

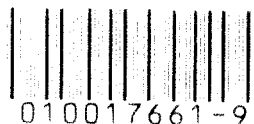
昭和59年度

サンシャイン計画研究成果報告書

石炭の液化反応と生成物の改質利用の研究

昭和60年3月

公害資源研究所



010017661-9

石炭の液化反応と生成物の改質利用の研究

公害資源研究所

昭和60年3月

研究目標

石炭からクリーンな燃料油を製造する合理的な液化技術の開発と確立のための基礎資料を得る。

石炭の液化反応条件と液化生成物との相関に関する一般則を確立するとともに液化反応により生成した重質成分、軽質成分の改質処理によりニーズに応じた性状を有する製品を造るための基礎資料を得、また、液化油の改質油について内燃機関用燃料としての評価を行う。

昭和59年度

サンシャイン計画研究成果報告書

石炭の液化反応と生成物の改質利用の研究

昭和60年3月

公害資源研究所

目 次

概 要	1
1. 石炭液化反応に関する基礎研究	2
1.1 目的およびこれまでの経緯	2
1.2 実 験	3
1.2.1 回分式装置による実験	3
1.2.1.1 試料および触媒	3
1.2.1.2 反応、生成物の処理および分析法	4
1.2.1.3 溶剤循環実験	4
1.2.2 連続装置による実験	4
1.2.2.1 試料	4
1.2.2.2 実験装置	5
1.2.2.3 反応スリラーの分析法	6
1.2.2.4 実験条件	7
1.3 回分式装置による結果および考察	8
1.3.1 生成油組成に与える反応時間の影響	8
1.3.2 溶剤循環操作を繰り返した場合の生成油組成の変化	12
1.3.3 三池炭および Yallourn 炭の液化反応	18
1.3.4 Yallourn 炭の液化反応におよぼす反応時間と溶剤循環実験操作の影響	24
1.3.5 文 献	27
1.4 連続式装置による結果および考察	28
1.4.1 物質収支およびガス分析結果	28
1.4.2 反応スラリーの分析結果	29
1.4.3 灰分の収支	32
1.4.4 SRC の分析	32
1.4.5 等温反応としての解析	34
1.4.6 非等温反応としての解析	36
1.4.6.1 解析方法	36
1.4.6.2 解析結果および考察	37
1.4.7 文 献	38
1.5 今後の課題	39
1.6 要 約	39

1.6.1	溶剤循環と生成油組成	39
1.6.2	炭種と生成油組成	39
1.6.3	太平洋炭の短時間反応	40
1.6.4	管型反応器による太平洋炭の液化速度	40
2.	生成物の改質の研究	42
2.1	目的およびこれまでの経緯	42
2.2	実験	43
2.2.1	試料および触媒	43
2.2.2	実験装置および実験方法	43
2.2.3	留出油の分析	44
2.3	結果および考察	44
2.3.1	脱窒素反応および脱酸素反応	44
2.3.2	触媒の水素化活性	48
2.3.3	軽質化反応	49
2.3.4	反応生成物の主要構成成分	50
2.3.5	触媒種の相違による反応生成油組成の変化	51
2.3.6	Ni-Mo-Al ₂ O ₃ 系触媒による生成油組成におよぼす反応温度の影響	53
2.3.7	生成油組成におよぼす反応圧力の影響	55
2.3.8	太平洋炭 SRC 溶液の Ni-Mo 系触媒による水素化処理	58
2.3.9	文 献	62
2.4	今後の課題	63
2.5	要 約	63
2.5.1	生成油性状におよぼす水素化処理条件の影響	63
2.5.2	生成油組成におよぼす水素化処理条件の影響	63
2.5.3	太平洋炭 SRC 溶液の水素化処理	64
3.	生成物の利用の研究	65
3.1	目的およびこれまでの経緯	65
3.2	実験	65
3.2.1	原料および触媒	65
3.2.2	液化油中質油留分の水素化処理	65
3.2.3	混合試料の調整	66

3.2.4 灯油留分	67
3.2.5 分析および試験法	68
3.3 結果および考察	68
3.3.1 軽油としての性状と評価	68
3.3.2 セタン価とセタン指数	71
3.3.3 灯油留分の性状と評価	71
3.3.4 文 献	71
3.4 今後の課題	72
3.5 要 約	72
4. 研 究 発 表	74

図、表リスト

1. 石炭液化反応に関する基礎研究

表 1-1	石炭および吸収油（溶剤）の分析値	3
表 1-2	赤泥触媒の分析値	3
表 1-3	太平洋炭の分析値（連続実験用）	4
図 1-1	溶剤抽出液化装置のフロー図	5
図 1-2	反応後スリラーの分析フロー図	6
表 1-4	実験条件、不溶分分析結果および反応塔内温度分布	7
表 1-5	太平洋炭の液化実験結果 （反応温度440℃，水素初圧85kg/cm ² G，テトラリン／石炭＝3）	9
図 1-3	太平洋炭の液化生成物の収率 （反応温度440℃，水素初圧85kg/cm ² G，テトラリン／石炭＝3）	8
図 1-4	太平洋炭よりの留出油の組成変化 1（図 1-3 と同条件）	10
図 1-5	太平洋炭よりの留出油の組成変化 2（図 1-3 と同条件）	11
図 1-6	留出油中の n-パラフィン分布と反応時間との関係	12
表 1-6	太平洋炭の液化反応における溶剤循環回数の効果 （反応温度440℃，水素初圧85kg/cm ² G）	13
図 1-7	太平洋炭の液化生成物収率に与える溶剤循環回数の影響（反応温度440℃， 水素初圧85kg/cm ² G，反応時間1.5 hr，循環溶剤／石炭＝2.3～3.1）	14
図 1-8	太平洋炭よりの留出油組成と溶剤循環回数との関係 1（図 1-7 と同条件）	15
図 1-9	太平洋炭よりの留出油組成と溶剤循環回数との関係 2（図 1-7 と同条件）	15
図 1-10	留出油中の n-パラフィン分布に与える溶剤循環回数の効果	17
表 1-7	各種石炭の液化結果（赤泥触媒，反応温度440℃，水素初圧85kg/cm ² G， 反応時間30分，テトラリン／石炭＝2）	19
表 1-8	各種石炭より得られた留出油の組成（表 1-7 と同条件）	20
表 1-9	ヤルーン炭の液化結果（赤泥触媒，反応温度440℃，水素初圧85kg/cm ² G）	25
表 1-10	ヤルーン炭の液化反応における溶剤循環回数の影響（表 1-7 と同条件）	26
図 1-11	各種石炭よりの液化生成物収率と溶剤比との関係	18
図 1-12	留出油中のテトラリンとナフタレン含量	21
図 1-13	留出油中のフェノール誘導体分布と原炭の炭素含量との関係	22
図 1-14	留出油中のメチルーおよびジメチルーナフタレンの分布と原炭の炭素含量との関係	23
図 1-15	各種石炭より得られた留出油中の n-パラフィン分布	24
図 1-16	ヤルーン炭より得られた留出油中の各成分分布と反応時間との関係 （反応温度440℃，水素初圧85kg/cm ² G，テトラリン・石炭＝3）	26

図 1-17	ヤルーン炭より得られた留出油中の各成分分布と溶剤循環回数との関係 (反応温度440℃, 水素初圧85kg/cm ² G, テトラリン・石炭=3)	27
表 1-11	物質収支と生成ガス組成	28
図 1-18	ガス発生速度	29
表 1-12	反応後スリラーの分析結果	31
図 1-19	ピリジン不溶分濃度と反応時間との関係	29
図 1-20	ピリジン不溶分濃度に対するベンゼン不溶分, ヘキサン不溶分, 吸収油不溶分および SRC の各濃度との関係	30
図 1-21	回収溶剤留分の沸点分布	31
表 1-13	灰分の収支	32
表 1-14	SRC の分析値および構造指数	33
図 1-22	ピリジン不溶分濃度と SRC _{wos} / SRC _{filt} との関係	34
図 1-23	等温反応とした場合の滞留時間とピリジン, ベンゼンおよび ヘキサンの各不溶分濃度との関係	35
図 1-24	速度定数と反応温度との関係 (等温)	36
表 1-15	反応速度パラメーターの推算値	37
図 1-25	推算値と実測値との比較	37

2. 生成物の改質の研究

表 2-1	水添抽出条件および物質収支 (Run 30)	44
表 2-2	水素化処理油の性質	45
図 2-1	脱窒素率に与える水素化処理条件の効果	45
図 2-2	脱酸素率に与える水素化処理条件の効果	46
図 2-3	脱窒素率と脱酸素率との関係	47
図 2-4	$\ln(1/1-C)$ と $1/LHSV$ との関係	47
図 2-5	$\ln k$ と $1/T$ との関係	48
図 2-6	生成油の H/C に与える水素化処理条件の効果	49
図 2-7	ガスクロ蒸留による 5% および 50% 留出温度と水素化処理条件との関係	49
表 2-3	石炭液化油中質油留分の水素化処理油の組成	50
図 2-8	反応生成物分布に与える反応温度の効果	53
図 2-9	メチルナフタレン類およびメチルテトラリン類の分布に与える反応温度の効果	54
図 2-10	フェナンスレン誘導体の分布に与える反応温度の効果	55
図 2-11	反応生成物分布に与える反応圧力の効果	56
図 2-12	メチルナフタレン類およびメチルテトラリン類の分布に与える反応圧力の効果	56

図 2-13	フェナンスレン誘導体の分布に与える反応圧力の効果	57
表 2-4	石炭抽出溶液の水素化処理条件および物質収支	58
図 2-14	水素化処理油の沸点分布と反応温度との関係	60
表 2-6	元素分析値および SRC の構造指数	62
図 2-15	水素化処理油中の各種結合様式の炭素分布と反応温度との関係	61
表 2-5	留出油のガスクロ分析結果	59

3. 生成物の利用の研究

図 3-1	装置のフロー図	65
表 3-1	石炭液化油中質油および石油系軽油との混合油の性質	66
表 3-2	石炭液化油灯油留分および石油系灯油との混合油の性質	67
図 3-2	水素化処理油と石油系軽油との混合割合とセタン価との関係	69
図 3-3	水素化処理油と石油系軽油との混合油の H/C とセタン価との関係	70
図 3-4	セタン指数とセタン価との関係	70

概 要

本研究は石炭からクリーンな液体燃料および化学原料を製造する方法のひとつである石炭液化法に関する基礎資料を用意し、その技術開発に資することを目的とするものである。

研究期間は当初、昭和50年4月から昭和59年3月までの9ケ年とし、そのうちの初年度から昭和53年までを第一期、それ以降を第二期に分けて実施中であつたが、委託企業における研究開発の進展状況等を勘案して昭和58年に計画の一部を調整し、液化油の評価と開発利用の項目を加えてその研究を開始した。

石炭利用の動向、石炭液化全体に占める抽出液化法の位置、内外における抽出液化技術開発の経緯、当所における研究については既に50～58年度の各研究成果報告書に報告した。

昭和59年度には液化三法の一本化に伴い、当所では石炭の液化反応および生成物の改質並びに利用の研究を開始した。石炭液化反応の研究においては、太平洋炭、ヤルーン炭、および三池炭について溶剤比、反応時間の変化並びに溶剤循環を繰り返した場合の生成油組成の変化を追究し、液化率、生成油収率などとの関係を検討した。また、太平洋炭の短時間液化反応を行い、その反応速度パラメーターを推算した。生成物の改質の研究においては、石炭液化油中質油留分の水素化処理を行い処理油の性状並びに組成変化におよぼす反応条件の影響について検討した。また、太平洋炭 SRC 溶液を Ni-Mo 系触媒により水素化処理し、SRC の分解率、生成物の諸性質を Co-Mo 系触媒の結果と比較検討した。生成物の利用の研究については、Ni-Mo / Al₂O₃ 系触媒を用い、三種の反応条件において石炭液化油中質油留分の水素化処理を行い、原料油およびその水素化処理油と石油系軽油を、混合調整し、それを試料として現在の軽油の JIS 規格との適合性について検討した。さらに、これらと石油系灯油との混合試料について、その性状分析と JIS 試験を行い、灯油としての適合性について検討した。

本報告書は昭和59年度の研究について上記項目に従い、結果と考察を述べたものである。

1 石炭液化反応に関する基礎研究

1.1 目的およびこれまでの経緯

期待できる石炭資源の大半を海外に依存する我が国としては、各種石炭について基礎データを充実し炭種に応じた最適な反応条件の選定が必要である。また、炭種、反応条件により生成物の性状も異なるので収率のみならず望ましい物性を有する製品を得るため、これらの相互の関連を明らかにする必要がある。

本項の研究に関し、昭和50年度においては不活性分を多く含む弱粘結炭について詳細な抽出実験を行い、反応条件と抽出率について検討を加えるとともに抽出物の物性についても報告した。

昭和51年度においては工業的な観点から液化用として関心の高い亜歴青炭の抽出率及び生成物物性の詳細を明らかにした。

昭和52年度では硫黄含量の高い歴青炭の抽出挙動と抽出物の物性を明らかにするとともに反応の過程における硫黄の挙動と各生成物への分布を追及してクリーン化の基礎資料を取得した。また、大型オートクレーブの設備により、やや多量の試料を調製して石炭-溶剤系の流動学的性質を測定し、濾過による固、液分離性を明らかにした。

昭和53年度以降は小型オートクレーブによる実験は抽出物の二次水添処理に重点を移して進めたが、昭和54年度においては小型連続石炭水添抽出液化装置（一次処理装置）を設計、建設し、気密テスト、通油テストを完了した。

昭和55年度においては上記の一次処理装置を用い高揮発分歴青炭の吸収油スラリーを試料として見掛け滞留時間30分、水素圧150kg/cm²、反応温度400～420℃で各20時間の整定運転を行った。

昭和56年度においては資源的にも豊富で他の用途が狭い低石炭化度の褐炭について中国勝利炭を中心に濠洲ヤルーン炭、インドネシア産ブキットアッサム炭などを試料として水添抽出実験を行い、これまでの歴青炭、亜歴青炭の結果と合わせて考察した。また、連続装置による高揮発分歴青炭の抽出実験を見掛け滞留時間10分、水素圧250kg/cm²、反応温度450℃までの条件を広げて実施するとともに、得られた結果を前年度並びに小型反応器による基礎研究の結果と比較検討した。

昭和57年度においては連続水添抽出装置に使用した亜歴青炭の湿式ボールミル粉碎ペーストを用いた実験を行い、従来法の結果と比較検討し、また、数種のカナダ炭についても標準条件とその周辺条件で実験を行い水添抽出性を評価した。連続装置による実験は亜歴青炭及び中国炭について行い、オートクレーブを用いて得られた結果及び前年度までに得られた歴青炭による運転結果と比較検討した。

昭和58年度においては直接水添液化法との比較なども考慮してプロトンドナー性溶剤および鉄系触媒の石炭液化における効果を明らかにする目的で、亜歴青炭について実験を行い従来の抽出液化法の結果と比較検討した。また、濠洲産褐炭の連続装置による水添抽出実験を行い、前年度までに得られた歴青炭、亜歴青炭などによる運転結果と比較検討した。

昭和59年度においては、太平洋炭について、反応時間を変化させた場合および一回の反応で得られた生成油を引き続き液化反应用溶剤として使用するいわゆる溶剤循環操作を繰り返した場合の生成油組成

の変化を追跡し、液化率、生成油収率などとの関係を検討した。

また、三池炭および Yallourn 炭（オーストラリア産、褐炭）を試料とし、赤泥—硫黄系触媒存在下、溶剤のテトラリンと石炭との重量比を変えて液化反応実験を行い、主に石炭自身から生成する液状生成物の組成を検討した。これらの結果を、すでに報告した太平洋炭および Forestburg 炭の場合と比較し、石炭の品位の差による生成油組成の差異および特質を明らかにした。更に Yallourn 炭についてはテトラリンの代わりに吸収油を用いた場合の液化実験およびテトラリンを出発溶剤とした溶剤循環実験を行い、液化生成油の組成あるいは転化率、各種生成物収率などに対する種々の反応条件の影響について検討を加えた。

また、無触媒の場合の石炭質の抽出過程を明らかにするために、太平洋炭を試料とし、連続式装置を用いて短時間域での反応を行い、その結果について検討を加え、さらにピリジン、ベンゼンおよびヘキサンに対する各不溶残渣の減少速度について検討し、温度分布を有する連続式装置での反応率を推算する際の問題点について考察した。

1.2 実験

1.2.1 回分式装置による実験

1.2.1.1 試料および触媒

実験に供した太平洋炭および三池炭は常法により 60 mesh 以下に、また Yallourn 炭は 100 mesh 以下に粉碎の後、110℃で真空乾燥したものである。液化反応用触媒として使用した赤泥は 100 mesh 以下に粉碎ののち石炭の場合と同様の条件下で乾燥した。石炭および吸収油の元素分析値並びに赤泥触媒の性状をそれぞれ表 1-1 および表 1-2 に示した。

表 1-1 石炭および吸収油（溶剤）の分析値

	C	H	N	S	O (diff.)	Ash
		(wt%, daf)				(wt%, dry base)
Miike	83.82	6.17	1.14	2.33	6.54	8.83
Yallourn	67.23	4.34	0.95	0.24	27.24	0.60
Taiheiyo	76.43	6.27	1.36	0.24	15.70	11.95
Forestburg	72.99	4.78	1.63	0.55	20.05	10.91
Washing oil	90.28	6.82	0.81	0.23	1.86	0.0

表 1-2 赤泥触媒の分析値

Component	wt %
Decrement	11.9
Fe ₂ O ₃	47.7
Al ₂ O ₃	20.5
SiO ₂	14.2
TiO ₂	2.8
CaO	0.6
C	2.6
P	0.1
S	not detected

テトラリンは市販特級品をそのまま使用した。これのガスクロマトグラフ分析による純度は98.5%，で主な不純物はナフタレンおよびデカリンであった。また吸収油の沸点230～280℃留分も溶剤として使用した。石炭および吸収油の元素分析値を表1に示した。

1.2.1.2 反応，生成物の処理および分析法

反応は内容積500mlの誘導回転攪拌式オートクレーブを用い，溶剤と石炭の混合スラリー168g（溶剤／石炭の混合比^{5～2}），赤泥および硫黄を各々石炭の10および1.5 wt %添加し，水素初圧85 kg／cm² G，反応温度440℃および反応時間30分～4時間の条件で行った。反応後オートクレーブを冷却のしたのち，ガス生成物はガスクロマトグラフで分析した。スラリー状生成物は濾過により残渣と液状生成物とに分離し，前者については乾燥重量を測定して転化率を算出した。なお，赤泥触媒は全量残渣中に含まれるものと仮定した。液状生成物は減圧蒸留により，初留から330℃（2 torr）までの留出液および釜残とに分離し，各々生成油とSRCとして収率を計算した。また生成油についてはOV-101 ガラスキャピラリーカラム（0.25mm φ，50m）を備えたガスクロマトグラフによって組成分析を行った。その他，実験方法および解析法の詳細については前報¹⁾に記載したとおりである。

1.2.1.3 溶剤循環実験

反応装置および実験方法は1.2.1.2の場合とほとんど同じであり，赤泥－硫黄系触媒の存在下，反応温度440℃，水素初圧85 kg／cm² G および反応時間1.5時間の条件下でテトラリンを出発溶剤として7回までの溶剤循環実験を繰り返した。なお一回の実験で得られたスラリー状生成物からは1.2.1.2の場合と同様，濾過および減圧蒸留を経て生成油を得，そのまま次の実験の為の溶剤として使用した。

1.2.2 連続式装置による実験

1.2.2.1 試料

試料炭は12メッシュ以下に粉碎し，窒素気流下で乾燥した後，吸収油（b. p. 224℃～281℃）¹⁾を溶剤として湿式ボールミル中で粉碎し原料スラリーを調整した。石炭対溶剤比は1：2とした。試料炭の元素分析値を表1－3に示した。

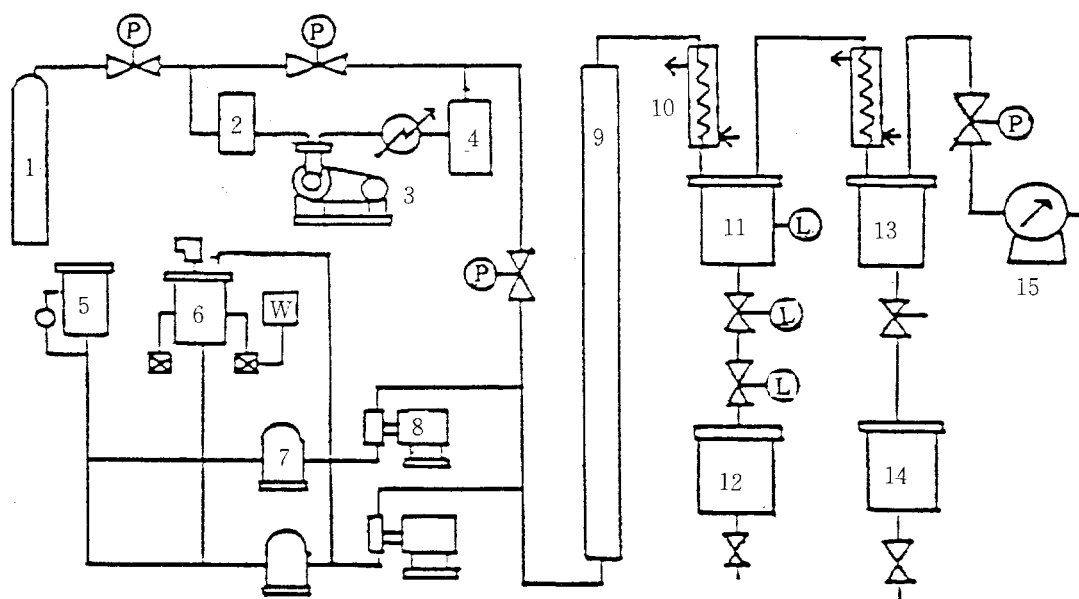
表1－3 太平洋炭の分析値（連続実験用）

Ash (%)	Ultimate Analysis (%，daf coal base)			
	C	H	N	S
14.84	76.87	6.37	1.32	0.29

調整した原料スラリーを吸収油およびトルエンで洗浄後，乾燥して求めたスラリー中の石炭重量比は34.6%であり，混合比とほぼ等しい。また含有灰分量は，15.5%であった。

1.2.2.2 実験装置

実験装置の概要を図1-1に示した。



- 1) H₂ 2) H₂ suction vessel 3) compressor
- 4) H₂ discharge vessel 5) washing oil tank
- 6) slurry tank 7) recycling pump
- 8) feed pump 9) reactor 10) condenser
- 11) gas-slurry separator 12) slurry tank
- 13) gas-oil separator 14) oil tank
- 15) gasmeter

