23 はFig 22 に示したアルゴンガスの経時変化を20分後からのデータに対し解析して得たパワースペクトルであるが、約13分、および9分の周期を持つスペクトルが得られた。

これらのことから $1.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときは約9分の周期にてリサイクルガスが循環し $13 - 9 = 4$ 分の周期を持って V-103 ページガスが循環するものと考えられる。

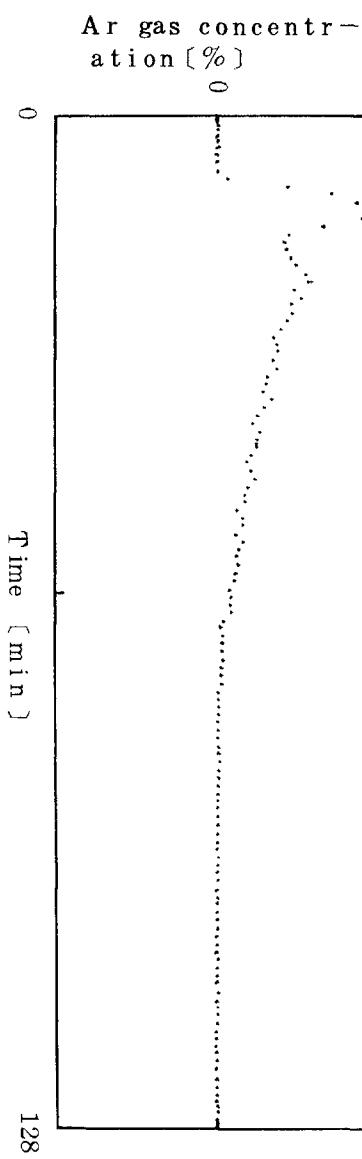


Fig. 22 Argon concentration vs. time (recycle gas: $1.5 \text{ N m}^3/\text{hr}$)

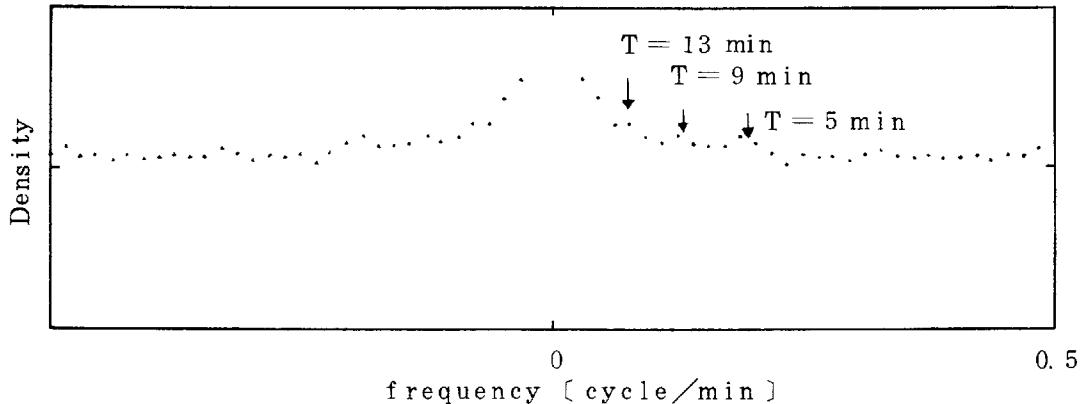


Fig. 2 3 Power spectrum (recycle gas = $15 \text{ N m}^3/\text{hr}$)

Fig. 2 4 はリサイクルガス流量が $25 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときのアルゴンガス濃度の変化であるが、 $15 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときと大きく変わっている部分は最初の立ちあがり部分にピークがみられず、かつ、立ち上がり時間が短いことである。その後はFig. 2 2 と同様に周期的なピークを持ちながら指數関数的に増加して行く。

これを先程と同様にフーリエ解析しパワースペクトルを得たのがFig. 2 5 である。周期が 9 分および 6 分の現象がみとめられる。これはリサイクルガスが 6 分の周期を持ち $9 \text{ 分} - 6 \text{ 分} = 3 \text{ 分}$ の周期でバージガスが循環しているものとみられる。