図1-1 溶剤抽出液化装置のフロー図

原料スラリーの送入量は計量槽に仕込んだスラリーの減少量から算出した。反応スラリーは、スラリートankから一定時間ごとに取り出し、流出量を算出した。生成ガスはガスクロマトグラフで濃度分析を行い、湿式ガスメーターで計量したガス流出量と合わせて生成量を算出した。水素は差圧式流量計で流入量を測定し、流出ガス量と生成ガス量との差を流出水素量として算出した。

反応器は内径2.54cm、長さ280mの直管で、内部軸方向に外径1.2cmの熱電対保護管を挿入し、軸方向12点の温度を測定した。内4点は4段に分割した外部ヒーターの制御用に使用した。

1. 2. 2. 3 反応スラリーの分析法

反応スラリーの分析手順を図1-2に示した。

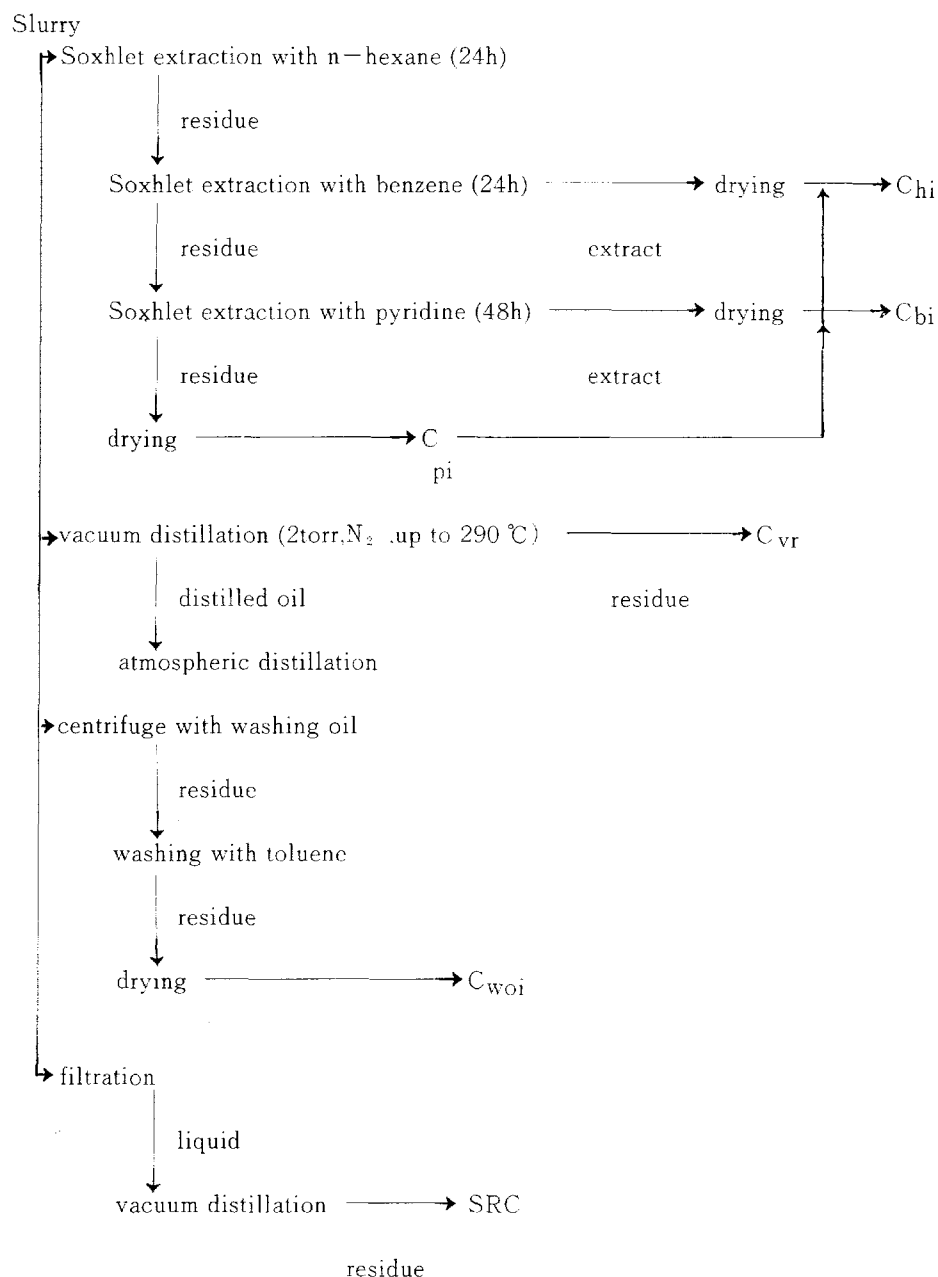


図1-2 反応後スラリーの分析フロー図

約30倍量のn-ヘキサンに反応スラリーを投入し、濾過した残渣に対してn-ヘキサンで24時間ソックスレー抽出器により抽出した後、ベンゼンを用いて、それぞれ24、48時間抽出した。ベンゼン抽出液は濃縮後乾燥し、ピリジン抽出液は大量の水で希釈し、濾過した後に抽出物を定量した。

ピリジン不溶分の収率 (daf coal base) は次式で求めた。

$$C_{pi} = (F_{out} / F_{in}) \cdot f_{pi-fcoal} \cdot A / f_{coal} \quad (1 - A) \quad (1)$$

ここで、 (F_{out} / F_{in}) は流入スラリーに対する反応スラリーの流量比、 f_{pi} は、反応スラリー

の中のピリジン不溶分, fcoal は原料スラリー中の石炭重量比, A は石炭中の灰分重量比を示す。ベンゼン不溶分収率 (Cdi), ヘキサン不溶分収率 (Chi) もピリジン不溶分量と各溶剤での抽出物量とから (1) 式と同様に算出した。

減圧蒸留は単蒸留で, 窒素雰囲気下 2 torr で 290°C (内液温) まで行い, 釜残量を減圧蒸留残渣として定量し, daf coal 基準の収率 (Cvr) を (1) 式と同様に算出した。減圧蒸留での留出油は少量の水分を含むが, デカンテーションによってこれを除いた量を回収溶剤留分として定量し, 自動常圧蒸留装置 (明峰社製) で沸点分布を調べた。また, 前報¹⁾と比較するために反応スラリーを吸収油で洗浄し, トルエンで再洗浄後, 減圧乾燥し残量を定量した。この収率も吸収油不溶分収率 (Cwpi) として (1) 式と同様に算出した。さらに石炭から生成した重質な成分の性状を調べるために, 反応スラリーを減圧濾過 (東洋ろ紙 5 A) し, 濾液の減圧蒸留残渣を SRC として定量し分析した。SRC の元素分析のうち C, H, N は, 柳本 CHN コーダ MT - 3 型を用い, S は Leco 法で分析した。また, 平均分子量はピリジンを用いた蒸気圧平衡法で, ¹H-NMR スペクトルは, 日本電子製 FX-100 型 (99.6 MHz) を用い測定した。

1.2.2.4 実験条件

表 1-4 に実験条件を示した。

表 1-4 実験条件, 不溶分分析結果および反応塔内温度分布

Run number	25-1	25-4	25-7	24-1	24-4	24-8	24-13	24-16	25-10	25-14
Experimental conditions										
Temperature (°C)	350	350	350	375	375	375	400	400	425	425
Pressure (MPa)	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8
H ₂ feed rate (m ³ /h)	2.09	2.12	2.16	2.12	2.22	2.16	2.15	2.00	2.09	2.07
Slurry rate (kg/h)	1.15	2.36	3.94	2.61	4.16	8.42	4.11	7.96	3.95	7.53
τ (min)	47.0	20.2	10.5	15.8	9.0	4.0	10.2	4.8	5.9	1.9
Concentration of insoluble matter										
Slurry out/in (-)	1.03	1.00	0.99	1.01	1.01	0.97	0.97	0.97	0.94	0.98
C _{pi} (daf base)	0.34	0.50	0.59	0.37	0.47	0.51	0.31	0.38	0.17	0.39
C _{bi} (daf base)	0.66	0.77	0.83	0.68	0.75	0.74	0.58	0.65	0.49	0.69
Ch _i (daf base)	0.77	0.84	0.90	0.78	0.85	0.84	0.71	0.81	0.62	0.82
Temperature distribution										
Length * (cm)	Temperature (°C)									
26	324	319	240	322	279	100	332	79	338	127
41	348	325	318	338	307	155	357	136	360	197
62	345	341	333	352	329	262	379	243	383	289
84	346	345	340	364	353	329	392	381	396	322
105	346	349	346	371	369	359	396	395	407	328
129	345	350	347	373	373	371	398	399	411	410
152	347	350	352	375	379	379	400	401	418	396
175	348	350	352	375	376	380	401	401	423	406
197	342	342	344	373	370	376	402	400	424	426
218	339	342	342	371	369	375	402	400	423	428
240	341	342	344	369	369	376	401	400	413	422
255	340	341	343	368	367	375	391	391	398	406

* reactor length from bottom

反応圧力 14.8MPa, 水素流量 $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$ を一定とし, スラリー流入量を $1.2 \sim 8.5 \text{ kg/h}$ の範囲で変化させた。表 1-2 には, 実測した反応管軸方向の温度分布も示した。温度分布の最高値が設定温度となるように操作したので, 設定温度 10°C 以内の範囲を反応域と定め, 反応域に相当する反応器容積 (V_r) と流入スラリー流量 (Fslurry) とから $r = V_r / \text{Fslurry}$ として平均滞留時間を算出し, 反応時間のめやすとした。滞留時間は, 2分から47分と算出された。なお, 反応温度を $350^\circ\text{C} \sim 425^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて行った。無水無灰炭基準のヘキサン, ベンゼン, ピリジンへの不溶分率 (Chi , Cbi , Cpi) を表 1-4 に示した。

1. 3 回分式装置による結果および考察

1. 3. 1 生成油組成に与える反応時間の影響

反応温度 440°C , 水素初圧 $85 \text{ kg/cm}^2\text{G}$, 溶剤テトラリン対石炭重量比 3 および赤泥一硫黄系触媒存在下, 反応時間を $0.5 \sim 4$ 時間と変化させた場合の反応の転化率および各種生成物の収率を図 1-3 および表 1-5 に示した。

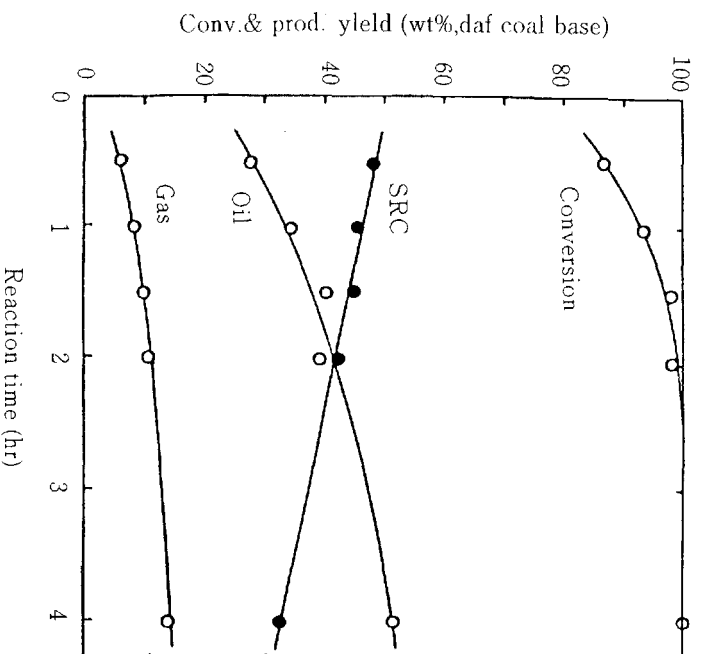


図 1-3 太平洋炭の液化生成物の収率 (反応温度 440°C , 水素初圧 $85 \text{ kg/cm}^2\text{G}$, テトラリン/石炭 = 3)

表 1 - 5 太平洋炭の液化実験結果 (反応温度440℃,
水素初圧85kg/cm²G, テトラリン/石炭=3)

Reaction Time (hr)	0.5	1	1.5	2	4
Conversion (wt%, daf)	86.7	93.5	97.8	97.8	100.0
Products (wt%, daf)					
Gas	6.0	8.0	9.4	10.2	13.9
Oil	27.5	34.3	40.5	38.9	51.5
SRC	48.0	45.6	45.3	42.0	32.4
Others	5.2	5.6	2.8	6.6	2.2
H/C of SRC	1.04	0.97	0.95	0.92	0.89
f ^{b)} of SRC	0.60	0.65	0.66	0.70	0.73
H _{au} /C _a ^{c)} of SRC	0.79	0.78	0.77	0.78	0.76
H ₂ Consumption (wt%, daf)	1.6	2.0	2.2	2.3	3.0
Composition of Oil (wt%)					
Light Hydrocarbon	0.11	0.37	0.38	0.30	0.98
C ₈ -Hydrocarbons	0.28	0.41	0.47	0.50	0.94
Phenol	0.12	0.16	0.18	0.18	0.21
<i>o</i> -Cresol	0.07	0.10	0.10	0.10	0.12
<i>m</i> , <i>p</i> -Cresol	0.15	0.19	0.22	0.24	0.28
Indane	0.06	0.09	0.11	0.13	0.25
<i>n</i> -Butylbenzene	0.99	1.62	2.20	2.54	4.22
<i>trans</i> -Decalin	0.06	0.08	0.09	0.10	0.16
<i>cis</i> -Decalin	0.09	0.09	0.08	0.07	0.07
1-Methylindane	1.95	3.13	4.23	4.94	8.72
C ₈ -Phenols	0.24	0.29	0.32	0.32	0.40
Tetralin	81.84	78.20	75.28	73.13	63.50
Naphthalene	10.69	11.67	12.73	12.81	14.23
C ₉ -Phenols	0.19	0.22	0.22	0.25	0.27
Methyltetralins	0.36	0.39	0.41	0.48	0.63
Dimethylindanes	0.15	0.13	0.13	0.14	0.17
2-Methylnaphthalene	0.18	0.18	0.20	0.23	0.29
1-Methylnaphthalene	0.12	0.09	0.09	0.16	0.22
Dimethylnaphthalenes	0.34	0.43	0.44	0.53	0.72
Phenanthrene	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
C ₆ -C ₁₂ -Paraffins	0.12	0.32	0.39	0.31	0.59
C ₂₇ -C ₃₄ -Paraffins	0.58	0.69	0.61	0.74	0.95
Unknown	1.30	1.14	1.11	1.78	2.06

a) H₂O, ~C₅ Hydrocarbon, Loss

b) Fraction of aromatic carbon per average molecule

c) Atomic hydrogen to carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material

反応の転化率は反応時間が長くなるにつれて増加し、2時間以上ではほぼ100 wt %に達する。各種生成物のうち生成油の収率も反応時間が長くなるにつれて増加し、転化率がほぼ100 wt %に達した後も増加の傾向を示す。またガス収率も同様に増加傾向を示すのに反して、SRC収率はほぼ直線的に減少

する。従って転化率がほぼ100 wt %に達した約2時間の反応時間以降でもSRCが生成油とガスとに転化される逐次的分解過程が生起しているものと推測できる。表1-5に示したSRCのfa, H/CおよびHau/Caの値によると、反応時間が長くなるにつれてfa値は大となり、H/CおよびHau/Caの値は減少している。従って反応時間の経過とともにSRCの一部は生成油とガスとに転化され、残ったSRCは重縮合反応などにより多環芳香族成分に富むものになったと考えられる。表-5に示した水素消費量は反応時間2時間以降でも増加しており、上記の推測を裏付けている。

生成油成分のうちテトラリンおよびナフタレン、デカリンなど前報¹⁾でテトラリンからの生成物と推測された化合物の反応時間による組成変化を図1-4に示した。

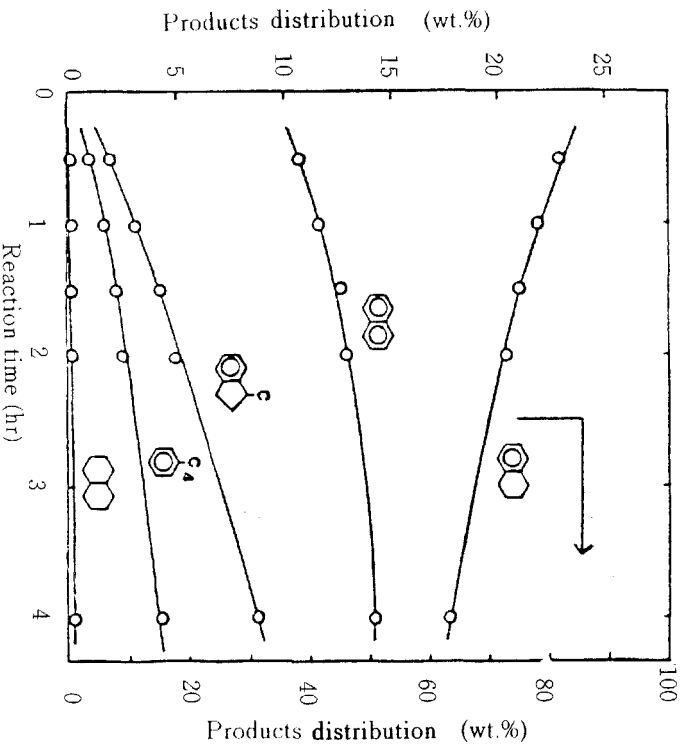


図1-4 太平洋炭よりの留出油の組成変化 1 (図1-3と同条件)

当然ながらテトラリンの濃度は反応時間の経過とともに約80~63 wt %まで減少し、その他のナフタレン, 1-メチルインダン, ムーザルベンゼンおよびデカリンの生成量はほぼ直線的に増加した。テトラリンの減少量に対するナフタレンの生成量は反応時間30分では約64 wt %であるが、反応時間2および4時間でそれぞれ約50および40 wt %と徐々に低下した。図1-4に示したテトラリンを含めた5種類の化合物の反応後における生成量の総計はいずれの反応時間においても反応前のテトラリン量よりも増加し、その増加率は反応時間0.5, 1および1.5時間までは11.4, 14.7および20 wt %と上昇した。しかし反応時間2および4時間では14.6および6.5 wt %とだいに低下し、反応時間2時間以降ではこれらの化合物の一部がアルキベンゼン類などに分解されたものと推測される。

その他の生成物のうち、主な成分の生成量を同系統のものをまとめて図1-5に示した。

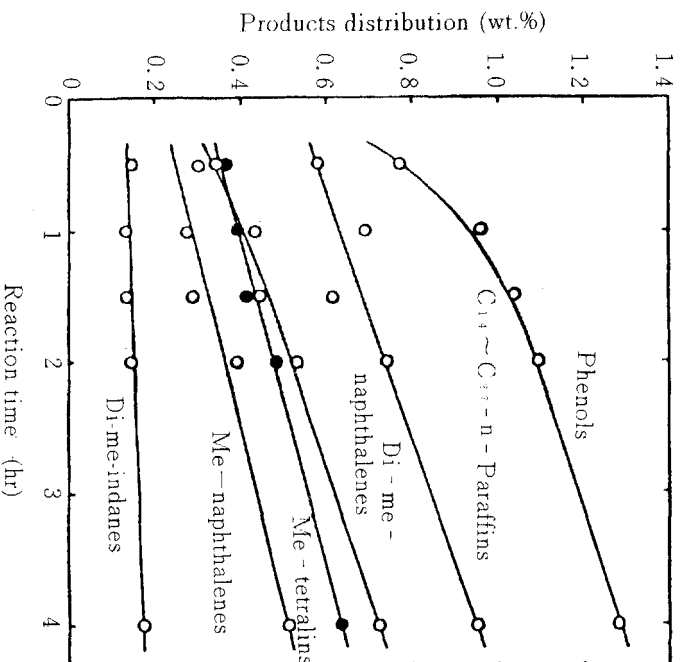


図1-5 太平洋炭よりの留出油の組成変化 2 (図1-3と同条件)

これらの化合物は前報¹⁾で太平洋炭の液化反応からの主要生成物と認められたものである。図3によるとフェノール類の生成量が反応初期で若干低い以外は、いずれの生成物ともその収量は反応時間の経過とともに直線的に増加しており、各生成物の相対的な生成比の序列は、前報での結果と同じ傾向を示した。最も生成量の高いフェノール類化合物はフェノール、クレゾール、C8-フェノール類およびC9-フェノール類を含んでおり、その総生成量を石炭基準で表示すると反応時間1時間で約3 wt%，4時間で約4 wt%に達した。フェノールを1としたクレゾール、C8-フェノール類およびC9フェノール類の総対生成比は反応時間によってほとんど変化せず、各々約1.8, 1.9および1.4であった。従って本実験条件下では、これらのフェノール化合物の脱アルキル基反応あるいは脱水酸基反応はほとんど生起していないと推測できる。ジメチルナフタレン類はジメチルナフタレン、1-および2-エチルナフタレンを含んでおり、生成量はメチルナフタレンの1.4倍とほぼ一定であった。1-および2-メチルナフタレンとジメチルナフタレン類の生成量の和は反応時間4時間では約3.7 wt% (原炭基準)となり前述のフェノール類に匹敵する生成量となる。メチルテトラリンおよびジメチルナフタレン類は、溶剤として使用したテトラリンと共に水素供与性成分として液化反応に重要な役割を果たすと考えられ、その存在量の増減が注目される化合物種である。図1-5によれば本実験条件下ではジメチルナフタレン類の生成量には反応時間の経過による変化はないが、メチルテトラリンはその生成量が増加する傾向を示している。

石炭液化反応からの生成油中に多量のパラフィン類、特に炭素数の大きな直鎖パラフィン類が含まれていることは、最近多くの研究者によって報告されており(2~5)，連続装置を用いた循環溶剤中に蓄積される傾向にあるため，その処理が一つの研究課題になりつつある。図1-5に示すように炭素数14~27の直鎖パラフィン類は反応時間の経過とともに増加している。なお表1-5には炭素数6~13までの直鎖パラフィン類の生成量をも付記したが，これらについてはガスクロマトグラフ分析で分離の不完全なものもあり多少の誤差を含むものと考えられる。図1-6に反応時間1，2および4時間での生成油中の各々の炭素数に相当する直鎖パラフィン類濃度の変化を示した。

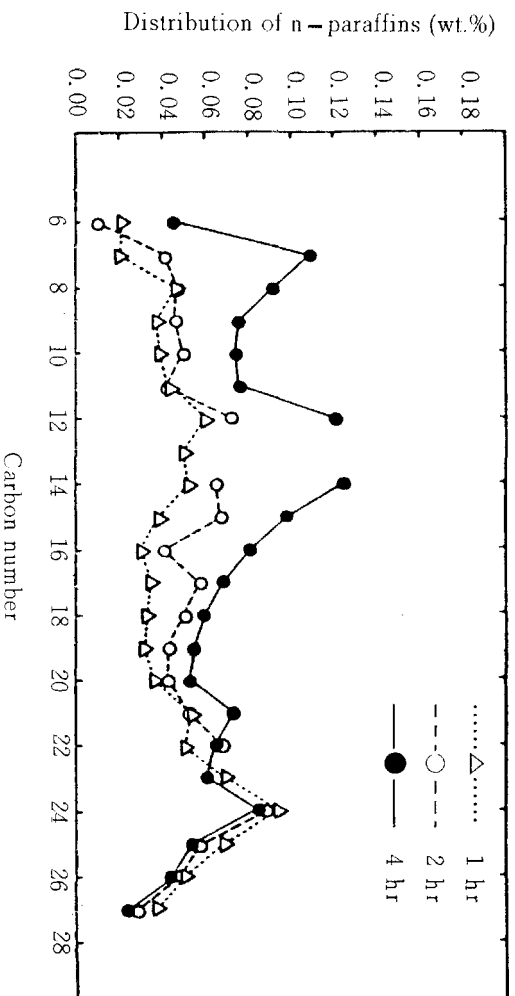


図1-6 留出油中のn-パラフィン分布と反応時間との関係

ただしC13-直鎖パラフィンについては1-メチルナフタレンと同じ保持時間で出現するため分離出来ず，記載していない。反応時間の短い反応では炭素数22~26程度の直鎖パラフィンが多く，反応時間の経過とともに炭素数12~15程度，またはより低級のパラフィンが増加してくる様子が理解できる。

1.3.2 溶剤循環操作を繰り返した場合の生成油組成の変化

1.3.1項で得られた生成油の収率およびその組成などの結果をもとにし，溶剤循環系でのオートクレーブ実験を連続的に進めるに必要な溶剤量が取得出来るように配慮して，反応時間を1.5時間として7回までの溶剤循環系での液化実験を繰り返した。図1-7および表1-6に反応の転化率および各種生成物の収率を示した。

表 1-6 太平洋炭の液化反応における溶剤循環回数の効果

(反応温度440℃, 水素初圧85kg/cm²G)

Recycle Number	1	2	3	4	5	6	7
Solvent/Coal (g/g)	3.1	3.0	2.9	2.8	2.6	2.5	2.3
Conversion (wt%, daf)	96.2	97.9	96.5	97.2	96.7	97.6	97.3
Products (wt%, daf)							
Gas	11.5	10.3	11.2	12.5	12.6	13.1	14.9
Oil	39.1	34.0	32.4	31.7	30.3	30.8	30.2
SRC	43.1	44.3	47.9	45.1	45.3	48.7	45.6
Others ^{a)}	2.5	9.3	5.0	7.9	8.5	5.0	6.6
H/C of SRC	0.94	0.93	0.93	0.90	0.88	0.90	0.89
f ^{b)} of SRC	0.68	0.69	0.69	0.71	0.72	0.71	0.72
H _{au} /C _a ^{c)} of SRC	0.79	0.78	0.79	0.77	0.74	0.76	0.76
H ₂ Consumption (wt%, daf)	2.3	2.6	2.8	3.2	3.7	3.6	3.8
Composition of Oil (wt%)							
Light Hydrocarbon	0.33	1.01	1.88	1.79	1.92	2.06	2.36
C ₈ -Hydrocarbon	0.47	1.16	1.95	2.29	2.73	3.16	3.65
Phenol	0.15	0.39	0.60	0.68	0.80	1.16	1.39
<i>o</i> -Cresol	0.09	0.22	0.35	0.45	0.49	0.71	0.84
<i>m</i> , <i>p</i> -Cresol	0.20	0.45	0.72	0.89	1.15	1.36	1.61
Indane	0.10	0.27	0.45	0.58	0.61	0.85	0.95
<i>n</i> -Butylbenzene	2.10	3.27	3.68	3.66	3.53	3.32	3.05
<i>trans</i> -Decalin	0.09	0.15	0.18	0.21	0.21	0.22	0.22
<i>cis</i> -Decalin	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
1-Methylindane	4.07	7.11	8.84	9.75	9.86	9.97	9.57
C ₈ -Phenols	0.31	0.55	0.81	1.06	1.28	1.65	1.93
Tetralin	72.28	57.45	43.65	33.86	29.93	23.46	20.70
Naphthalene	12.25	20.61	26.26	28.80	32.00	29.16	26.51
C ₉ -Phenols	0.11	0.20	0.28	0.39	0.44	0.55	0.65
Methyltetralins	0.39	0.60	0.74	1.01	1.02	1.17	1.37
Dimethylindanes	0.11	0.21	0.24	0.38	0.43	0.48	0.57
2-Methylnaphthalene	0.19	0.41	0.62	0.99	1.17	1.55	1.85
1-Methylnaphthalene	0.09	0.35	0.62	0.93	1.12	1.44	1.60
Dimethylnaphthalenes	0.47	0.88	1.24	1.71	1.97	2.23	2.62
Phenanthrene	0.01	0.04	0.04	0.08	0.07	0.14	0.17
C ₆ -C ₁₂ -Paraffins	0.33	0.78	1.31	1.71	2.12	2.52	3.01
C ₂₇ -C ₁₄ -Paraffins	0.73	1.31	1.60	2.62	3.44	4.24	4.94
Unknown	5.05	2.51	3.88	6.10	3.65	8.54	10.38

a) H₂O, ~C₅ Hydrocarbon, Loss

b) Fraction of aromatic carbon per average molecule

c) Atomic hydrogen to carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material

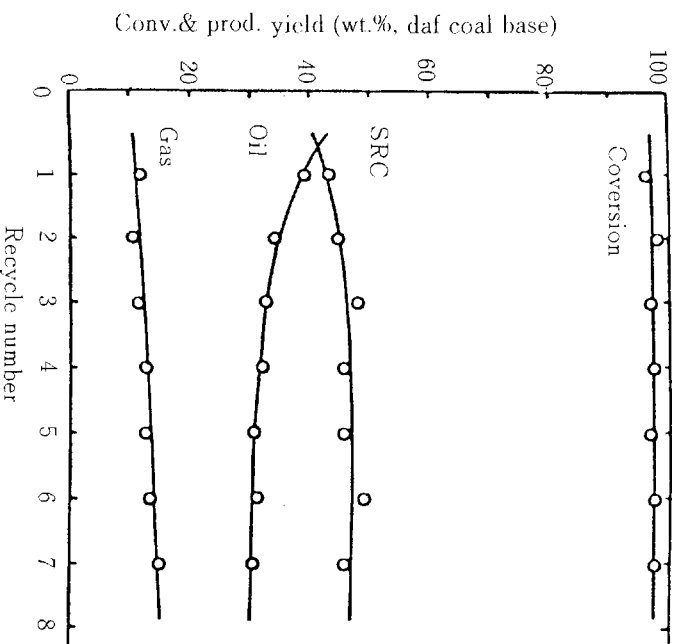


図 1-7 太平洋炭の液化生成物収率に与える溶剤循環回数の影響

(反応温度440°C, 水素初流85 kg/cm²G,

反応時間1.5hr, 循環溶剤／石炭=2.3~3.1)

表 1-6 に示すように溶剤と石炭との重量比は循環回数が進むにつれて 3.1 から 2.3 まで低下して行く。生成油の回収率は数値上では 100% を超えてはいるが、濾過法による固液分離あるいは減圧蒸留などの各実験操作の過程で生成油を多少損失したり、分析用サンプルを採取したためと考えられる。なお溶剤と石炭との重量比が 2~3 程度変化した場合の液化挙動に対する影響については、前報¹⁾でテトラリンおよび吸収油を用いて検討しており、転化率および SRC の物性値には大きな差異を与えないものと推測している。むしろ溶剤の組成変化に伴う影響の方が大きいと考えられる。反応の転化率は繰り返し実験の過程ではほとんど変化せず約 97 wt % であった。しかしその内容を各種生成物の収率で検討すると、必ずしも一定ではなく図 1-7 に示すように初期段階では SRC およびガス収率はわずかに増加し、逆に生成油収率は低下している。ただし 5 回目の実験以降では SRC および生成油収率にはほとんど変化はみられなくなった。表 1-6 に付記した SRC の構造パラメータの値によると循環実験回数が増えるに従って Ia の値は大きくなり H/C および Hau/Ca の値は小さくなっている。しかし 5 回目の実験以降では SRC の物性値はほぼ一定になった。ガス生成率はわずかながら増加し、その組成はやはり初期には多少変動するが、5 回目の実験以降ではメタン約 23%、一酸化炭素約 8%、二酸化炭素約 28%、C₂、C₃ 炭化水素ガス約 40% とほぼ一定となった。図 1-8 に生成油中のテトラリン、ナフタレンおよびテトラリンからの生成物種の濃度分布を示した。

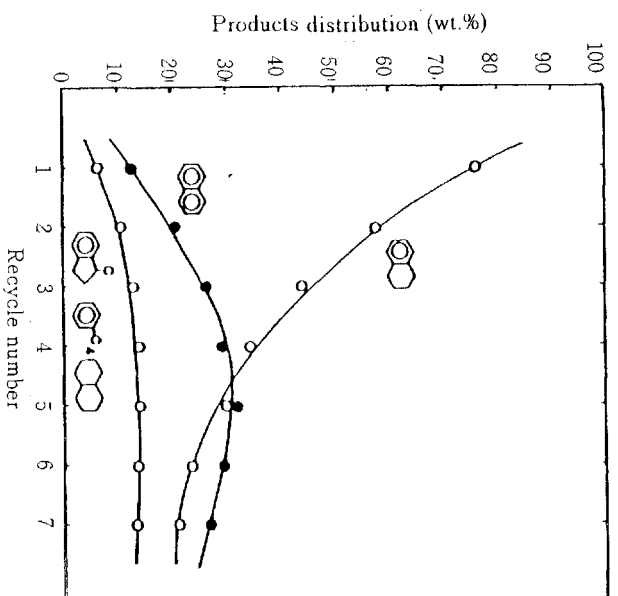


図 1-8 太平洋炭よりの留出油組成と溶剤循環回数との関係 1
(図 1-7 と同条件)

表 4 の結果から、これらの成分の反応の前後における存在量を算出するとテトラリンは循環実験回数の増加とともに減少し、特に初期段階では急激に減少した。一方ナフタレンは 5 回目の実験までは生成量が増加するが、それ以降では一定値に近づく傾向を示した。表 1-6 に示した気相水素の消費量は実験を繰返すに従って増大しており、水素供与性溶剤であるテトラリンが減少したため、反応に必要な水素源として気相水素が使われたものと考えられる。1-メチルインダン、ノヴァルベンゼンおよびデカリンの生成量は初期には増加するが 3 回目の実験以降ではほとんど一定または減少した。なおテトラリン、ナフタレン、デカリン、1-メチルインダンおよびノヴァルベンゼンをテトラリン誘導体として循環の各過程で物質収支を算出したところ、いずれの段階でも 103~120% の範囲であった。

図 1-9 に石炭から生成したと考えられる成分の生成率を示した。

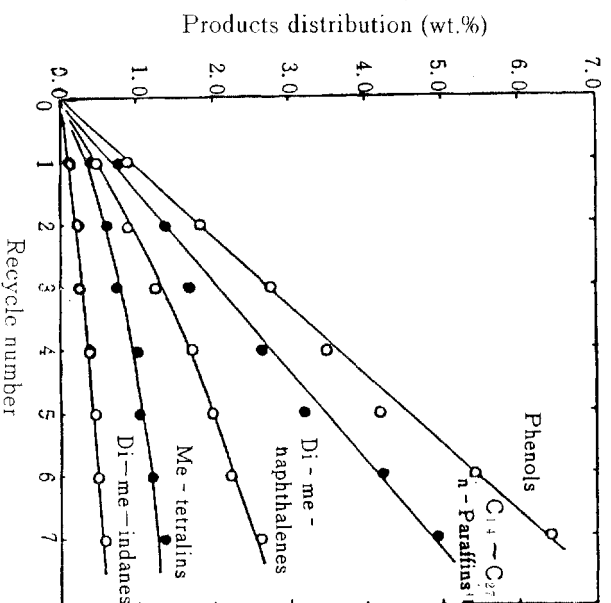


図 1-9 太平洋炭よりの留出油組成と溶剤循環回数との関係 2
(図 1-7 と同条件)

これによると溶剤循環実験を繰り返すに従って、フェノール類およびC14～C27の直鎖パラフィンの生成率は直線的に増加している。図1-9でフェノール類とした成分中には1.3.1項と同様にフェノールからC9-フェノール類までが含まれている。フェノール、クレゾール、C8-フェノール類およびC9-フェノール類の生成比率は繰り返し実験の過程でほとんど変化しておらず、従ってフェノール誘導体は本実験条件下では水酸基の脱離反応などの二次的な分解反応を受けず、循環実験回数の増加に従って生成油中に蓄積されて来ると考えられる。直鎖パラフィン類の生成量については後で炭素分布も含めて詳しく考察するが、図1-9に示すようにC14～C27の直鎖パラフィン類の生成率は循環実験回数の増加とともに直線的に増大し、フェノール類と同様生成油中に蓄積される様相を示す。

ジメチルナフタレン、メチルテトラリンおよびジメチルインダン類の生成率は循環実験回数の増加とともに大となるが、直線的には増大せず、その増加率は徐々に低下する。1-メチルおよび2-メチルナフタレンの合計の生成量はジメチルナフタレン類とほぼ同程度であった。ジメチルナフタレン類を基準としたメチルテトラリンの生成比率は初期には約0.8と高いが、しだいに低下し、5回目の実験以降では約0.52とほぼ一定になった。同様にしてジメチルインダンの生成比率を算出すると繰り返し実験の過程で約0.2とほぼ一定であった。同じ反応温度および水素初圧の条件下で反応時間を変化させた場合の表3の結果によると、ジメチルナフタレンに対するメチルテトラリンおよびジメチルインダンの生成比率は反応時間4時間の場合には各々0.88および0.24と循環実験の初期の値と類似していた。これらの成分は何回かの溶剤循環実験の過程で水素化反応、骨格異性化反応および脱アルキル基反応などの二次的な反応を起こし、さらに石炭液化反応の為に水素供与体として働くことも考えられる。これらの化合物の生成率は循環実験回数の増加によって大きくはなるが直線的には増加しないことから、各化合物とも何らかの二次的な反応を受けているものと考えられる。しかし本実験の結果から二次的な反応の内容を詳しく検討することは出来なかった。なおジメチルナフタレン、メチルテトラリンおよびジメチルインダン類の生成率は7回目の繰り返し実験を行ってもまだ増加傾向を示しており、いわゆる平衡状態には達していないと考えられる。平衡組成を推測するには、もちろん実験的には循環実験を繰り返すことになるが、一方、熱力学的数値を使用して熱力学的平衡組成を理論的に推算⁶⁾、⁷⁾することも重要であり、今後の検討が必要である。

その他、循環実験回数の増加とともに生成油中には微量ではあるが多種多様の化合物が認められた。7回目の実験を行った後の生成油について酸-塩基抽出によって酸性成分、塩基性成分および中性成分に分離し、各々ガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフィー質量分析計による同定、定量を行った。その結果、酸性成分のほとんどはフェノール、クレゾール、キシレノール類およびプロピルフェノール類であり、その他には微量のアルデヒド類が検出された。同様に塩基性成分中には生成油基準で各々約0.03 wt %以下のアルキルピリジン類、イソキノリン、水素化キノリン類およびアルキルキノリン類などが認められた。中性成分の組成はフェノール類を除いてほとんど酸-塩基抽出前の生成油の組成と同じであるが、表1-6に生成率を示したフェナンスレンの他に微量成分としてはアルキル基の置換したビフェニル、フルオレン、フェナンスレンおよびアントラセン類などが検出された。

図1-10に繰り返し実験回数の増加に伴う、直鎖パラフィン類の各炭素数に相当する濃度変化を示した。

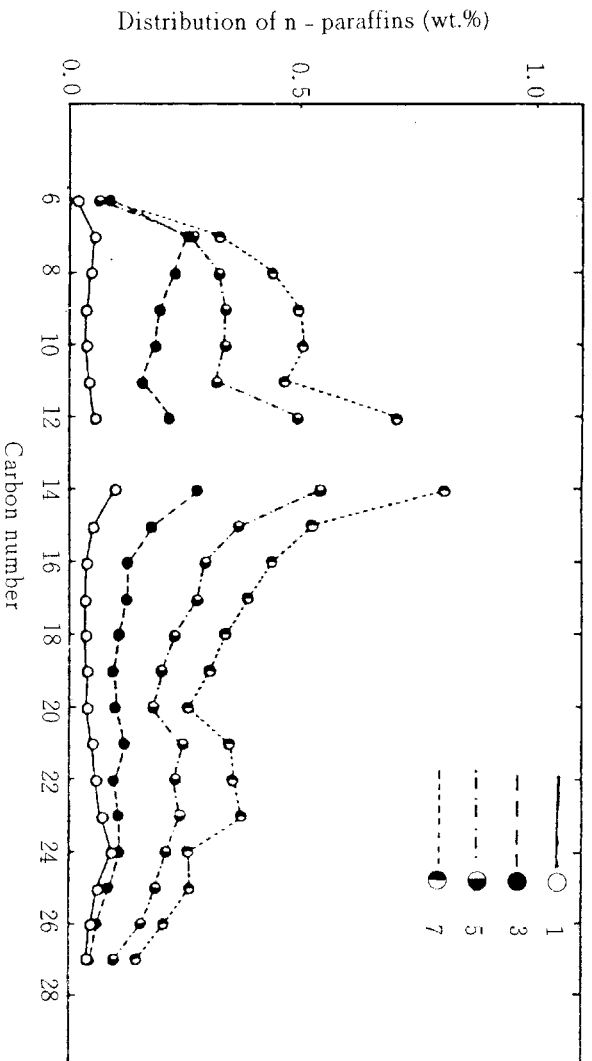


図1-10 留出油中のn-パラフィン分布に与える溶剤循環回数の効果

ただし、n-トリデカン（C13-直鎖パラフィン）については1.3.1項で述べたようにガスクロマトグラフ上で1-メチルナフタレンと重なり区別出来なかったため除外してある。循環回数が増加するにつれて全直鎖パラフィン類の濃度が高くなり、生成油中に蓄積されてくる様子がうかがえる。また繰り返し実験の回数が進むにつれて炭素数7～15程度の直鎖パラフィンの濃度が炭素数16以上のものよりも相対的に大きくなっており、繰り返し実験の過程で炭素数の大きな直鎖パラフィン類の若干の分解反応が生起しているものと考えられる。早川ら²⁾は豪洲産重圧青炭を4L/hr連続石炭液化装置を用い450℃、水素圧150kg/cm²Gおよび鉄系ダスト触媒の存在下で液化反応を行い、得られた生成油中の直鎖パラフィンの炭素数分布について検討している。それによるとパラフィンを含まない出発溶剤を用いた場合のワンス反応からの回収溶剤中には、炭素数22～29程度の直鎖パラフィンが多い。しかし循環運転を繰り返した場合には直鎖パラフィンの分布は炭素数15前後と22～26の範囲に2つの山を持ち、循環過程に直鎖パラフィンの分解反応が炭素鎖のほぼ中央で起っているものと推測している。図1-6および図1-10に示すように本研究の結果でも類似の傾向が観測された。

1.3.3 三池炭および Yallourn 炭の液化反応

反応温度440℃，水素初圧85kg/cm²G，反応時間30分およびテトラリン対石炭の重量比を2～5に変化させた場合の転化率ならびに SRC，生成油およびガス収率の結果を図1-11に示した。

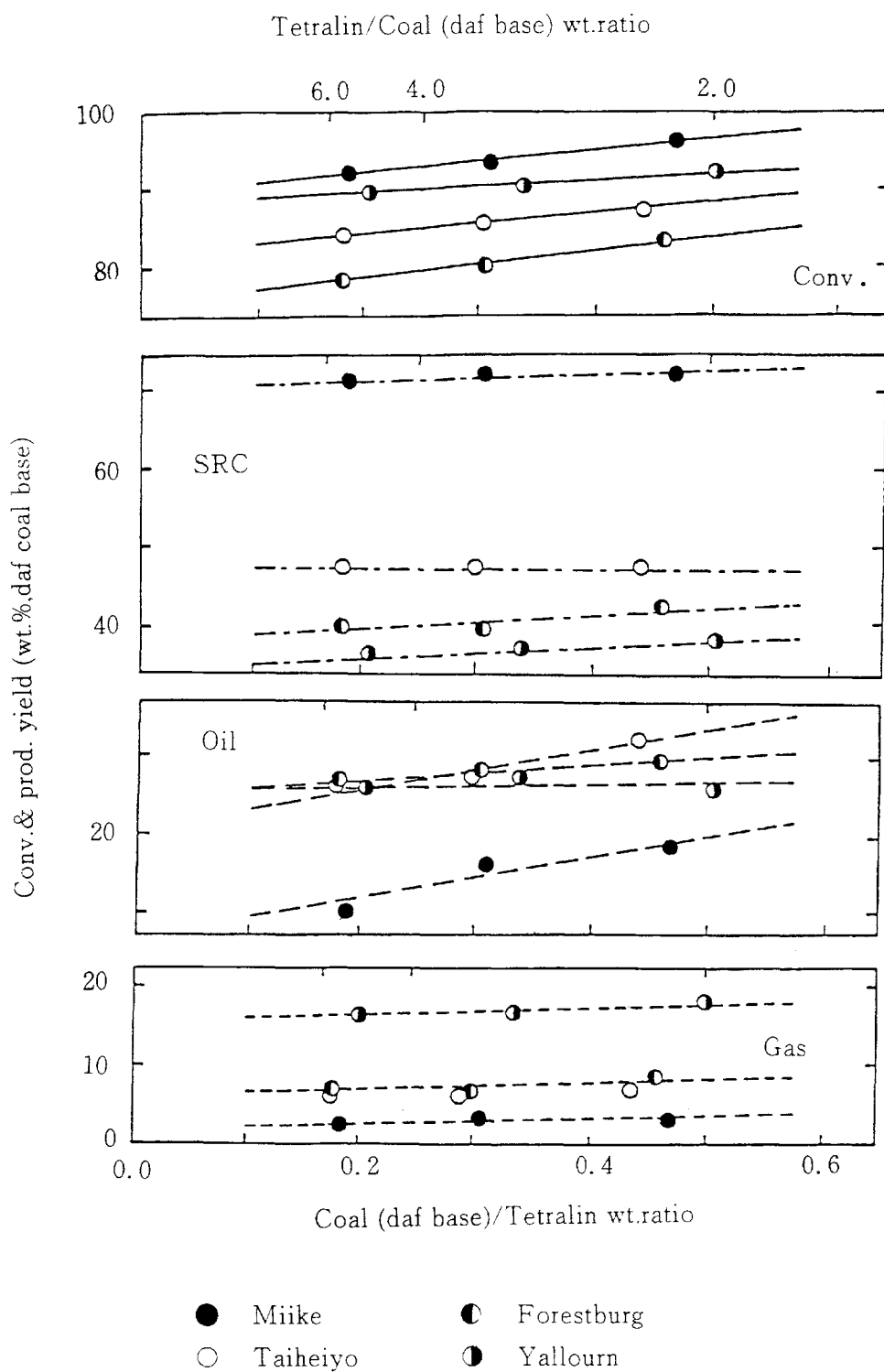


図1-11 各種石炭よりの液化生成物収率と溶剤比との関係

(反応温度440℃，水素初圧85kg/cm²G)