以上の結果より $15 \text{ N m}^3/\text{h}$ のリサイクルガス流量のときの周期は約 9 分、 $25 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときは約 6 分と考えられる。

この結果を基にして系の気相体積を求めるとき $15 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときは、

$$15 / 200 \times 1,000 / 60 \times 9 = 11.2 [\ell]$$

$25 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときは、

$$25 / 200 \times 1,000 / 60 \times 6 = 12.5 [\ell]$$

となり $25 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときの方が系内を占める気相体積の方が大きいことがわかる。このことはすなわち R-101 および R-102 内部のガスホールドアップが循環ガス流量により変化することを意味している。

つまりリサイクルガス流量を 15 から $25 \text{ N m}^3/\text{h}$ とすると R-101 と R-102 のガスホールドアップが約 1ℓ 強増加するものと考えられる。

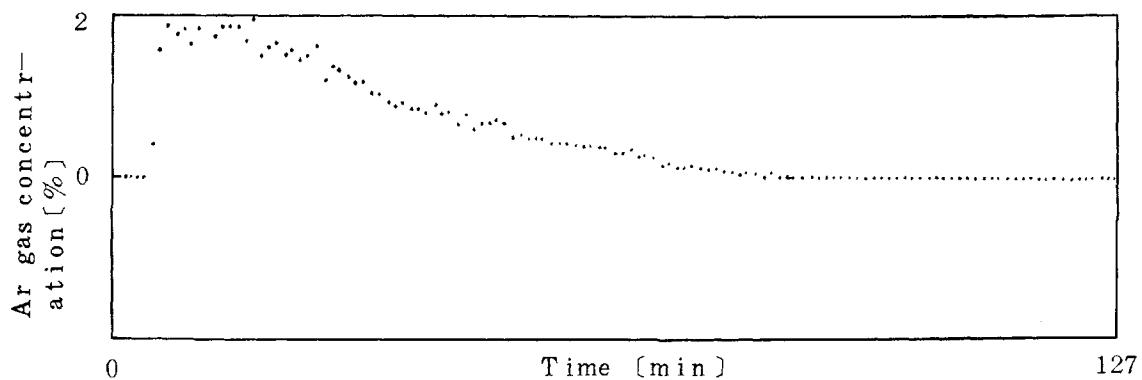


Fig. 2.4 Argon concentration vs. time (recycle gas: $2.5 \text{ N m}^3/\text{hr}$)

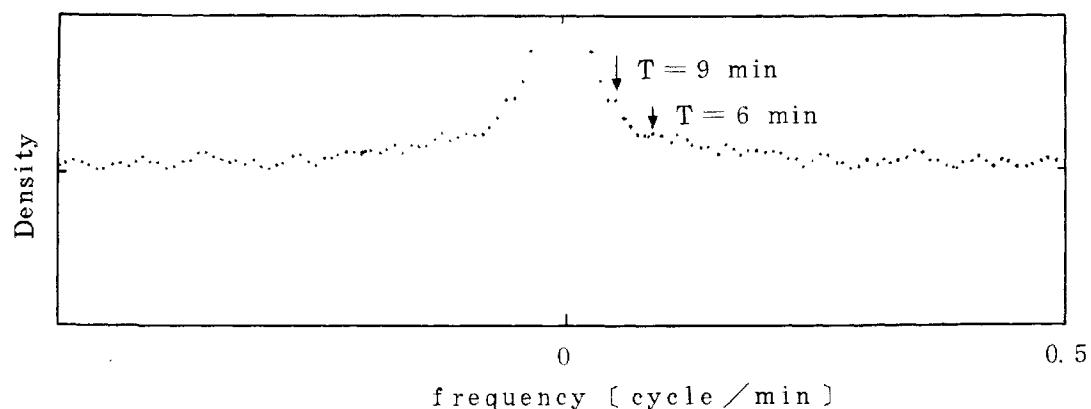


Fig. 2.5 Power spectrum (recycle gas: $2.5 \text{ N m}^3/\text{hr}$)