比較のため、前年度までに報告した亜歴青炭である太平洋炭および Forestburg 炭の結果もそれぞれ付記した。図 1-11 によると本実験条件下では三池炭の転化率が最も高く 92~96 wt %, daf に達し、また Yallourn 炭の転化率も 8~92 wt %, daf と太平洋炭および Forestburg 炭の転化率よりも高かった。しかしその内容を各種生成物収率で見ると、三池炭の場合、SRC 収率は他の石炭と比較して非常に高く、一方、ガスおよび生成油収率は最低であった。従って三池炭は本実験条件下では、容易に溶剤可溶化されるが、その生成物はほとんど重質な成分であり、生成油およびガスの生成は少ないと考えられる。これに対して Yallourn 炭では SRC および生成油収率は太平洋炭および Forestburg 炭の場合よりも若干低い程度で、ガス収率が他の石炭よりも数倍多かった。表 1-7 にはテトラリン対石炭重量比の場合の、各種石炭で得られた転化率、各種収率、水素消費率および生成ガス組成を示した。

表 1-7 各種石炭の液化結果 (赤泥触媒, 反応温度 440℃, 水素初圧 85kg/cm²G, 反応時間 30 分, テトラリン/石炭 = 2)

Coal	Miike	Yallourn	Taiheiyō	Forestburg
Conversion (wt%, daf)	95.8	92.0	87.2	83.4
Product yield (wt%, daf)				
Gas	3.2	18.2	8.3	8.3
Oil	18.7	26.3	32.4	29.9
SRC	72.4	38.1	47.2	42.1
Others *	1.5	9.4	0.7	3.1
H ₂ consumption (wt%, daf)	1.5	1.6	1.9	2.6
Gas composition (wt%)				
CO ₂	8.4	69.6	43.1	46.0
CO	6.6	8.0	12.9	11.0
CH ₄	44.9	10.5	19.6	16.7
C ₂ , C ₃ - H.C.	32.9	11.1	20.2	23.6
fa of SRC	0.67	0.71	0.63	0.66
H/C of SRC	0.96	0.92	1.04	0.99

* H₂, O, C₅ - Hydrocarbon, Loss

生成ガス組成は生成物の収率分布と同様、石炭によって対称的な分布を示しており、三池炭ではメタン、エタンなどの炭化水素系ガスが主体であるのに対し、Yallourn 炭では二酸化炭素が多量生成している。亜歴青炭の反応で生成するガス組成は互いに類似しており、他の石炭に比べると一酸化炭素が多く、二酸化炭素及び炭化水素ガスの生成量は三池炭と Yallourn 炭の中間の値を示している。水素消費率は亜

歴青炭に比べて、三池炭および Yallourn 炭では低く、しかも生成物の収率分布が極端に異なるにもかかわらず水素消費率は同程度の値を示している。なお図 1-11 の転化率および各種収率の値は石炭対テトラリン重量比を変えてもほとんど変化しないが、三池炭の反応で得られた生成油収率については試料中の石炭濃度の上昇とともに増加している。この結果は液化反応で生成した C₅ 炭化水素などが濾過または蒸留操作中に散逸し、石炭濃度の低い場合の実験では、特に、大きな実験誤差とし現われたものと考えられる。実際に、三池炭の場合、水および軽質炭化水素の収率あるいは損失量とした部分の計算値はテトラリン対石炭重量比 2 または 3 の実験では約 1.5 wt %, daf であるのに対して、5 の場合には約 9 wt %, daf と大きく推算されている。

表 1-8 にテトラリン対石炭重量比 2 の場合の実験で得られた各種石炭の生成油組成を示した。

表 1-8 各種石炭より得られた留出油の組成 (表 1-7 と同条件)

coals	Miike	Yallourn	Taiheiyo	Forestburg
Component				
Light hydrocarbon	0.30	0.47	0.45	0.56
C ₈ -Hydrocarbons	0.18	0.44	0.46	0.43
Phenol	0.07	0.32	0.17	0.23
o-Cresol	0.07	0.11	0.11	0.11
m,p-Cresol	0.11	0.43	0.23	0.32
Indane	0.06	0.09	0.08	0.09
n-Butylbenzene	1.23	0.79	1.01	1.00
trans-Decalin	0.12	0.07	0.08	0.08
cis-Decalin	0.08	0.06	0.09	0.09
1-Methylindane	2.12	1.74	1.93	1.89
Xylenols	0.21	0.45	0.33	0.41
Tetralin	83.35	63.06	77.40	75.37
Naphthalene	8.85	26.81	13.60	15.49
Propylphenols	0.24	0.44	0.27	0.24
Methyltetralins	0.35	0.47	0.39	0.43
Dimethylindanes	0.16	0.19	0.14	0.16
2-Methylnaphthalene	0.17	0.40	0.21	0.29
1-Methylnaphthalene	0.27	0.49	0.17	0.20
Dimethylnaphthalenes	0.32	0.96	0.39	0.31
Phenanthrene	0.01		0.05	
C ₁₀ -C ₂₇ -Paraffins	0.56	0.40	0.89	0.59
Unknown	1.17	1.81	1.55	1.71

生成油中のテトラリン濃度は Yallourn 炭が最も低く、従ってテトラリンの消費率は Yallourn 炭が最も高く、次いで Forestburg 炭、太平洋炭、三池炭の順であった。ナフタレンの生成率も同じ傾向を示し、テトラリン消費率に対するナフタレンの生成率は、三池炭で約58 wt %，太平洋炭，Forestburg 炭で65—67 wt %および Yallourn 炭で約76 wt %とだいに増加した。図1—12にテトラリン溶剂量に対する生成油の生成率を横軸として，4種の石炭の液化反応で得られた生成油中のテトラリンおよびナフタレン濃度の変化を示した。

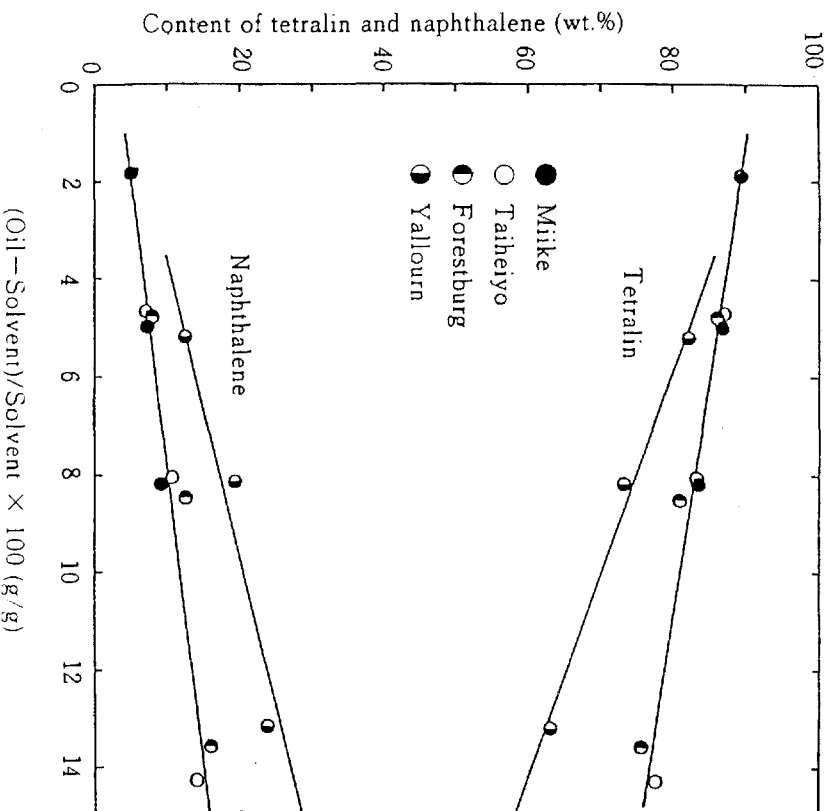


図1—12 留出油中のテトラリンとナフタレン含量

横軸の値は溶剤対石炭重量比が大きい場合には小さくなり，また生成油収率の高い石炭では大きな値となり，石炭からの生成油の収率と使用テトラリン量との関係を示す一般的な指標になるものと考えられる。図1—12によると三池炭および亜歴青炭についての結果は同一の直線で相関関係が表わされるのに対し，Yallourn 炭の結果は異なった直線関係を与えた。このことは，ある一定量の生成油を石炭から生成するのに必要なテトラリン量は，三池炭および亜歴青炭ではほぼ同程度あるのに対して，Yallourn 炭では，より多量のテトラリンが必要であることを示している。

表1—8に示した生成油組成および表1—7の生成油収率に基づいて，前報で述べたようにテトラリン，ナフタレン，1—メチルインダン，n—ブチルベンゼン，cis-およびtrans-デカリンを，テトラリンに関連成分として，これらの化合物の反応前後における物質収支を推算した。その結果，いずれの石炭の場合もテトラリン関連成分の存在量は反応後には増加しており，その増加率は原料炭基準で，三池

炭, 8.2 wt %, Yallourn 炭では 9.4 wt % となった。このことはテトラリン, ナフタレンなどが石炭から生成し, その生成率は Yallourn 炭の場合の方が三池炭よりも大きいことを示している。太平洋炭および Forestburg 炭についてはすでに報告したが, 石炭からのテトラリン関連化合物の生成率は三池炭および Yallourn 炭よりも大きく, 各々 17.1 wt. % および 14.6 wt. % と推算されている。

表 1-8 に示した各種石炭からの生成油成分のうち, 石炭種の違いによる組成変化の比較的大きなフェノール類, メチルナフタレン類および直鎖パラフィンを対象とし, 炭種による影響を検討した。図 1-13 は各々の石炭の酸素含有量を横軸にとって, フェノール類の生成率を原料石炭基準で示した。

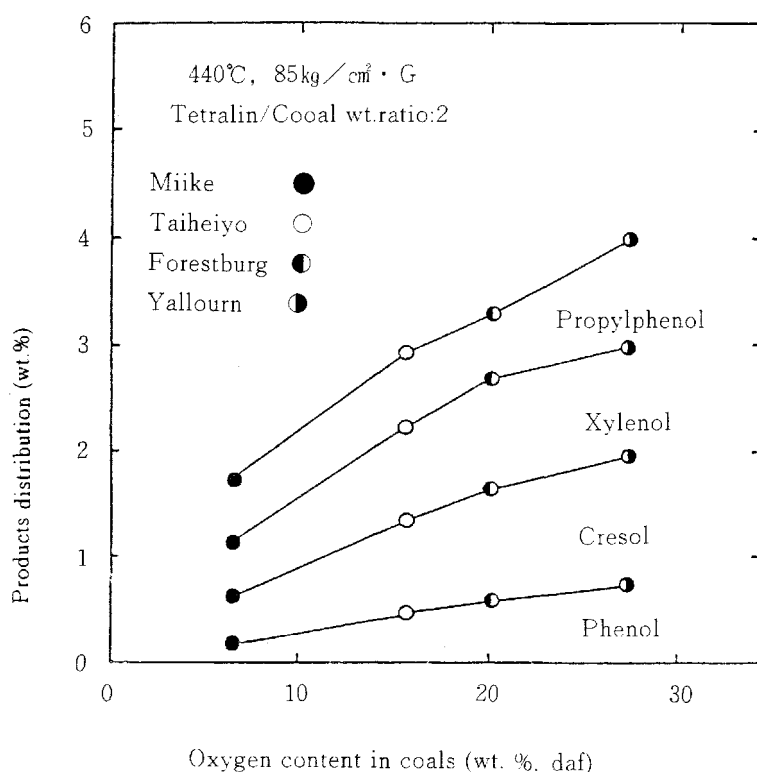


図 1-13 留出油中のフェノール誘導体分布と原炭の酸素含量との関係

図 1-13 中の生成率はフェノールからクレゾール, C 8 - フェノール, C 9 - フェノールへと各々の生成率を加算して表示してあり, 総生成率は C 9 - フェノールを加算したあとの値である。図 1-13 によるとフェノール類の総生成率は Yallourn 炭が約 4 wt. % (daf coal) と最も高く, 原炭中の酸素含有量の減少とともに低下して, 三池炭では約 1.8 wt. % (daf coal) となった。なお表 1-1 によれば原炭中の炭素含有量は Yallourn 炭 < Forestburg 炭 < 太平洋炭 < 三池炭の順で多く, 酸素含有量と逆の傾向を示している。Sturn ら⁸⁾ は種々の品位の米国炭を対象として, 反応温度 400°C, 水素圧 172~197kg/cm², Co-Mo および Ni-Mo 系触媒による一次液化反応を行い, さらに 375~400°C, 水素圧 172~186kg/cm², Ni-Mo 系触媒存在下における二次水素化反応を行って, 二次生成油中の酸素含有量の多い場合ほど多環芳香族酸の存在量が多くなるような相関関係が認められたと報告している。しか

し原炭の酸素含有量などとの関係については触れていない。本実験の結果によれば、原炭中の酸素含有量が多く、炭素含有量の少ない石炭ほどフェノール類の生成率が高かった。

フェノールの生成率を1とした場合のクレゾール、C 8 - フェノールおよびC 9 - フェノールの相対生成率は、三池炭では2.6, 3.1および3.5, Yallourn 炭では1.7, 1.4および1.4となり、三池炭では高級フェノールほど生成率が高く、一方 Yallourn 炭ではクレゾールが最も多く生成している。なお亜歴青炭に関するフェノール類の同様の分布は、三池炭および Yallourn 炭の中間に位置している

次にメチル基の置換したナフタレンの生成率については、各々の石炭の炭素含有量を横軸にとって上記と同様の手法に従って、生成率の相違を検討した。図1-14によるとメチルナフタレン類の総生成率は Yallourn 炭の場合が最も高く、三池炭の結果は亜歴青炭よりも若干低い程度であった。

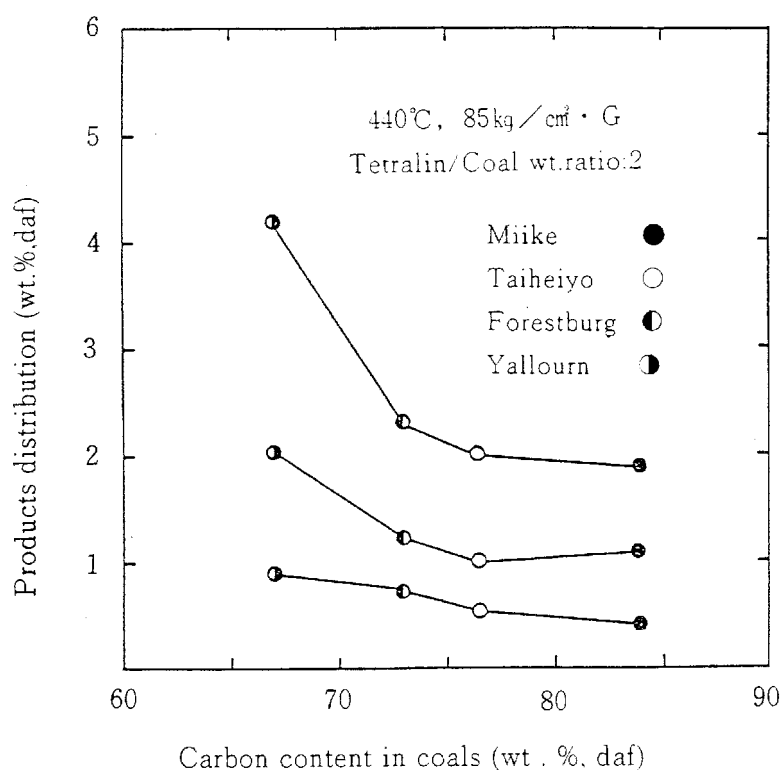


図1-14 留出油中のメチルーおよびジメチルーナフタレンの分布と
原炭の炭素含量との関係

三木ら⁹⁾は亜歴青炭および褐炭の無触媒反応を450℃、水素圧200kg/cm² · Gならびに反応時間1時間の条件下で行い、液状生成物のガスクロマトグラフ分析結果を報告している。それによると二環縮合芳香族化合物の生成率は褐炭の場合の方が多く、本実験の結果と類似の傾向を示している。図1-15に各種石炭の液化反応で得られた直鎖パラフィン生成物について、原料炭基準で計算した生成率の炭素数分布を示した。

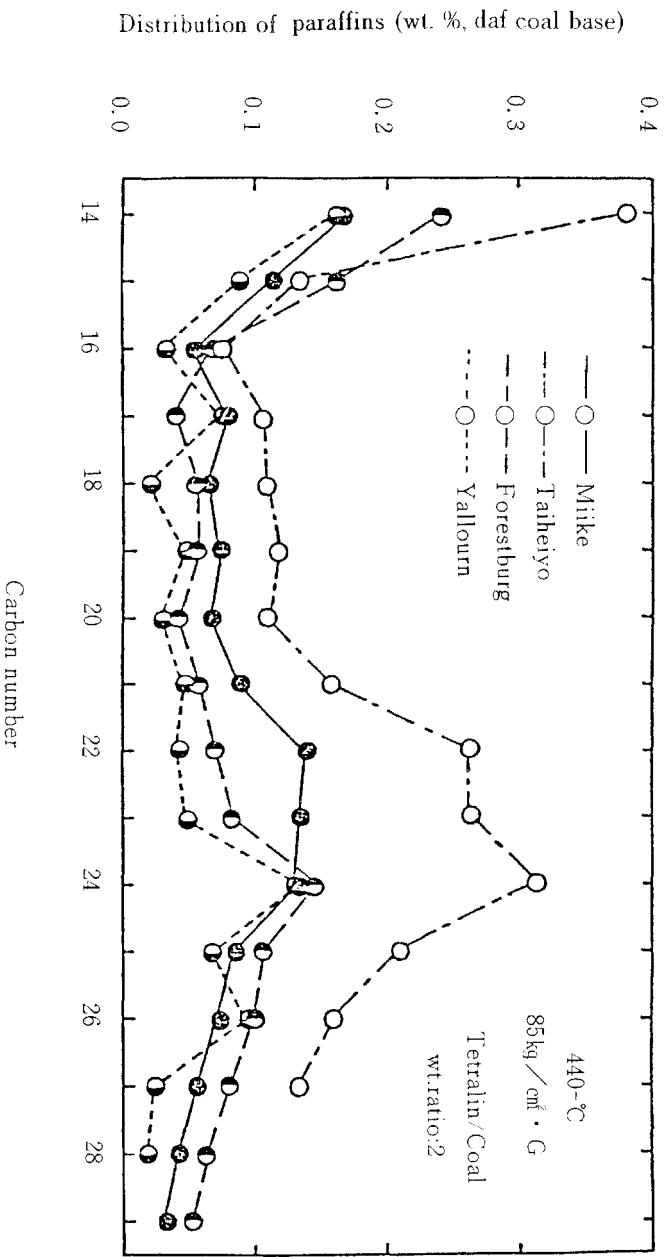


図 1-15 各種石炭より得られた留出油中の n -パラフィン分布

三池炭および Yallourn 炭からの C14～C27-直鎖パラフィンの生成率は表 1-8 にも示したように、太平洋炭の場合よりも低いが、炭素数分布は C20～C28-直鎖パラフィンが多いなど、いずれの石炭種でもあまり変化は認められなかった。前述の三木ら⁹⁾ による無触媒反応の場合にも同様の結果が報告されている。

1. 3. 4 Yallourn 炭の液化反応に及ぼす反応時間と溶剤循環実験操作の影響

実用規模の石炭液化プロセスを考えた場合、褐炭は重圧青炭と共に有力な液化対象炭になるものと考えられるので、特に Yallourn 炭を対象とし、転化率、各種生成物収率およびテトラリンなど生成油中の成分組成に及ぼす反応時間の影響などについて研究を行った。さらにテトラリンを出発溶剤として溶剤循環実験を繰り返し同様の検討を試みた。テトラリン対 Yallourn 炭重量比を 3 とし、その他は 1. 3. 3 と同じ反応条件下で反応時間を 0. 5～2 時間まで変化させた場合の転化率、各種生成物収率などの結果を表 1-9 に示した。

表 1-9 ヤルーン炭の液化結果 (赤泥硫黄触媒, 反応温度440℃,
水素初圧85kg/cm²G)

Solvent	Tetralin			Washing oil	
Solvent/coal wt.ratio	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0
Reaction time (hr)	0.5	1	2	0.5	0.5
Conversion (wt.%, daf)	89.9	98.8	100.0	94.9	100.0
Products (wt.%, daf)					
Gas	16.6	18.7	22.3	17.8	18.4
Oil	27.8	30.7	37.1	(-0.7)	(-6.8)
SRC	36.8	39.6	34.1	67.2	69.8
Others *	8.7	9.8	6.5	9.9	11.8
H ₂ consumption (wt.%, daf)	1.7	2.1	2.7	2.7	3.6
Tetralin in the oil product (wt%)	73.7	70.3	66.6	—	—
Naphthalene in the oil product (wt%)	18.7	19.1	19.1	—	—

* H₂O, C, Hydrocarbon, Loss

転化率は反応時間1時間ではほとんど100 wt. %に達し、反応の経過に伴ってガスおよび生成油収率が増加し、一方 SRC 収率は低下する傾向を示した。表1-9に示したように、生成油中のテトラリン濃度は反応時間30分ですでに非常に低下しているが、それ以上長い反応時間の相違によってあまり変化しない。従って Yallourn 炭では液化過程の初期に非常に速く反応する部分があり、そのために必要な多量の水素は、大部分が溶剤テトラリン中の水でまかなわれ、気相水素はあまり関与しないとの特質を持っていると考えられる。表1-9に付記したようにテトラリンの代わりに吸収油を使用した場合の実験結果によると、気相水素の消費率はテトラリンの場合よりも大きく、また転化率も高いが、見かけ上の生成油収率はゼロまたは負の値となり、SRC 収率が非常に高くなっている。このことはテトラリンの様な水素供与性成分の比較的少ない吸収油の場合には、Yallourn 炭の初期反応のために水素を引き抜かれた溶剤成分が気相水素によって安定化または再生することが出来ず、SRC 成分中に取り込まれたものと考えられる。図1-16に主な生成油成分の反応時間による組成変化を石炭基準で示した。

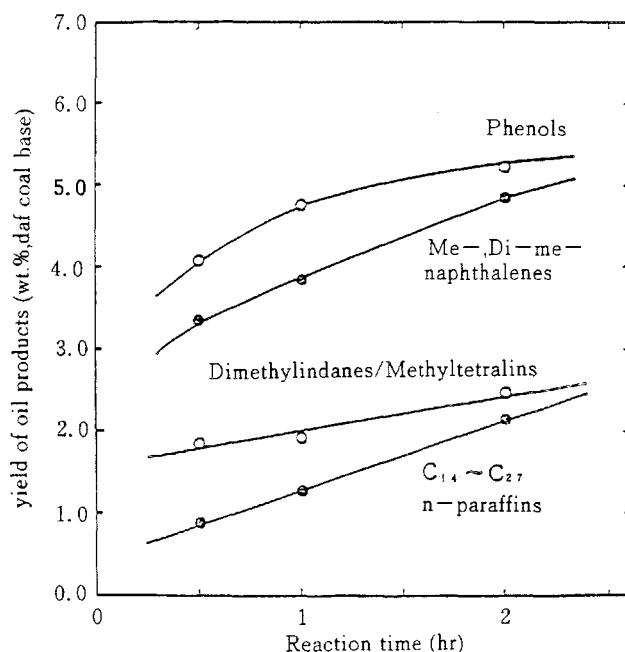


図1-16 ヤルーン炭より得られた留出油中の各成分分布と反応時間との関係 (反応温度440℃, 水素初圧85kg/cm²G, テトラリン/石炭=3)

フェノール類中のフェノール, クレゾール, C8-フェノールおよびC9-フェノールの生成率は2時間の反応でフェノールが若干減少する以外大きな変化はなく, その他メチルおよびジメチルナフタレン類, ジメチルインダンおよびメチルテトラリン類ならびにC14~C27-直鎖パラフィン類もほぼ直線的に増加している。表1-10にこれまでの実験と同様440℃, 水素初圧85kg/cm², 赤泥-硫黄触媒存在下においてテトラリンを出発溶剤として溶剤循環実験を3回繰り返した場合の結果を示した。

表1-10 ヤルーン炭の液化反応における溶剤循環回数の影響 (表1-7と同条件)

Recycle number	1	2	3
Solvent/coal wt.ratio	3.0	3.0	3.0
Reaction time (hr)	1.5	1.5	1.5
Conversion (wt.%, daf)	100.0	100.0	100.0
Products (wt.%, daf)			
Gas	19.1	20.8	20.7
Oil	29.0	24.1	12.6
SRC	37.2	37.9	47.7
Others *	14.7	17.2	19.0
H ₂ consumption (wt.%, daf)	2.3	2.7	3.2
Tetralin in the oil product (wt%)	67.2	45.1	29.4
Naphthalene in the oil product (wt%)	19.4	32.7	41.9

* H₂ O, C₁-Hydrocarbon, Loss

反応の転化率はほぼ100 wt. %に達しているものの循環回数が増加するに従って生成油収率は急激に減少し、一方 SRC 収率は3回目の実験で急増した。循環回数の増加とともに気相水素の消費量も若干大きくなるが生成油中のテトラリン濃度はさらに急激に減少した。従って本実験条件下では、Yallourn 炭から液状生成物を得るような反応過程では溶剤成分分子内の水素が必要とされ、特に水素供与性の高いテトラリンの寄与は大きく、テトラリン濃度が非常に低下した3回目の循環実験では、前述の吸収油の場合と同様、液化反応のために水素を引き抜かれた溶剤成分の一部が SRC 成分などに取り込まれているため生成油収率が低下したものと考えられる。図1-17に主な生成油中の成分の組成変化を示した。

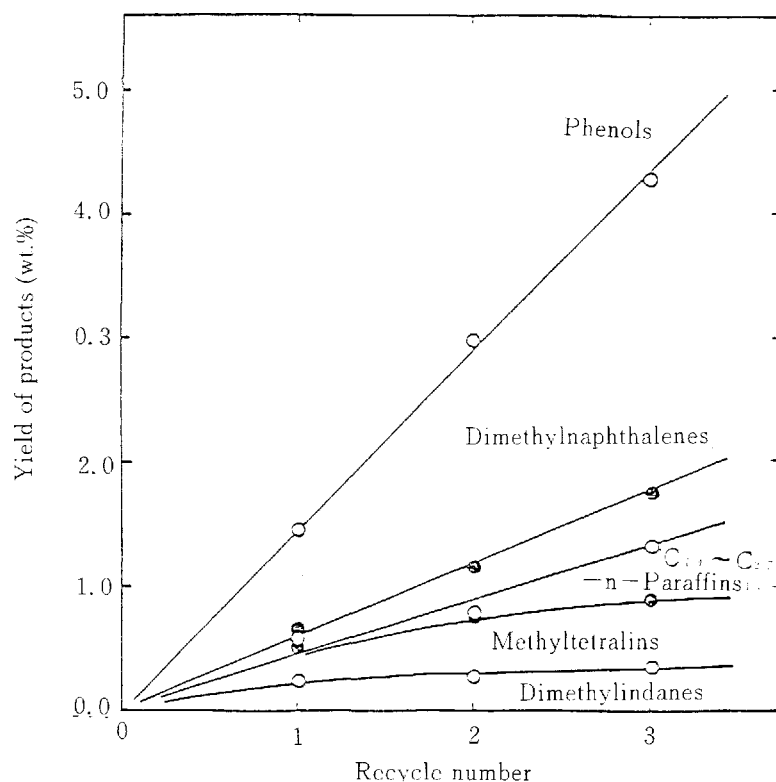


図1-17 ヤルーン炭より得られた留出油中の各成分分布と溶剤循環回数との関係 (反応温度440℃, 水素初圧85kg/cm²G, テトラリン/石炭=3)

いずれの化合物種も増加傾向を示し、すでに報告した太平洋炭の場合と同様、フェノール類は循環回数の増加とともに生成油中に蓄積される傾向を示した。

1. 3. 5 文 献

- 1) Sato, Y., Imuta, K., Yamakawa, T., J. Japan Petrol. Inst., **27**, (5) 413 (1984)
- 2) Hayakawa, K., Kurachi, K., Chikada, T., 20th. Ann. Meeting of Coal Science, Japan, Oct. (1983)
- 3) Young, L.S., Li, N.C., Hardy, D., Fuel, **62**, 718 (1983)
- 4) Collin, P.J., Gilbert, T.D., Philip, R.P., Wilson, M.A., Fuel, **62**, 450 (1983)
- 5) Miki, Y., Sugimoto, Y., Yamadaya, S., Ohba, M., TaKami, Y., 12th Meeting of Petrol. Inst. 50 (1982)

- 6) Benson, S.W., "Thermochemical Kinetics", (1976), John Wiley and Sons, New York.
- 7) Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O'Neal, H.E., Rodgers, A. S., Shaw, R., Walsh, R., Chem.Rev., **69**, 279 (1969)
- 8) Sturm, Jr., G.P., Thomson, J.S., Woodward, P.W. and Vogh, J.W., DOE/BETC/RI-80/1, 42 (1980)
- 9) MiKi, Y., and Sugimoto, Y., J.Fuel Society of Japan, **63**, (1) 28 (1984)

1.4 連続式装置による結果および考察

1.4.1 物質収支およびガス分析結果

表1-11には実験結果の基礎となる物質収支を示した。

表1-11 物質収支と生成ガス組成

Run number	25-1	25-4	25-7	24-1	24-4	24-8	24-13	24-16	25-10	25-14
Temperature (°C)	350	350	350	375	375	375	400	400	425	425
τ (min)	47.0	20.2	10.5	15.8	9.0	4.0	10.2	4.8	5.9	1.9
Mass balance										
Input (g/h)										
Hydrogen	187	189	202	190	198	193	192	179	186	185
Washing oil *	36	34	30	31	37	30	38	32	34	34
Slurry	1150	2360	3940	2610	4160	8420	4110	7960	3950	7530
Total	1373	2583	4172	2831	4395	8643	4340	8171	4170	7749
Output (g/h)										
Hydrogen	184	186	191	185	189	171	184	173	177	170
Gas product	6	12	18	16	22	35	40	54	48	62
Slurry	1182	2363	3908	2622	4160	8190	4000	7730	3930	7371
Total	1372	2561	4117	2823	4371	8396	4224	7957	4155	7603
Output/Input	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	0.97	0.97	0.97	1.00	0.98
Component of gaseous products										
Component	distribution(% total gas base)									
CO	9.3	8.7	9.0	9.8	9.3	9.8	11.0	8.7	11.3	11.4
CH ₄	4.8	3.6	3.2	5.3	4.0	3.7	8.3	10.8	11.6	7.7
C ₂ H ₆	2.6	1.5	1.1	2.7	1.6	1.3	4.9	5.6	7.6	4.1
CO ₂	79.8	84.4	85.2	79.0	83.0	83.7	69.4	77.5	60.7	71.6
C ₃ H ₈	3.4	1.9	1.5	3.2	2.0	1.6	4.9	2.7	6.7	4.0
C ₃ H ₆	—	—	—	—	—	—	1.5	0.9	2.1	1.2
Gas total/daf coal (%)	1.9	1.7	1.5	2.1	1.8	1.4	3.4	2.3	4.2	2.8
CO ₂ /daf coal (%)	1.5	1.4	1.3	1.7	1.5	1.2	2.3	1.8	2.5	2.0
CO/daf coal (%)	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.4	0.2	0.5	0.3
Hydrocarbon/daf coal (%)	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.7	0.3	1.2	0.5
H ₂ consumption/daf (%)	0.9	0.4	1.0	0.7	0.8	0.9	0.7	0.3	0.8	0.7

* in to gas-liquid separator

いずれの条件下でも、流入量に対する留出量の比は97%以上となっており、物質収支はとれているといえる。

また表1-11には生成ガスの組成を示し、図1-18に流入石炭基準 (daf coal base) の生成ガス量 (C_{gas}) および二酸化炭素生成量 (C_{co₂}) を示した。

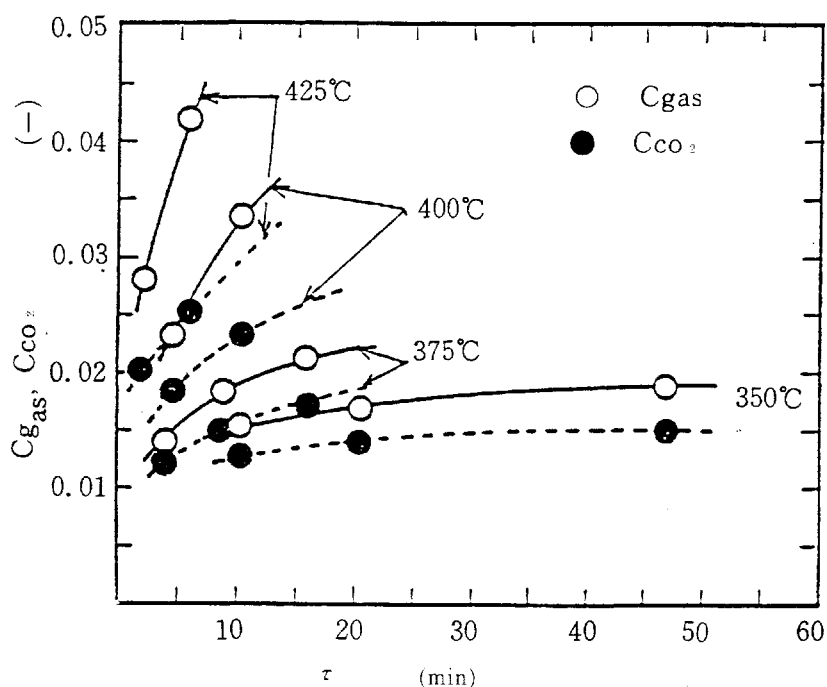


図 1-18 ガス発生速度

350°Cでは、生成ガス量の反応時間に対する依存性は少なく、生成ガスの大部分は二酸化炭素であるが、反応温度が上昇するに従い、生成ガス量の滞留時間依存性が増大し、主にメタンが増加する。オートクレーブ実験では、420°C以上で生成ガスの大部分はメタンとなることを前報¹⁾で示したが、初期反応での生成ガスの主体は二酸化炭素であると考えられる。

さらに、表 1-11には流入石炭基準 (daf coal base) の水素消費率も示した。反応時間反応と温度に対する依存度は明確ではないが 1 wt % 以下と考えられる。

1.4.2 反応スラリーの分析結果

表 1-12に反応スラリーの分析結果を示し、図 1-19には反応条件と Cpi の関係を示した。

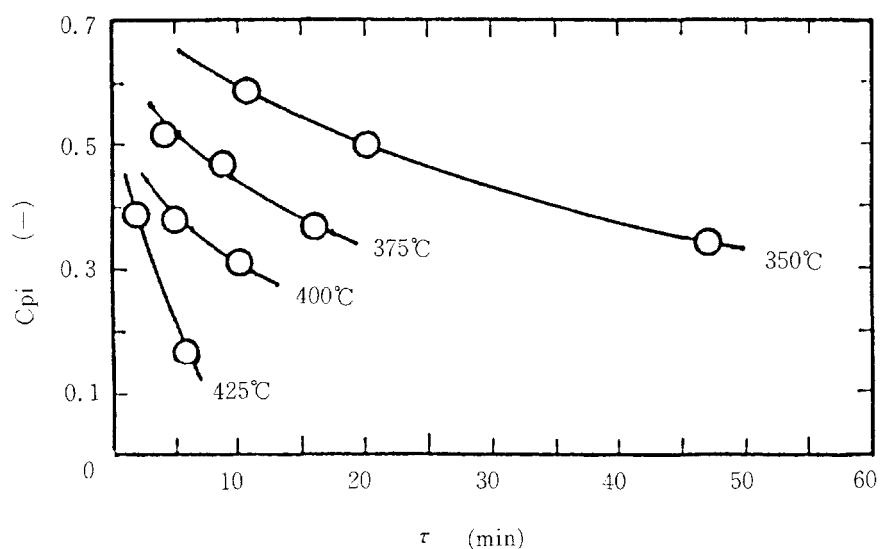


図 1-19 ピリジン不溶分濃度と反応時間との関係

図1-19より、ピリジン不溶分の減少速度は速く、短時間でピリジン可溶となることが示される。特に、350℃で0分への外挿値が1.0にならないことから、反応温度の低い入口部分でのピリジン可溶分への転化速度が速いことが推察される。

また、Cpiを液化進行度の指標と考え、Cpiに対するCbi, Chi, Cwoi, Cvrの関係を図1-20に示した。

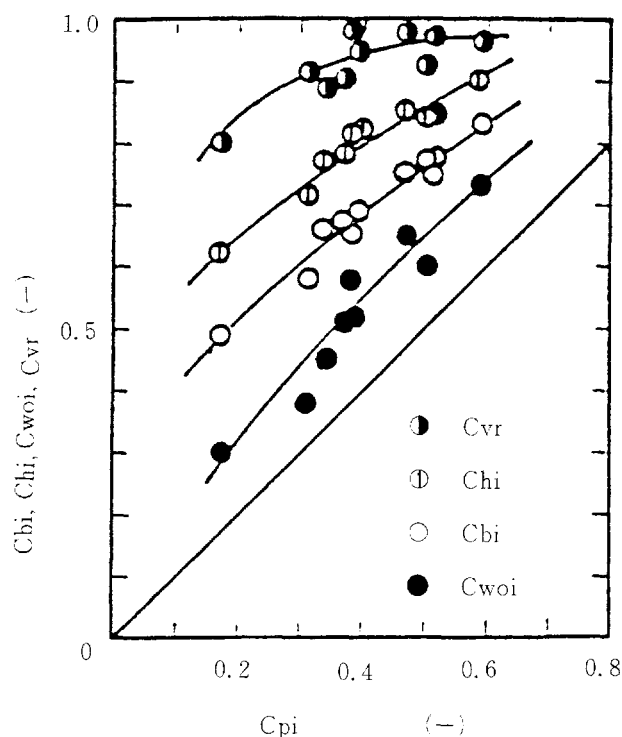


図1-20 ピリジン不溶分濃度に対するベンゼン不溶分，ヘキサン不溶分，
吸収油不溶分およびSRCの各濃度との関係

図からはCbi, Chi, CwoiはCpiと同様の変化を示し、ピリジン不溶分の減少とともに、ベンゼン、ヘキサン、吸収油不溶分もほぼ同様の割合で減少するが、CvrだけはCpiと異なる変化を示し、ピリジン不溶分が0.3以下になるまで液化が進行しなければ、減圧蒸留での回収溶剤留分に転化する量は少ないことがわかる。

表1-12には、減圧蒸留残渣と生成ガス量を加えた量を石炭回収率（Coal Balance）として示したが、425℃でスラリー流速が遅いRun 25-10を除いては、石炭回収率は95 wt %以上となっており、これも、本実験領域では、石炭が留出油留分に転化する反応が遅いことを示している。図1-21には回収溶剤留分の初留点（IBP）、留出終了点（EP）および、回収溶剤留分の沸点分布を示した。

表 1-12 反応後スラリーの分析結果

Run number	25-1	25-4	25-7	24-1	24-4	24-8	24-13	24-16	25-10	25-14
Temperature (°C)	350	350	350	375	375	375	400	400	425	425
τ (min)	47.0	20.0	10.5	15.8	9.0	4.0	10.2	4.8	5.9	1.9
Concentration of insoluble matter										
Slurry out/in (-)	1.03	1.00	0.99	1.01	1.01	0.97	0.97	0.97	0.94	0.98
Cpi (daf base)	0.34	0.50	0.59	0.37	0.47	0.51	0.31	0.38	0.17	0.39
Cbi (daf base)	0.66	0.77	0.83	0.68	0.75	0.74	0.58	0.65	0.49	0.69
Chi (daf base)	0.77	0.84	0.90	0.78	0.85	0.84	0.71	0.81	0.62	0.82
Cwoi (daf base)	0.45	0.60	0.73	0.51	0.65	0.78	0.38	0.58	0.30	0.52
Cvr (daf base)	0.89	0.92	0.96	0.90	0.98	0.97	0.91	0.98	0.80	0.95
Distribution of distilled oil										
D-oil/slurry out (%)	68.4	66.1	64.8	67.1	65.0	64.2	65.3	63.7	67.4	64.8
I.B.P. (°C)	222	221	224	223	217	221	215	218	213	218
-220 °C (%)	—	—	—	—	3.8	—	3.1	4.1	4.0	2.7
-240 °C (%)	15.3	14.6	13.1	16.4	17.9	14.8	16.1	16.8	15.4	14.0
-260 °C (%)	51.8	50.0	49.5	49.5	53.3	49.6	49.4	50.7	49.8	48.6
-280 °C (%)	95.0	95.6	95.5	96.1	95.6	95.1	93.4	96.5	92.3	91.5
-300 °C (%)	95.0	96.6	96.5	96.1	95.6	96.4	96.8	96.5	96.5	97.5
E.P. (°C)	283	284	283	285	282	284	286	284	288	289
residue (%)	5.0	3.5	3.5	3.9	4.4	3.6	3.2	3.5	3.5	2.5
Coal balance										
Cgas+Cvr	0.91	0.94	0.98	0.92	1.00	0.98	0.94	1.00	0.84	0.98

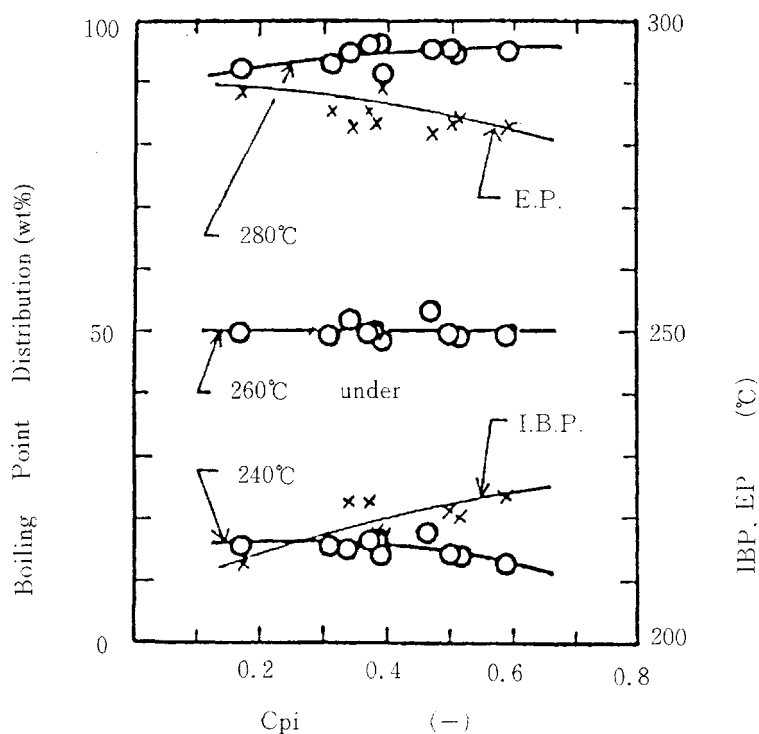


図 1-21 回収溶剤留分の沸点分布

Cpi が減少するほど IBP は低く EP は高くなっており、回収溶剤留分の分布は、反応が進行するほど広がっている。反応の進行に伴い EP が高くなるのは石炭から生成した重質な成分が回収溶剤中に混入するためと考えられるが IBP の低下には、溶剤として用いた吸収油の軽質化も関与しているものと考えられる。

以上の結果を総合的に判断すると、本実験領域では、石炭がピリジン可溶分に転化する反応が主となっており、ヘキサン可溶分よりも重質な成分までの軽質化もピリジン可溶分への軽質化と同様に進行するが、留出油留分への軽質化は、比較的遅いものと推察される。

1.4.3 灰分の収支

Cpi, Cwoi, Cvr の算出に用いた式 (1) は、灰分の流入、流出量が等しいことが仮定されている。表 1-13 に、減圧蒸留残渣、ピリジン不溶分、吸収油不溶分の灰分含有量と、それから算出したスラリー流入に対する灰分の流出量を示した。

表 1-13 灰分の収支

Run number	25-1	25-4	25-7	24-1	24-4	24-8	24-13	24-16	25-10	25-14
Temperature (°C)	350	350	350	375	375	375	400	400	420	420
τ (min)	47.0	20.2	10.5	15.8	9.0	4.0	10.2	4.8	5.9	1.9
Slurry out/in (-)	1.03	1.00	0.99	1.01	1.01	0.97	0.97	0.97	0.94	0.98
Vacuum residue										
VR/slurry out (-)	0.30	0.32	0.34	0.31	0.34	0.35	0.33	0.35	0.30	0.34
Ash/VR (-)	0.17	0.17	0.16	0.17	0.16	0.17	0.16	0.17	0.19	0.18
Ash/slurry in (-)	0.053	0.054	0.054	0.053	0.055	0.058	0.051	0.058	0.054	0.060
Pyridine insoluble										
PI/slurry out (-)	0.15	0.20	0.23	0.16	0.19	0.21	0.15	0.17	0.11	0.17
Ash/PI (-)	0.27	0.27	0.23	0.29	0.24	0.22	0.33	0.27	0.46	0.35
Ash/slurry in (-)	0.042	0.054	0.052	0.047	0.046	0.045	0.048	0.045	0.048	0.058
Washing oil insoluble										
WOI/slurry out (-)	0.18	0.23	0.27	0.20	0.24	0.29	0.17	0.23	0.15	0.21
Ash/WOI (-)	0.25	0.20	0.19	0.23	0.20	0.17	0.28	0.22	0.35	0.26
Ash/slurry in (-)	0.046	0.046	0.051	0.046	0.048	0.048	0.046	0.049	0.049	0.054