また、それぞれの生データを比較すると、 $1.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ の時の立ち上がりピークは約 4 分の半値巾を持ち、これは $1.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときのガス相の空塔速度 $2.5 \text{ cm}/\text{min}$ が 1 m を移動する時間と一致しており、反応器内では気相の流れについてその乱れは少ないものと考えられる。それに対し、 $2.5 \text{ N m}^3/\text{h}$ のときは立ちあがりのピークはみられず、流れは R-101 および R-102 で乱れており、その結果平均化された濃度が放出ガス中に出現するものと考えられる。

V 今後の課題

1. 炭種による液化特性の研究

- ① 内外各種原料炭の単位構造の炭素骨格
- ② 内外各種原料炭の反応速度及び反応生成物の特性
- ③ 炭種によるパイライト触媒の効果
- ④ 0.1 t/d 連続液化ベンチプラントによる各種原料炭の液化試験
- ⑤ 各種原料炭液化油の成分分離分析、安定化処理に関する研究

2. 工学的物性値の研究

- ① 石炭液化プロセスにおける石炭スラリーの粘度特性
- ② 液化反応塔内の混合特性に対する操作条件の影響
- ③ 0.1 t/d ベンチプラント反応系の気液平衡に対する反応条件の影響

VI 研究発表

1. 研究論文

1.-(1) Coal liquefaction by colloidal iron sulfide catalyst

Y. Nakao, S. Yokoyama, Y. Maekawa, K. Kaeriyama

Fuel, 63, 721(1984)

1.-(2) Co-processing of coal and shale oil

R. Yoshida, M. Miyazawa, Y. Maekawa

Chemistry Letters, 1984, pp. 1113

1.-(3) Upgrading of coal-derived liquids. 2.

Characterization of upgraded liquids by gas chromatographic distillation

R. Yoshida, S. Hara, S. Ibaragi, H. Narita,

Y. Maekawa

Liquid Fuels Technol., 2, 55 (1984)

1.-(4) Thermal behavior of coal-derived asphaltenes

R. Yoshida, S. Takeda, S. Teramoto, T. Matsushita, G. Takeya

Fuel Processing Technol., 9, 307 (1984)

1.-(5) 内外液化原料炭の基礎性状(Ⅰ)－工業分析法に関する考察

吉田諒一、宮沢誠、成田英夫、前河涌典

燃協誌、63, 871(1984)

1.-(6) ワンドアン炭の液化反応

宮沢誠、吉田諒一、吉田忠、横山慎一、中田善徳、前河涌典

燃協誌、64, 107(1985)

1.-(7) 各種鉄-硫化物の石炭液化触媒活性

横山慎一、吉田諒一、成田英夫、吉田忠、長谷川義久、小平紘平、前河涌典

サンシャインジャーナル、6(1/2), 25 (1985)

1.-(8) ^{13}C -NMRによる石炭液化油の構造解析

吉田忠、前河涌典、内野洋之、横山晋

北開試所報、第36号、p. 26 (1985)

1.-(9) 石炭液化油成分のF1相対イオン感度の測定

吉田忠、前河涌典、島田敏章

北開試所報、第36号、p. 35 (1985)

1.-(10) C P / M A S ^{13}C - N M R による石炭の構造解析

吉田忠、前河涌典

北開試所報、第 36 号、 p. 19 (1985)

2. 口頭発表

2.-(1) 高温高圧水素雰囲気下での $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元反応

中田善徳、奥谷猛、前河涌典、後藤藤太郎、渡辺純一

日本化学会北海道支部 1984 年冬季研究発表会 (1984. 1 , 札幌)

2.-(2) シェール油の化学構造特性および水素処理によるその変化

吉田諒一、宮沢誠、前河涌典

日本化学会北海道支部 1984 年夏季研究発表会 (1984. 7 , 銚路)

2.-(3) 石炭の直接液化における鉄系触媒の効果 (第 5 報) 天然パイライト存在下における液化反応生成物の化学構造特性

横山慎一、吉田忠、成田英夫、吉田諒一、前河涌典

日本化学会北海道支部 1984 年夏季研究発表会 (1984. 7 , 銚路)

2.-(4) コールドレイクタールサンドビチューメンの化学構造特性および水素処理によるその変化

吉田諒一、宮沢誠、石黒秀美、近藤輝男、前河涌典

日本化学会北海道支部 1984 年夏季研究発表会 (1984. 7 , 銚路)