流入スラリー中の灰分は 0.054 (g/g) である。実験結果にばらつきはあるが、減圧蒸留残渣から求めた灰分流出はほぼ等しく、灰分の収支はとれていると考えられる。しかし、ピリジン不溶分および吸収油不溶分から求めた灰分流出量は流入量に比べ小さい傾向を示している。これは、この両者は測定法に濾過操作を含んでおり、その際の実験誤差と考えられる。

1.4.4 SRC の分析

表 1-14 に、反応後のスラリーを減圧濾過して得た濾液中に含まれる SRC の割合 SRC_{fil} と SRC 中に含まれる灰分の割合を示した。

表 1-14 SRC の分析値および構造指数

Run number	25-1	25-4	25-7	24-1	24-4	24-8	24-13	24-16	25-10	25-14
Temperature (°C)	350	350	350	375	375	375	400	400	425	425
τ (min)	47.0	20.2	10.5	15.8	9.0	4.0	10.2	4.8	5.9	1.9
SRC _{filt} (%)	18.41	14.89	15.08	13.67	16.56	15.87	20.62	20.07	19.02	19.66
Ash/SRC _{filt} (%)	3.03	2.00	2.14	1.54	1.99	1.68	1.92	2.28	0.62	3.20
SRC _{wos} (%)	14.83	11.52	9.49	13.68	12.29	7.57	18.74	15.52	18.30	15.67
Ultimate analysis of SRC _{filt}										
C (daf base, %)	83.1	83.3	83.3	83.8	83.9	83.6	84.4	83.6	85.5	83.8
H (daf base, %)	7.3	7.4	7.5	7.3	7.4	7.3	7.0	7.1	7.0	6.9
N (daf base, %)	1.6	1.4	1.2	1.5	1.5	1.5	1.7	1.5	1.7	1.6
S (daf base, %)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
O (difference, %)	7.7	7.8	7.7	7.1	6.9	7.4	6.7	7.6	5.6	7.4
Molecular weight of SRC _{filt}										
Mn (g/mol)	916	999	880	1019	1078	876	903	881	717	879
Hydrogen distribution of SRC _{filt}										
H _A	0.21	0.20	0.21	0.22	0.21	0.21	0.25	0.24	0.24	0.26
H _{α}	0.23	0.22	0.22	0.23	0.22	0.20	0.24	0.24	0.24	0.26
H _o	0.51	0.54	0.53	0.51	0.53	0.54	0.48	0.49	0.48	0.45
Structural parameter of SRC _{filt}										
f _a	0.61	0.60	0.60	0.62	0.60	0.61	0.64	0.63	0.65	0.65
H _{au} /Ca	0.74	0.72	0.76	0.72	0.72	0.69	0.71	0.73	0.67	0.74
σ	0.50	0.50	0.50	0.48	0.48	0.47	0.47	0.47	0.45	0.47
n	3.2	3.5	3.4	3.3	3.4	3.8	3.0	3.0	3.1	2.8
C _{au}	12.5	13.6	11.5	13.6	13.6	15.8	14.3	13.0	17.6	12.5
M	3.1	3.0	3.2	3.2	3.3	2.4	2.9	3.0	1.9	3.2
R _T	12.0	13.1	11.2	13.3	13.9	11.3	12.5	12.1	10.5	12.2
R _A	8.2	9.1	7.5	9.4	9.7	8.2	8.9	8.3	7.4	8.4
R _N	3.8	4.0	3.7	3.9	4.2	3.1	3.6	3.8	3.1	3.8

SRC には最高3.2%の灰分が含まれ、本実験条件下での生成スラリーからは、濾過操作では灰分および未反応灰を完全に除去することができないことを示している。しかし、425℃で滞留時間が長い Run 25-10では、SRC の灰分含量が少なく実験条件の相違によって SRC の灰分量は変化すると考えられる。

表 1-13に示されたスラリー中の減圧残渣量と吸収油不溶分量の差を SRC 量と考え、吸収油可溶分に対する SRC の割合 (SRC_{wos}) を算出し、表 1-14に示した。また SRC_{wos} と、減圧濾過した濾液に含まれる SRC (SRC_{filt}) の比と、C_{pi} の関係を図 1-22に示した。

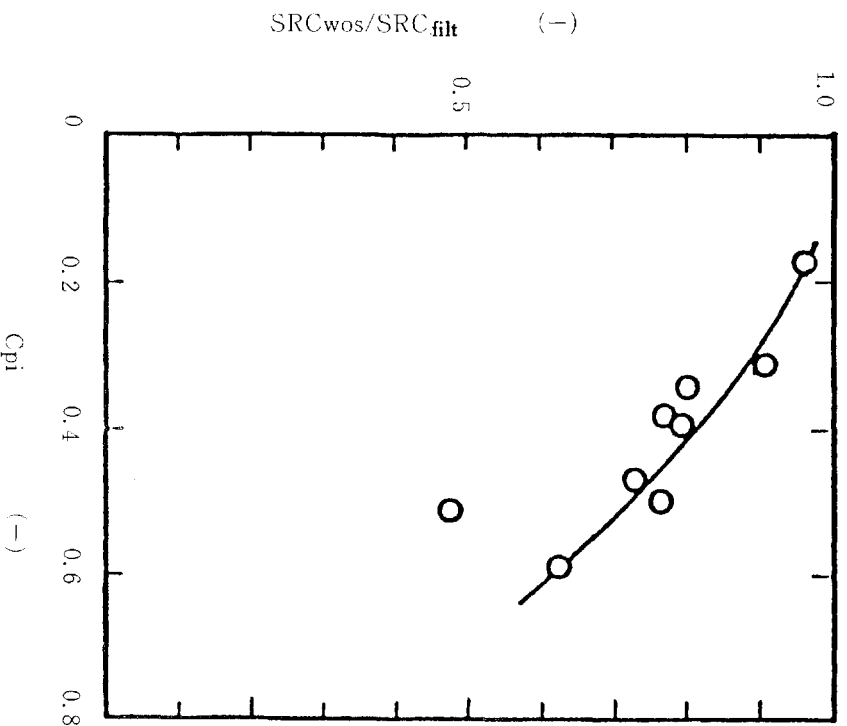


図 1-22 ピリジン不溶分濃度と $\text{SRC}_{\text{wos}}/\text{SRC}_{\text{filt}}$ との関係

図 1-22 には、 C_{pi} が小さいほど SRC_{wos} と SRC_{filt} は等しくなることが示されており、反応が進行するほど減圧濾過による濾液と吸収油可溶の SRC 含量は等しくなることがわかる。また C_{pi} が大きい時には、減圧濾過による濾液には吸収油可溶分中より見掛け上多くの SRC が含まれている。従って減圧濾過による濾液から得た SRC は、反応進行度が小さい時には、灰分を含む微粒子を含み、吸収油可溶分よりは重質成分を含んでいると推察される。

表 1-14 には減圧濾過による濾液から得た SRC の元素分析値、平均分子量、IH-NMR スペクトルよりブライウン・ラドナー法²⁾で解析した構造指数を示した。元素分析値および構造指数の実験条件に対する相違は少なく、本実験領域では SRC の構造変化は小さいと考えられる。

1.4.5 等温反応としての解析

管型反応器を使用した本実験は、表 1-4 に示したような反応器軸方向温度分布を有するが、所定温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の範囲を所定温度の等温部と考え、等温部の反応器容積 (V_R) およびスラリー流速 (F_s) から、 $\tau = V_R / F_s$ として計算した滞留時間 (τ) と C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} との関係を図 1-23 に示した。

示した。

図 1-24には、図 1-23に示した直線から求めた速度定数 (K_{pi} , K_{bi} , K_{hi}) と反応温度との関係を

C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} をそれぞれ個別に整理することが可能であることを示している。

を含む反応モデルで表現されることが多いが、図 1-23の結果は、本実験領域ではこれを考慮せず、

また、石炭液化反応は、石炭からアピマスアラルテン、アスアラルテンを経てオイルに至る逐次反応

必要である。

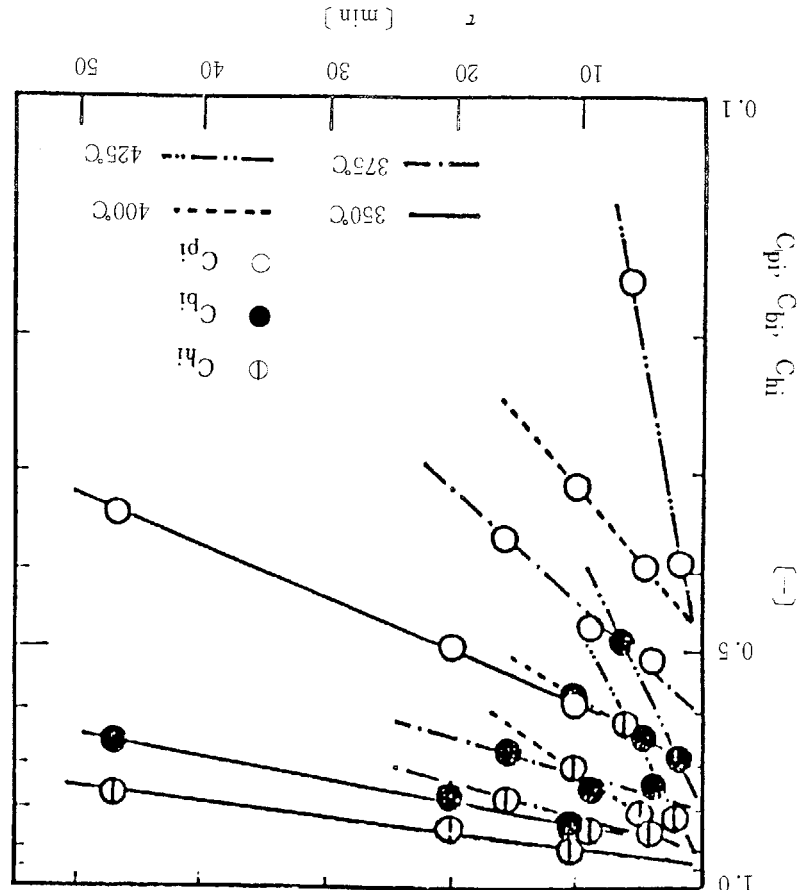
影響が現われたものと考えられるが、所定温度に達するまでの温度上昇の影響について検討することが

等温反応では一般に、初期過程での液化速度が速いことが知られており³⁾、図 1-23の結果もこの

ないことがわかる。

図 1-23からは、 C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} の対数値と τ とは直線で近似できるが、 $\tau = 0$ への外挿値は 1 になら

図 1-23 等温反応とした場合の滞留時間とピリジン、ベンゼンおよび
ヘキサンの各不溶分濃度との関係



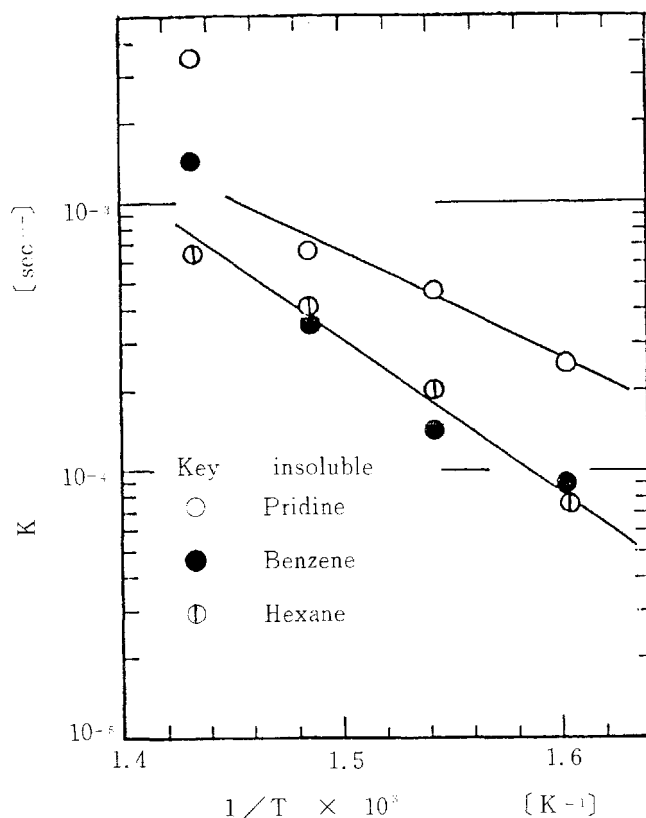


図 1-24 速度定数と反応温度との関係 (等温)

反応器長さに比べて等温部の長さが短い425℃の K_{pi} , K_{bi} を除けばほぼ直線とみなせ、活性化エネルギーは、 K_{pi} では約80 KJ / mol, K_{bi} , K_{hi} に対しては約110 KJ / mol と計算される。

1.4.6 非等温反応としての解析

1.4.6.1 解析方法

前述したように本実験結果には、反応器の軸方向温度分布の影響が含まれると考えられるので、温度分布を考慮した解析を行った。

解析にあたった温度分布は、実測した軸方向12点に加え、反応器入口の上流20cmの位置で30℃および反応器出口の下流20cmの位置で300℃であると仮定し、最小二乗法により4次式と定めた。また、図1-23より定温での C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} の減少速度は、いずれも各濃度に対して1次式として整理できると考えられるので、速度式には1次式を仮定した。

さらに、図1-24に示したように K_{pi} , K_{bi} , K_{hi} の値は小さく、 K_r の値も小さいので、反応率に与える装置内混合の影響は少ないと考え⁵⁾、ピストンフローを仮定し、反応器軸方向に分割した微分容積 (dV_R) での滞留時間 (dt) は、 dV_R / F_s で与えられるものとした。

以上の仮定をおけば、 K_{pi} , K_{bi} , K_{hi} に対し、活性化エネルギー (E_{pi} , E_{bi} , E_{hi})、および頻度因子 (A_{pi} , A_{bi} , A_{hi}) を与え、反応器入口から温度分布に従って数値積分すれば、反応器出口での C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} を求めることができる。

実際の計算では、数値積分法に Lunge・Kutta・Gill 法を用い、 K_{pi} , K_{bi} , K_{hi} に対する活性化エネルギーと頻度因子の最適推定値を修正 Marguardt 法により求めた。従って、上記の仮定が妥当なもの

であれば、実験結果を精度よく表現する活性化エネルギーと頻度因子を求めることができる。また反応器入口での C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} の値 (C_{pio} , C_{bio} , C_{hio}) を数値積分での初期値として与える必要があるが、これらを変化させて計算を繰り返し、実験結果を最も良く表現する E_x , A_x , C_{xo} ($x = pi, bi, hi$) の組み合わせを求めた。

1.4.6.2 解析結果および考察

解析の結果、得られた活性化エネルギーと頻度因子、および反応器入口での初期濃度の最適推定値を表1-15に示し、これらを使用して推算した反応器出口での C_{pi} , C_{bi} , C_{hi} との実測値の相違を図1-25に示した。

表1-15 反応速度パラメーターの推算値

Insolubles	H I	B I	P I
Chio, Cbio, Cpio, wt%/daf	87.8	79.2	55.7
Activation energy, KJ/mol	1.65×10^2	1.76×10^2	1.62×10^2
Frequently factor, 1/sec	1.10×10^9	1.30×10^{10}	2.19×10^9
Rate constant at 350 °C, 1/sec	1.71×10^{-4}	2.12×10^{-4}	6.26×10^{-5}
Rate constant at 400 °C, 1/sec	1.82×10^{-4}	2.66×10^{-4}	6.36×10^{-5}
Rate constant at 450 °C, 1/sec	1.39×10^{-4}	2.35×10^{-5}	4.68×10^{-5}

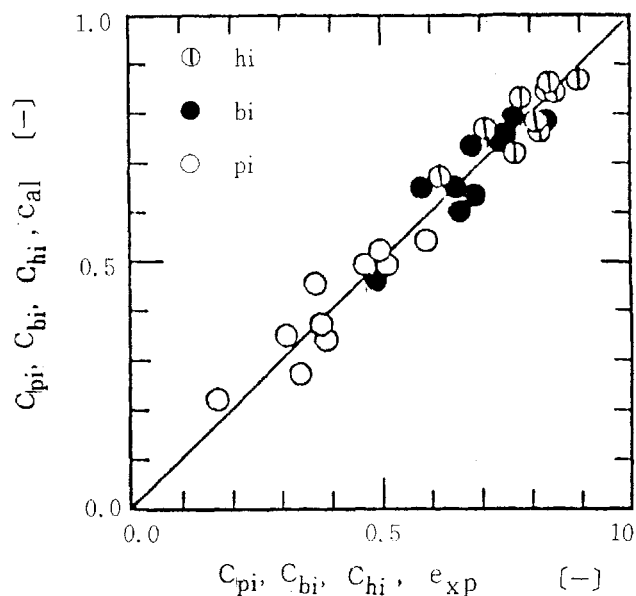


図1-25 推算値と実測値との比較

全反応領域で一次速度式が成立するなら、反応器入口では $C_{pio}, C_{bio}, C_{chio} = 1.0$ となるはずなので、計算結果は、速度式が各溶剤不溶分濃度に対し 1 次にはならないことを示していると考えられる。また、反応器入口での初期濃度の推算値は C_{pio} が最も小さく、 C_{pi} の減少速度を 1 次式で整理することは、 C_{hi}, C_{bi} よりも困難であることが考えられる。前述のように等温反応では、液下初期速度が速いことが知られている。本実験結果は、等温部の滞留時間として 2～50 分、スラリーの SV として 1.0～7.5 h^{-1} の範囲で得られており、滞留時間の短い実験が主になっているにもかかわらず、1 次反応として整理できないことは、初期液化速度は本実験領域では実験値として求めることができないほど速い反応であることを示唆している。しかし、反応器出口での液化率が初期液化速度に依存することは、ここに示した計算から明らかであり、初期段階での液化速度および温度依存性について研究することが必要である。さらに、ここでは C_{pi}, C_{bi}, C_{hi} を個別に取り扱ったが、これら相互の関係について知るためにも上記の研究が必要である。

一方、計算のために、ピストンフローであることと、微分容積での滞留時間が DVR/Fs で与えられることを仮定したが、後者の仮定では、反応器内のガスホールドアップや溶媒の蒸発によるスラリー流量の変化などが考慮されていない。しかし、本実験範囲内では、ガスホールドアップのスラリー流量依存性は小さいと考えられること⁶⁾、および溶媒成分の沸点分布変化は少なく⁴⁾、同一の設定温度ではスラリー流量により蒸量が変わることはないと考えられるので、これらを考慮しても C_{pi}, C_{bi}, C_{hi} の減少速度を一次式で整理することはできないと考えられる。また、ピストンフローを仮定することの妥当性は、速度式および速度定数によって評価されるので、液化初期速度を定量化することが必要である。

ここに示した解析結果は、全体として、太平洋炭の初期液化速度が速いことを示していると考えられ、その大きさを評価するために反応器入口での初期濃度が仮定されている。従って、得られた活性化エネルギー・頻度因子は、この整理法での値であり、反応機構を説明する値にはならない。しかし、これらを使用しての計算結果は、図 1～25 に示した程度には実験結果と合致し、本実験のように比較的狭い範囲で温度条件、スラリー流速どを変化させる場合の推算法としては、ここに示した解析方法は有用であり、かつ実用的であると思われる。

1.4.7 文 献

- 1) 山川敏雄, 伊牟田和敏, 佐藤芳樹, 山下安正, 伊藤秀伸, 燃料協会誌, **60**, 321 (1981)
- 2) Brown, J.K., Ladner, W.R. and Sheppard, N., Fuel, **39**, 87 (1960)
- 3) 千葉忠俊, 真田雄三, 燃料協会誌, **57**, 259 (1978)
- 4) 稲葉敦, 三木啓司, 佐藤芳樹, 山川敏雄, 燃料協会誌, **63**, 781 (1984)
- 5) Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2nd Ed. p.287, John Wiley and Sons, Inc., New York (1972)
- 6) Shah, Y.T., "Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction", Addison Wesley Publishing Company, p. 266 (1981)

1.5 今後の課題

連続装置内での平衡溶剤の組成を実測するのは実験的にはかなり困難である。従って熱力学的数値を使用し、熱力学的平衡組成を理論的に推算することを検討する必要がある。また、溶剤成分の挙動に対する反応条件の影響をさらに広範に検討することによって、石炭液化プロセスの溶剤設計および運転条件を選択する為の有益な指針を与えることが出来ると考えられる。また、反応塔内における触媒および灰分の沈降並びに堆積状況と炭種、転化率の関係を検討する必要がある。

1.6 要約

1.6.1 溶剤循環と生成油組成

本研究では代表的な日本産亜歴青炭である太平洋炭について、オートクレーブを用い、反応温度440℃、水素初圧85kg/cm²Gおよび赤泥一硫黄系触媒の存在下で、テトラリンを溶剤とした液化反応を行い、反応時間を変えた場合の生成油組成の変化を中心に検討した。さらに反応時間を1.5時間とし、他の反応条件は同じにして、テトラリンを出発溶剤として溶剤循環実験を7回繰り返した。この場合も上記と同様、生成油組成の変化を追跡し、液化率およびガス、SRC並びに生成油などの収率などとの関係を考察した。その結果反応時間を変化させた場合には、液化率は反応時間2時間以上ではほぼ100wt%に達するがガスおよび生成油収率はそれ以上の反応時間でも上昇し、SRC収率は低下し続けた。生成油成分のうちテトラリンの濃度は反応時間の経過と共に減少し、石炭からの主生成成分とと考えられるフェノール類、直鎖パラフィン、アルキルナフタレン類およびメチルテトラリン類の濃度は上昇した。

溶剤循環を繰り返した実験では液化率はほとんど一定で、各種生成物の収率も5回程度の循環実験ではほぼ一定値となった。生成油中のテトラリンは初期には急激に減少するが6回、7回目の循環実験ではある一定値に近づく傾向を示した。しかし生成油中のフェノール類および直鎖パラフィンの濃度は、循環回数の増加に対して、直線的に上昇し、生成油中に蓄積される挙動を示した。その他アルキルナフタレン、メチルテトラリンおよびジメチルインダン類の濃度も徐々に上昇した。なお循環回数が増加するにつれて微量ではあるがピリジン、キノリンおよびイソキノリン誘導体並びに多環芳香族化合物のアルキル誘導体などが生成して来た。

以上の結果より溶剤の循環操作を繰り返して石炭液化反応を行った場合、本実験の条件範囲では7回程度の循環で生成油中のテトラリンあるいはナフタレンの濃度は一定値に近づく様子を示しているが、フェノール類および直鎖パラフィン類は生成油中に蓄積される傾向にあり、その他の生成物の組成もまだ変動しており、まだ過度的な溶剤組成と考えられる。しかし本研究の結果から、太平洋炭より主に生成する液状生成物の種類と、循環運転を繰り返した場合の反応挙動を把握することが出来た。

1.6.2 炭種と生成油組成

三池炭およびYallourn炭（オーストラリア産の褐炭）を試料とし、赤泥一硫黄系触媒の存在下、反応温度440℃、水素初圧85kg/cm²G、反応時間30分の条件下で溶剤テトラリンと石炭との重量比を変化させて液化実験を行い、転化率、各種生成物収率とテトラリン消費量との関係ならびに石炭自身から生成する液状生成物の組成を検討した。これらの結果をすでに報告した日本産およびカナダ産の亜歴

青炭での結果と比較した結果、反応の転化率は三池炭が最も高く、次いで Yallourn 炭、2 種の亜歴青炭の序列であったが液状生成物の収率は亜歴青炭が最も高く、三池炭は最も低かった。使用したテトラリン量に対する生成油の生成率を指標として 4 種の石炭の液化反応に伴うテトラリンの消費挙動を検討した結果、三池炭および亜歴青炭は同じ相関関係を示すのに対して、Yallourn 炭は異なった液化挙動を示し、同程度の生成油収率を得るためにはより多量の水素供与性溶剤を必要とすることが示唆された。石炭自身から生成する液状生成物のうちフェノール誘導体ならびにナフタレンのメチル誘導体の生成率は各々原炭中の酸素および炭素含有量の高い石炭程高く、本研究の対象炭の範囲ではいずれも Yallourn 炭で最も高い生成率を示した。しかし石炭液化反応で多量生成する直鎖パラフィン類の生成率と原炭の品種の相違による関連性は見られなかった。

さらに異質な反応挙動を示す Yallourn 炭については転化率、各種生成物収率および生成油中の成分組成に及ぼす反応時間ならびに溶剤循環操作の影響について実験的検討を加えた。その結果 Yallourn 炭では、液化の初期反応で多量の溶剤からの水素が消費されること、しかしこの場合、気相の水素はあまり寄与しないことが明らかになった。さらに溶剤循環操作を繰り返した場合には生成油中のテトラリン濃度が急激に低下し、他の生成油成分の水素をも引き抜くため溶剤成分の一部が SRC 成分などに取り込まれ、生成油収率が低下する挙動を示した。生成油中の成分組成については反応時間が長くなるにつれて、また循環回数が増えるにつれてフェノール類の濃度が高くなり、連続運転実験などを行った場合には生成油中に蓄積される可能性を示唆した。

1.6.3 太平洋炭の短時間反応

太平洋炭を管型反応器を用い、圧力 $150 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、水素流量 $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、温度 $350 \sim 425^\circ\text{C}$ 、スラリー流量 $1.15 \sim 8.4 \text{ kg/h}$ の条件下で溶剤抽出液化処理を行った。このスラリー流量条件は、反応管軸方向温度分布から定めた等温部の滞留時間として、2～47分に相当する短時間の反応である。生成ガス量は、 350°C では反応時間に対する依存性は少なく、 $1.5 \sim 1.9\%$ (daf coal base) の範囲であるが、高温では反応時間に大きく依存し、 425°C 、6分では 4.5% (daf coal base) に達する。また低温での生成ガスの約80%は二酸化炭素であるが、温度上昇と共に炭化水素類のガスが急激に増加する。

反応による石炭中のピリジン不溶分の減少は比較的速く、 425°C では6分で18% (daf coal base) となる。しかしこの場合にも80% (daf coal base) は減圧蒸留残渣であり、抽出物の軽質化速度は比較的遅いものと考えられる。回収溶剤留分はピリジン不溶分が少なくなる条件ほど沸点範囲が広くなる傾向を示しており、反応が進行するに従い、軽質化と共に石炭から生成した重質分が回収溶剤留分に混入するものと考えられた。

減圧蒸留残渣に発生ガスを加えた値は、いずれの温度でも反応時間が短い場合は98～100% (daf coal base) となり、初期反応では、石炭質からのガスの発生と減圧残渣程度の高分子物質の抽出が主反応であると考えられる。また、反応によって得られた SRC は、本実験では抽出量は変化するが、その構造に顕著な相違は見られなかった。

1.6.4 管型反応器による太平洋炭の液化速度

管型反応器を用いて行った太平洋炭の短時間液化反応の結果を、反応器の軸方向温度分布を考慮して

解析した。解析結果は、各溶剤不溶分の減少速度をその濃度に対する 1 次式で整理することは困難であることを示し、減少速度を正確に表現するためには液化初期速度およびその温度依存性を定量化することが必要であることが示された。

また、本解析法では、実験領域での初期速度の大きさを反応器入口での各溶剤不溶分の初期濃度の仮定値として評価しているため、実験条件が異なる場合の反応率を推算することはできないが、反応温度・スラリー流量などを変化させる場合の簡単な推算法として使用できることが示された。

2 生成物の改質の研究

2.1 目的およびこれまでの経緯

石炭からの燃料油の製造技術の研究開発が進むなかで、製造される液化油の用途開発が今後の重要な研究課題となってきた。石炭は石油と比べて芳香族、ヘテロ化合物、特に窒素、酸素を多く含んでいる。これらヘテロ化合物は液化油製造過程では除去しきれず、製造される液化油は多量の窒素、酸素を含むことが多い。特に窒素化合物は燃料油としての用途を大幅に制限するため、液化油を製品化するためには脱窒素処理を含む液化油の精製処理を行う必要がある。

また、石炭液化生成物中の重質成分（重質の留出油および SRC）の改質反応は石炭液化プロセス全体としての油収率の向上および溶剤バランスを適切に保つために重要な研究課題であるとともに、これにより得られる改質油の内燃機関燃料としての評価との関連を明らかにすることも重要である。

当初、本項の研究は溶剤抽出液化プロセスにおける二次処理の研究としてスタートした。すなわち、一次処理で得られる水添抽出物は殆んど無灰であるが、常温では固体ピッチ状であるので、常温で液状ないし蒸留可能な生成物に変換するために行われた。

オートクレーブを用いた水素化処理の研究はサンシャイン計画石炭液化研究の加速、促進の要請に応え若干の予備実験を経て昭和53年度から開始した。

昭和53年度においては高揮発分、高硫黄含有の歴青炭から標準条件で得られた抽出物を試料として溶剤を使用することなく Co-Mo 系触媒を用い接触水添を行い、反応条件と生成物の分布、性状の関係を検討した。また、当所で別に石油系重質油のために開発された HFC（Hydrocracking with Fine Catalyst = 粉末触媒懸濁床式水素化分解法）の適用を以下のような条件で検討した。米国製 SRC のテトラリン溶液に Co-Mo / アルミナ触媒 3 % を加え、反応器容積 10 L の連続装置を用いて反応圧力 150 kg/cm²、反応温度 450℃、LHSV 0.5~1.0 で約 40 時間連続運転を行った。

昭和54年度では前年度に用いた抽出物と同一試料をクレオソート油に溶解してモデルコールソリューションとし、アルミナを担体とする Co-Mo 系接触により接触水添を行って反応条件と生成物分布、性状の関係を検討すると共に前年度の結果と比較して二次処理における溶媒の効果を考察した。また、HFC プロセスの石炭抽出物に対する適用の検討を継続した。即ち、前年度に得られた反応生成物の 230~430℃ 留分を溶剤として SRC の水添分解を行った結果、装置運転上根本的なトラブルはなく、生成物の性状の検討からも本プロセスの二次処理への適用が可能であることが示唆された。

昭和55年度においては重歴青炭から標準条件で得られた水添抽出物について Co-Mo 系触媒を用い、溶剤の存在する場合と溶剤の存在しない場合の水添処理を行い、反応条件と生成物収量、生成物性状の関連を明らかにすると共に前年度までに得られた高揮発分歴青炭抽出物の二次処理結果と比較検討した。

昭和56年度においては歴青炭水添抽出物の触媒種を異にした場合の二次水添処理の効果を調べ、相互に比較すると共に褐炭抽出物の二次水添処理について実験を行い、これまでの歴青炭、重歴青炭の結果と比較検討した。また、予備実験による検討を経て構想された計画に基づき小型固定床水添処理装置（二次処理装置）を設計、建設した。

昭和57年度においては歴青炭水添抽出物の抽出反応温度を異にする試料を、同一条件で二次処理を行い比較する予定であったが、オートクレーブによる本段階の実験を省略し、前年度に建設を完了した小型固定床水添処理装置に Co-Mo / Al₂O₃ 系触媒を充填して試運転及び歴青炭から得た水添抽出溶液による実験を行い、結果を以前に行った予備実験結果と合わせて考察した。

昭和58年度においては、小型固定床水添処理装置を用いて歴青炭から400℃で得た水添抽出溶液及び亜歴青炭から450℃、400℃で得た水添抽出溶液について Co-Mo / Al₂O₃ 系触媒を充填した二次処理を行い前年度までに得られた結果と比較考察した。

昭和59年度においては、1t / day 溶剤抽出液化プラントから得られた石油液化油中質油留分を試料とし、石油精製用に開発された Co-Mo-Al₂O₃ 系および Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒を用いて、反応温度350-390℃、水素圧力25-100kg / cm² G、LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 0.5-3.0 hr⁻¹、水素 / 原料油比1,000 / 1 (vol / vol) の条件下での水素化処理実験を行い、反応条件と生成油の性状の関係を明らかにした。また、各種反応条件下で水素化処理した場合の生成油の組成変化について詳細な検討を行った。さらに、450℃で一次抽出した太平洋炭抽出液を Ni-Mo / Al₂O₃ 触媒を用いて水素化処理し、SRC の分解率、生成物の諸性質を明らかにし、同条件での Co-Mo / Al₂O₃ の結果と比較した。

2.2 実験

2.2.1 試料および触媒

使用した試料は鉄系ダスト触媒の存在下で、豪洲ワンドアン炭を1t / day 溶剤抽出液化プラントを用いて連続運転実験を行って得られた液化油の中質油留分（沸点180～450℃、以下、原料油と呼ぶ）であり、窒素、酸素をそれぞれ0.33および1.83%含むものである¹⁾。触媒は、日本ケッチェン（株）製の Co-Mo-Al₂O₃ 系および Ni-Mo-Al₂O₃ 系工業用触媒をそのまま用いた¹⁾。

2.2.2 実験装置および実験方法

触媒充填量20mlの反応管容積を有する固定床反応装置を用いた。あらかじめ充填された触媒は反応温度300℃、水素圧力40kg / cm² で1%の二硫化炭素を含む市販軽油で10時間予備硫化した後、所定の反応条件に設定し、反応温度350～390℃、水素圧25～100kg / cm² および水素：試料比1,000:1 (vol / vol) の条件で行った。原料油は水素ガスと共に反応管下部より上部へ導入され、触媒の活性が安定になったのち生成油のサンプリングを行った。試料および触媒の性状、反応装置ならびに実験方法は前報⁹⁾に記載したとおりである。

SRC の水素化灰質の場合の原料は前報¹⁴⁾ に示した装置によって調整した。

表2-1の条件下で太平洋炭（C：77.3%，H：6.5% daf）を、反応温度450℃で水添抽出し、速心分離して未反応残渣を除いた抽出液を用いた。触媒は市販の Ni-Mo / Al₂O₃ を用い、固定床流通式反応装置は前報¹⁴⁾ に示したものをを用いた。

表 2-1 水添抽出条件および物質収支 (Run30)

Run	30#10-12
Feed slurry Coal Solvent Coal/Solvent	Taiheiyo Washing oil 1/2
Experimental Condition Temperature (°C) Pressure (kg/cm ² G) SV (h ⁻¹) Slurry Flow Rate (kg/h) Hydrogen Flow Rate (m ³ /h)	450 150 2 2.52 2.04
Mass Balance Input Feedstock (kg/h) Hydrogen (g/h) Total Output Hydrogen (g/h) Gaseous Products (g/h) CO CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ SRC (g/h) Recovered Solvent (g/h) Residue (g/h) Total (g/h) Output/Input (%)	 2.52 182 2692 159 60.7 6.0 21.6 21.6 9.2 7.6 278 1559 803 2660 98.8

反応性生物は、室温で得られる液状生成物を水添処理油 (Heavy oil)、冷トラップ中に捕捉される生成物を軽質油 (Light oil)、重質油の減圧蒸留で留出した油を留出油 (Distill. oil)、蒸留残渣を SRC とした。

2.2.3 留出油の分析

液状反応生成物の分析は主に OV-101 ガラスキャピラリーカラム (直径0.25mm, 長さ50m) を備えた FID 検出器付のガスクロマトグラフを用い、80~120℃の温度範囲および 2℃/min の昇温条件で行った。成分の同定のためガスクロマトグラフィー質量分析計 (ヒューレットパッカード社製5995型) および OV-17 ガラスキャピラリーカラム (直径0.25mm, 長さ25m) を備えたガスクロマトグラフ分析を併用した。さらに詳細な組成の同定のため、一部の生成油については 10 wt % 苛性ソーダ水溶液および 15 wt % 硫酸水溶液による酸性成分、塩基性成分並びに中性成分の抽出分離を行い、極性成分の解析を試みた。

2.3 結果および考察

2.3.1 脱窒素反応および脱酸素反応

実験結果を表 2-2 に示す。なお、生成油の収率は 100 vol % 以上であった。

表 2 - 2 水素化処理油の性質

Rn.	Cat.	Experimental Conditions			Sp.Gr. 15/4℃	Vis. (50℃) cSt	Carbon wt%	Hydrogen wt%	Nitrogen wt%	Oxygen wt%	H/C atomic ratio
		Temp. (℃)	LHSV (hr ⁻¹)	PH ₁₁₂ (kg/cm ²)							
Feed		—	—	—	0.9962	3.17	88.82	8.78	0.33	1.83	1.178
U-4	Co-Mo- Al ₂ O ₃	370	0.5	100	0.9332	2.06	89.13	10.70	0.04	0.37	1.430
U-1		370	1.0	100	0.9470	2.16	89.76	10.10	0.11	0.57	1.341
U-2		370	2.0	100	0.9615	2.29	89.26	9.55	0.19	0.78	1.275
U-3		370	3.0	100	0.9696	2.44	89.32	9.36	0.22	1.09	1.249
U-5		370	1.0	50	0.9636	2.24	89.80	9.52	0.20	0.62	1.263
U-6		370	1.0	25	0.9764	2.48	89.46	9.27	0.26	1.04	1.235
U-9		390	1.0	100	0.9378	2.05	88.86	10.14	0.06	0.43	1.360
U-10		390	2.0	100	0.9519	2.16	89.43	9.94	0.13	0.59	1.324
U-7		350	1.0	100	0.9609	2.31	89.30	9.64	0.18	0.81	1.286
U-8		350	2.0	100	0.9744	2.52	89.33	9.28	0.24	1.18	1.238
K-5	Ni-Mo- Al ₂ O ₃	370	0.5	100	0.9217	2.02	88.40	11.04	0.01	0.23	1.488
K-2		370	1.0	100	0.9382	2.13	88.97	10.45	0.04	0.51	1.400
K-3		370	2.0	100	0.9533	2.28	88.96	10.01	0.12	0.81	1.341
K-4		370	3.0	100	0.9610	2.39	89.14	9.74	0.15	1.02	1.302
K-6		370	1.0	50	0.9570	2.23	89.40	9.76	0.14	0.63	1.301
K-7		370	1.0	25	0.9755	2.40	89.98	9.29	0.25	1.06	1.230
K-9		390	1.0	100	0.9272	2.01	88.76	10.78	0.01	0.23	1.447
K-10		390	2.0	100	0.9415	2.11	88.74	10.33	0.06	0.47	1.387
K-8		350	1.0	100	0.9507	2.32	89.03	10.25	0.11	0.88	1.372

図 2 - 1 に脱窒素率と反応条件の関係を示す、図 2 - 2 に脱酸素率と反応の関係条件を示す。

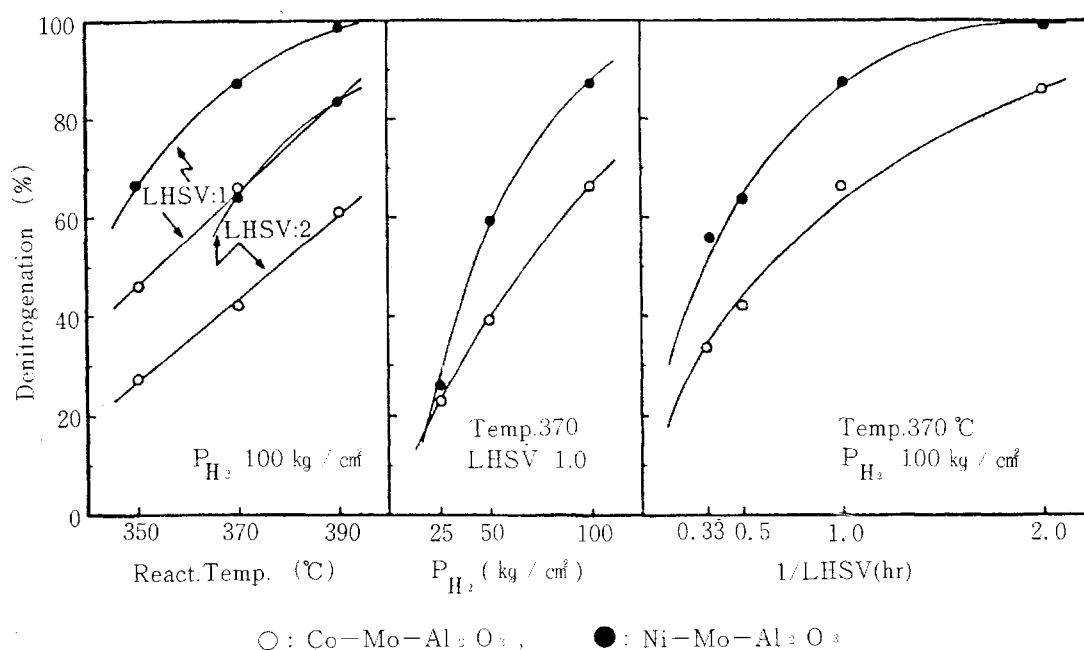


図 2 - 1 脱窒素率に与える水素化処理条件の効果

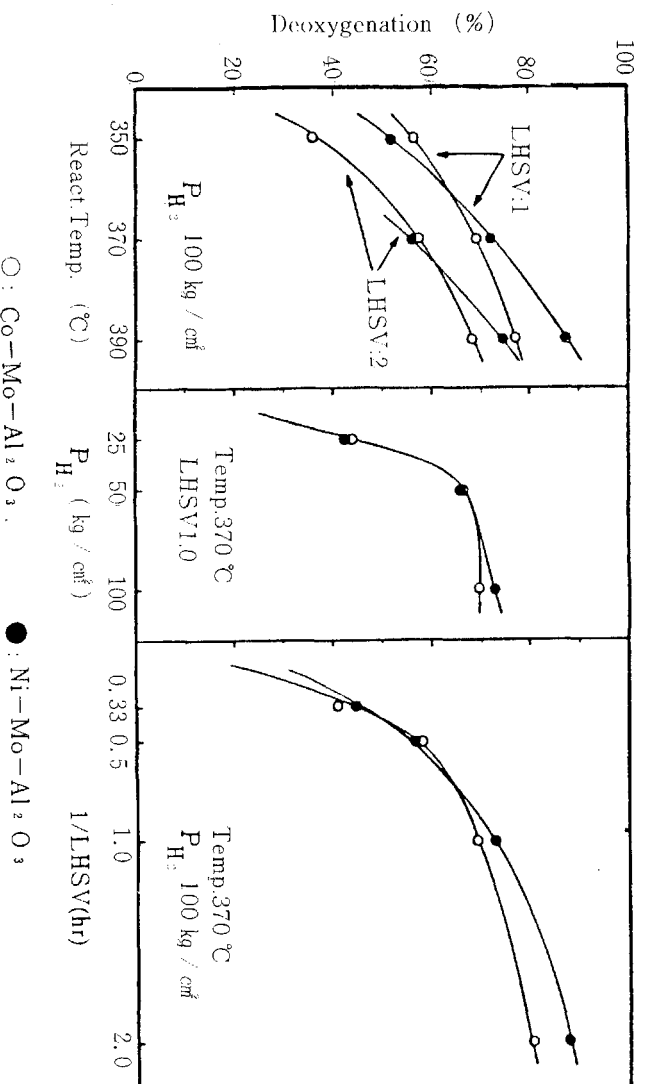


図 2-2 脱酸素率に与える水素化処理条件の効果

脱酸素率は Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒の方が Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒よりもはるかに高く Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒が脱酸素反応に対する選択性に秀れていることがわかる。一方、脱酸素率については両触媒の活性に大きな差は認められないが、反応条件が厳しくなるに従って Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒の方が高い活性を示すことがわかる。この傾向は特に反応温度の影響において顕著であり、反応温度 350°C では Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒の方が脱酸素率が高く、反応温度 390°C では Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒の方が高い。

脱酸素率、脱酸素率は共に反応温度の上昇、水素圧力の増加、LHSV の減少に伴って増大するが、脱酸素率の増加速度に比して脱酸素率の増加速度は小さく、特に水素圧力の影響においてその傾向が著しく、脱酸素率が水素圧力の増加に伴いほぼ直線的に増大するのに対して脱酸素率は水素圧力 50 kg/cm² 以上で横ばいになる。このことは、原料油中の窒素化合物の構造が比較的類似しているのに対し、酸素化合物の中には脱酸素されやすい化合物（フェノール系化合物）と脱酸素されにくい化合物（ジベンゾフラン等）²⁾ が含まれていることに起因すると考えられる。

Ternan ら³⁾ は石炭液化油 (90% 留出温度 300°C) を Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒を用いて反応温度 420°C、水素圧力 13.9 MPa、LHSV 1 hr⁻¹ の条件下で水素処理した結果、脱酸素率が脱酸素率よりも高いと報告している。一方、Rollmann⁴⁾ は種々の含窒素化合物および含酸素化合物の水素化処理実験を行った結果、含酸素化合物の方が含窒素化合物よりも転化率が高いと報告している。

本研究における脱酸素率と脱酸素率の関係を図 2-3 に示す。

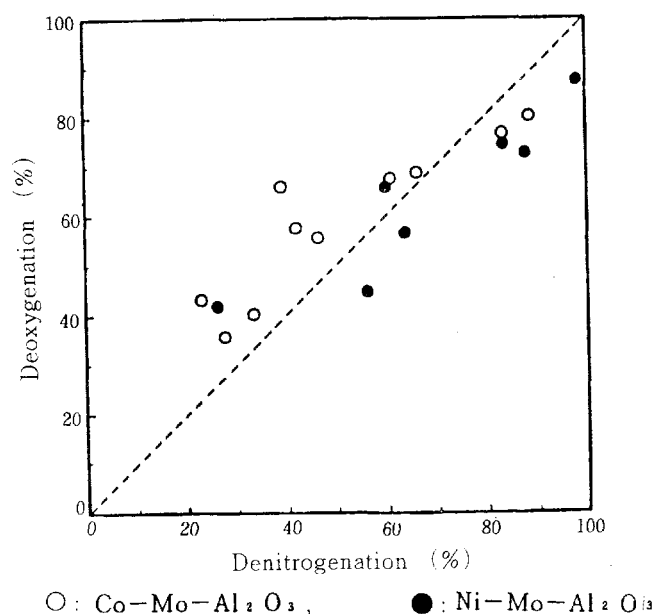


図 2-3 脱窒素率と脱酸素率との関係

図から明らかなように Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒の方が脱窒素活性が高い傾向が認められると同時に、温和な反応条件下では酸素は窒素よりも除去されやすいが、反応条件が厳しくなるに従って窒素の方が酸素よりも除去されやすいことがわかる。Ternan らの結果は 420℃ におけるものであり、本研究の反応温度 (350℃ ~ 390℃) よりも高く、また Rollmann の結果は 344℃ におけるものであり本研究のそれよりも低く、三者の結果の差は反応条件の差によって説明できる。