2.-(5) 石炭スラリー気泡塔における壁面からの熱伝達

高橋洋志、安藤公二、竹内隆男、前河涌典

化学工学協会関東支部秋田大会

2.-(6) 石炭液化におけるパイライト触媒の特性

横山慎一

第 21 回北海道石炭研究会「石炭に関する触媒と材料に関するシンポジウム」 (1984. 8 , 札幌)

2.-(7) 内外液化用原料炭の基礎性状 (II) - 鉱物質について

吉田諒一、成田英夫、伊藤三郎、長谷川義久、綱島群、前河涌典

窯業協会東北北海道支部研究発表会 (1984. 10 , 秋田)

2.-(8) Chemical structure and hydroliquefaction reactivity of coal

T. Yoshida, Y. Hasegawa, Y. Maekawa

Magnetic resonance introduction, Advanced topics and

applications to fossil energy, D. Reidel Publishing Company,

NATO ASI Series C 124 , 1984 , p. 677 ~ 688

2.-(9) バトルリバー炭の液化反応

吉田諒一、宮沢誠、前河涌典

第21回石炭科学会議(1984.10、仙台)

2.-(10) 石炭の直接液化における鉄系触媒の効果(第6報)－天然パイライトを用いる太平洋炭の液化反応特性

横山慎一、吉田諒一、成田英夫、吉田忠、前河涌典

第21回石炭科学会議(1984.10、仙台)

2.-(11) パイライト触媒による石炭液化ベンチプラントテスト

前河涌典、長谷川義久、吉田諒一、横山慎一、吉田忠、成田英夫、
福田隆至、井戸川清、後藤藤太郎

第21回石炭科学会議(1984.10、仙台)

2.-(12) Mo金属を用いる石炭液化

中田善徳、鈴木正昭、奥谷猛、後藤藤太郎

第21回石炭科学会議(1984.10、仙台)

2.-(13) CP/MAS ^{13}C -nmr法による石炭の解重合反応機構に関する研究

吉田忠、徳橋和明、前河涌典

第21回石炭科学会議(1984.10、仙台)

2.-(14) 炭種による液化油の留分特性

長谷川義久、吉田諒一、横山慎一、吉田忠、成田英夫、後藤藤太郎、
前河涌典

第21回石炭科学会議(1984.10、仙台)

2.-(15) A CP/MAS ^{13}C -NMR study on structural changes of coals by
low-temperature air oxidation

T. Yoshida, R. Yoshida, Y. Maekawa

The 1984 international chemical congress of pacific basin
societies (1984.12, Honolulu, Hawaii)

2.-(16) Characterization of upgraded coal-derived liquids

R. Yoshida, Y. Maekawa

Proceedings of symposium on chemistry of coal liquefaction
and catalysis (Hokkaido Univ., Sapporo), p. 48~52 (1985)

2.-(17) Behaviors of methylene groups in coal

T. Yoshida, Y. Maekawa

Proceedings of symposium on chemistry of coal liquefaction
and catalysis (Hokkaido Univ., Sapporo), p. 53~58 (1985)

2. -18 The activity and reaction mechanism of iron-sulfur catalysts
in coal liquefaction

S. Yokoyama, H. Narita, T. Yoshida, R. Yoshida, Y. Hasegawa

Y. Maekawa

Proceedings of symposium on chemistry of coal liquefaction
and catalysis (Hokkaido Univ., Sapporo), p. 155 ~ 159 (1985)

3. 成書、総説

3.-(1) 石炭から人造石油を作る

前河涌典

Energy, № 4 2, p. 2 2 (1985)

3.-(2) 磁気共鳴法による石炭および液化油の構造解析

吉田忠

燃料協会「石炭液化製品の用途及び精製技術」59年度報告書

3.-(3) 石炭の液化油の分離・抽出

成田英夫

燃料協会「石炭液化油の原料化の可能性及びその技術開発」59年度報告書

3.-(4) 抽出に関する技術開発課題

成田英夫

燃料協会「石炭液化油の原料化の可能性及びその技術開発」59年度報告書