図 2-4 に $1/LHSV$ と $\ln(1/1-C)$ (C : 脱窒素率/100) の関係を示す。

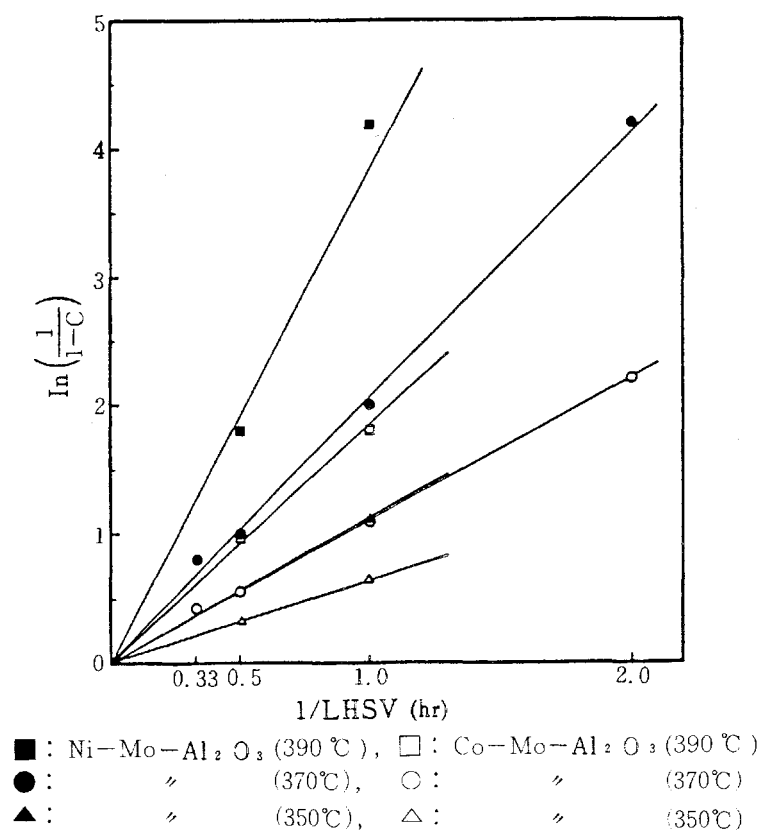


図 2-4 $\ln(1/1-C)$ と $1/LHSV$ との関係

脱窒素反応は一次反応として整理でき、直線の勾配より Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒における脱窒素反応速度定数 k は、350, 370, 390℃においてそれぞれ 0.63, 1.90, 1.83 (hr^{-1}) となり、 $\ln k$ と $LHSV$ との関係 (図 2-5) から脱窒素反応の活性化エネルギーは 21.9 Kcal/mol となる。

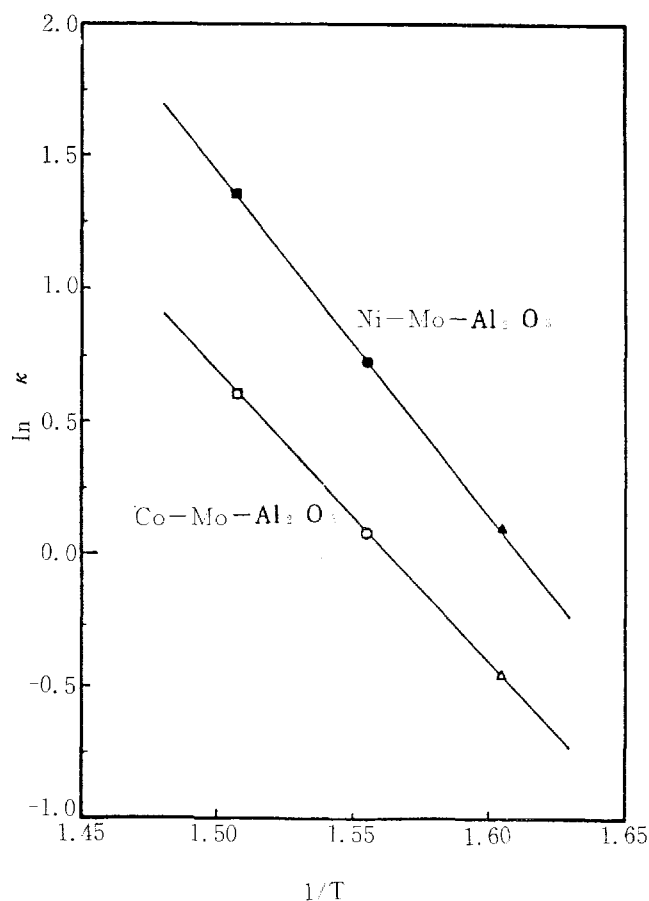


図 2-5 $\ln k$ と $1/T$ との関係

また、Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒における脱窒素反応速度定数 k は、350, 370, 390℃においてそれぞれ 1.11, 2.07, 3.86 (hr^{-1}) であり、活性化エネルギーは 25.7 Kcal/mol であった。Hara ら⁵⁾ および Odebunmi^{6) ~ 8)} はフェノール系化合物の脱酸素反応を検討して、これら化合物の脱酸素反応が一次反応で整理できると報告しているが、本研究における脱酸素反応は一次あるいは二次反応のいずれにも合致せず、活性化エネルギーを計算することができなかった。これは、前述したように、原料油中の酸素化合物の中に脱酸素されやすいものとされにくいものが含まれているためであろうと考えられる。

2.3.2 触媒の水素化活性

反応条件と生成油の H/C の関係を図 2-6 に示す。

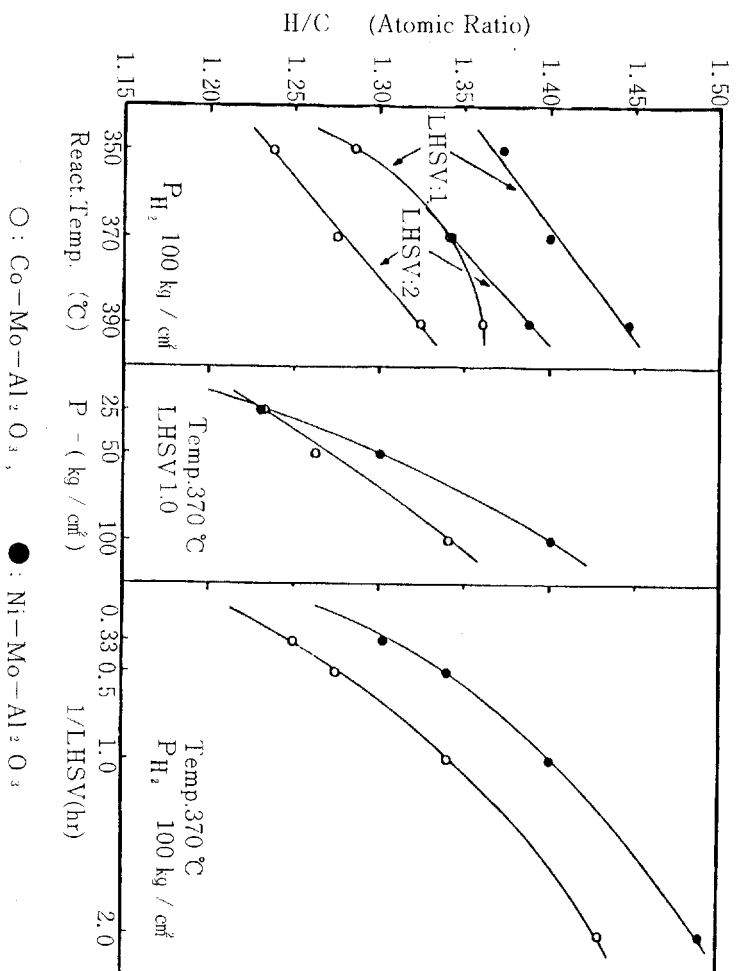


図 2-6 生成油の H/C に与える水素化処理条件の効果

反応温度の上昇, 水素圧力の増加, LHSV の減少に伴い, 生成油の H/C が増加することかわかる。図から明らかなように, Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒による生成油の H/C の方が Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒によるそれよりも大きく, Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒の水素化活性の方が高いことが明らかである。Ternan らは反応温度の上昇に伴い H/C が減少すると報告しているが, 本研究の反応温度は 350~390°C であり Ternan らのそれは 380~420°C と高く熱力学的平衡に起因するものと考えられる³⁾。

2. 3. 3 軽質化反応

図 2-7 にガスクロ蒸留による生成油の 5% 留出温度および 50% 留出温度と反応条件の関係を示す。

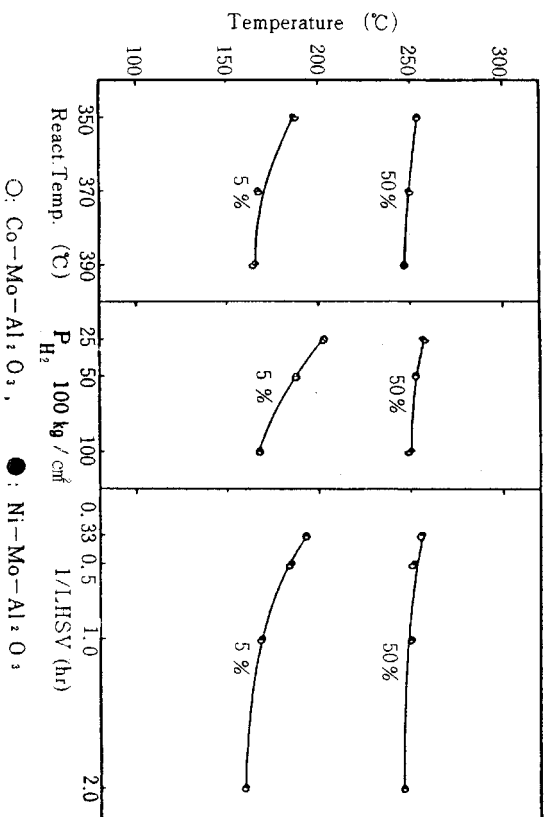


図 2-7 ガスクロ蒸留による 5% および 50% 留出温度と水素化処理条件との関係

反応温度の上昇，水素圧力の増加，LHSV の減少に伴って5 %および50%留出温度が低下することがわかる。特に水素圧力の効果は大きく，水素圧力の増加に伴って5 %留出温度は急激に低下する。5 %および50%留出温度と反応条件の関係は触媒の種類によらず一定であり，両触媒の分解活性はほとんど差がないことを示している。

2.3.4 反応生成物の主要構成成分

原料油および各種条件下での反応生成物組成を表2-3に示した。

表2-3 石炭液化油中質油留分の水素化処理油の組成

Catalyst	Co-Mo-Al ₂ O ₃			Ni-Mo-Al ₂ O ₃			
	370	370	350	390	370	370	
	100	100	100	100	25	50	
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
Reaction Temp. (°C)							
Reaction Press. (kg/cm ²)							
LHSV(h ⁻¹)							
H ₂ /Feed Ratio (vol/vol)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
Component	[Feed]	Composition (wt %)					
Cyclohexane	0.01	0.24	0.30	0.11	0.59	0.09	0.15
Methylcyclohexane	0.01	0.57	0.67	0.41	0.82	0.16	0.37
Toluene	0.04	0.28	0.20	0.11	0.29	0.23	0.21
Dimethylcyclohexane		0.53	0.64	0.42	0.70	0.16	0.35
Ethylcyclohexane		0.62	0.70	0.52	0.71	0.16	0.42
<i>o</i> -Xylene	0.01	0.23	0.15	0.10	0.19	0.20	0.18
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	0.03	0.43	0.30	0.16	0.36	0.20	0.26
Ethylbenzene		0.11	0.08	0.05	0.10	0.08	0.08
Ethylmethylcyclohexane		0.43	0.52	0.34	0.19	0.07	0.26
<i>iso</i> -Propylcyclohexane		0.10	0.12	0.11	0.10	0.05	0.08
<i>n</i> -Propylcyclohexane		0.50	0.57	0.47	0.56	0.16	0.39
Phenol	0.07	0.01	0.02				
<i>n</i> -Propylbenzene		0.15	0.12	0.12	0.14	0.25	0.17
Ethyltoluene		0.33	0.20	0.13	0.24	0.20	0.21
<i>o</i> -Cresol	0.22	0.01	0.03				
<i>m</i> -, <i>p</i> -Cresol	0.61	—	0.01				
Unknown ¹⁾	0.14	1.72	1.68	1.80	1.70	1.05	1.34
<i>n</i> -Butylbenzene		0.30	0.34	0.33	0.34	0.41	0.27
<i>trans</i> -Decalin	0.04	0.26	0.79	0.45	1.50	0.04	0.15
1-Methylindanes	0.38	0.54	0.46	0.47	0.44	0.51	0.47
Methylindanes	0.33	0.61	0.72	0.67	1.08	0.45	0.50
<i>cis</i> -Decalin	0.12	0.32	0.49	0.24	0.74		0.27
Tetralin	5.09	12.85	13.56	12.43	12.00	6.43	10.26
Naphthalene	11.08	2.40	0.81	1.80	0.68	8.62	4.01
Dimethylindanes	1.06	1.32	1.22	1.34	1.28	1.20	1.25
2-Methyltetralin	0.90	3.35	3.33	3.21	2.74	1.18	2.25
1-Methyltetralin	0.47	0.96	1.09	1.08	0.89	0.57	0.83
6-Methyltetralin	1.82	5.50	5.96	5.30	5.51	2.57	4.50
5-Methyltetralin	0.71	1.93	2.02	2.10	1.99	0.88	1.53
2-Methylnaphthalene	8.45	1.95	0.91	1.28	0.69	6.83	3.50
1-Methylnaphthalene	2.69	0.88	0.54	0.76	0.61	2.22	1.21
Bicyclohexyl	1.01	2.46	2.78	2.32	3.02	1.09	1.82
Phenylcyclohexane							
Dimethylnaphthalenes							
Dimethyltetralins	5.25	5.89	4.08	4.21	3.89	4.80	4.63
Methylbiphenyls							
Ethyltetralin	0.40	0.87	0.98	0.90	0.94	0.51	0.79
Biphenyl	2.78	2.39	2.25	2.22	1.83	2.31	2.28
Tetrahydroacenaphthene	0.68	1.92	2.03	2.00	1.59	1.06	1.71
Acenaphthene	2.55	1.22	0.87	1.02	0.78	1.80	1.37
Dibenzofuran	3.26	2.47	2.32	2.45	1.40	2.93	2.62
Unknown ²⁾	8.21	7.96	8.19	7.69	7.49	8.19	8.02
Fluorene	2.28	1.77	1.45	1.68	0.71	2.16	1.83
Dimethylbiphenyls	1.87	1.77	1.79	1.71	1.44	1.88	1.90
9,10-Dihydrophenanthrene	0.96	1.49	0.82	1.46	0.41	0.89	0.94
Methylfluorene	0.47	0.34	0.33	0.38	0.42	0.49	0.40
1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-phenanthrene	0.76	2.25	3.73	2.53	3.28	1.08	2.22
Tetrahydrophenanthrene	0.55	1.36	1.23	1.22	1.37	1.19	1.95
Phenanthrene	5.08	2.01	0.99	1.86	0.63	4.39	2.63
Anthracene		0.19	0.21	0.22	0.26	0.07	0.17
Pyrene	0.83	0.36	0.25	0.30	0.38	0.83	0.63
Unknown ³⁾	7.30	5.85	5.47	7.35	8.00	7.20	7.10
<i>n</i> -C ₁₅ -C ₁₆ -Paraffins	5.86	7.75	7.99	7.44	7.97	7.49	9.18
Other paraffins	3.55	2.30	2.51	2.62	3.69	3.17	2.42
Others	12.07	7.95	11.20	12.08	13.02	11.50	9.92

1) Mainly mono aromatic compounds

2) Mainly biphenyl derivatives

3) Mainly higher aromatic compounds

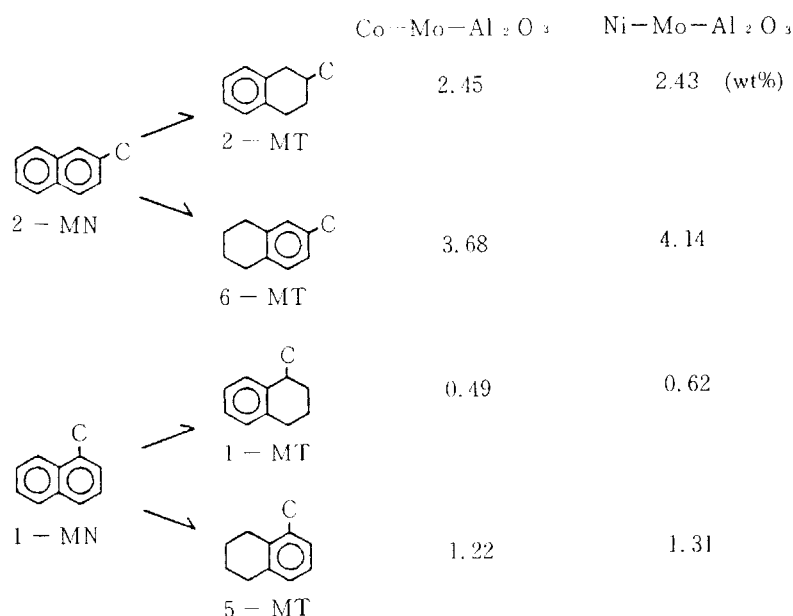
生成物についてその基本骨格を中心として概観すると、各種アルキル置換基を有するシクロヘキサン類およびベンゼン類、インダンおよびこれらのアルキル誘導体、ビフェニル、アセナフテン、ジベンゾフラン、フルオレン、フェナンスレンおよびそれらの水素化誘導体、さらに多量のn-パラフィンが含まれている。

本研究ではさらに成分の明確な同定を行うため、オートクレーブを用い、1-メチルナフタレン、アセナフテン、ジベンゾフラン、フルオレンおよびフェナンスレンの水素化反応を、同じNi-Mo-Al₂O₃系触媒存在下で試みた。メチルナフタレンから生成する4種のメチルテトラリンのうち5, 6, 7, 8, -テトラヒドロ-1-メチルナフタレンは2-メチルナフタレンとOV-101 ガラスキャピラリーカラムによるガスクロマトグラフ分析では分離できず、OV-17 カラムを併用して分離、定量した。アセナフテンからはテトラヒドロアセナフテンが容易に生成し、フェナンスレンからは各種水素化物が検出された。しかし1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-オクタヒドロフェナンスレンおよびパーヒドロ体と予想される成分は液化反応生成物のクロマトグラフでは他の成分との区別が困難であった。ジベンゾフランおよびフルオレンについても各々の、単独で反応を行った場合の生成物中には相当する水素化物と予想される成分を検出したが、液化反応生成油中ではそれらの確認、定量分析は困難であった。原料油および各種反応生成油についての酸-塩基抽出結果によると、いずれの場合にも塩基性油の収量は数%以下と低く、キノリン、イソキノリン誘導体が微量検出されたのみであった。酸性抽出油は原料中には多量含まれており、その主な成分は原料基準でフェノール:0.07 wt %, クレゾール:0.72 wt % などであった。しかし反応温度370℃, 水素圧100 kg/cm²およびLHSV 1hr⁻¹の条件下での生成油中のフェノール並びにクレゾールの濃度はNi-Mo-Al₂O₃系触媒の場合それぞれ0.02, 0.04 wt % 以下、Co-Mo-Al₂O₃系触媒では0.01, 0.01 wt % と低く、水酸基は容易に脱離されるものと考えられる。なお抽出操作前後の回収率は原料油で約97 wt %, 反応生成油では91 wt % と若干低く、特に生成油の場合には抽出過程で使用するエチルエーテルを除去する段階で軽質炭化水素が同伴、散逸するためと考えられる。しかし原料油についての抽出操作による回収率を考慮すると、生成油についてもフェノール類は抽出油中にはほぼ回収されているものと推測される。

2.3.5 触媒種の相違による反応生成油組成の変化

Co-Mo-Al₂O₃系触媒およびNi-Mo-Al₂O₃系触媒を用い、反応温度370℃, 反応圧力100 kg/cm², LHSV 1hr⁻¹, 水素:試料比, 1000:1 (vol/vol) の条件で得られた生成油組成と原料油組成とを比較検討した。表2-3によると例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの収量はNi-Mo-Al₂O₃系触媒の方が多い。トルエンの収量は逆にCo-Mo-Al₂O₃系触媒の方が大となっており、全体的に前者の方がベンゼン環の水素化活性が秀れていることがわかる。類似の反応性はテトラリン-ナフタレンの系についてもあてはまり、Co-Mo-Al₂O₃系触媒反応による生成油中のテトラリン/ナフタレン比が約5.4であるのに対してNi-Mo-Al₂O₃系触媒では約16.7と増加しており、cis- および trans- デカリンの収量も増加している。Ni-Mo-Al₂O₃系触媒の方が芳香核の水素化活性が高い事実は、Ni-Mo-Al₂O₃系触媒での方がアセナフテン、ジベンゾフラン、フルオレンおよ

びフェナンスレン等がより減少していること、並びにテトラヒドロアセナフテン等の生成量が増加していることからわかる。次に本研究では、メチルナフタレンーメチルテトラリン系並びにフェナンスレンおよびその水素化生成物系を特に対象とし、各反応条件下における個々の化学種の反応挙動を、触媒種と関連させて検討した。メチルナフタレンーメチルテトラリン系の解析に当っては、反応生成物中の個々のメチルテトラリン量から当初原料油中に含まれていた各々の存在量を単純に差し引いたものを個々のメチルテトラリンの見かけ上の生成量とした。1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-2-メチルナフタレン (2-メチルテトラリン, 2-MTと略記) と5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-メチルナフタレン (6-メチルテトラリン, 6-MTと略記) は2-メチルナフタレン (2-MNと略記) から、また1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-メチルナフタレン (1-メチルテトラリン, 1-MTと略記) と5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-メチルナフタレン (5-メチルテトラリン, 5-MTと略記) は1-メチルナフタレン (1-MNと略記) からのみ生成すると仮定して、2種の触媒反応による個々のメチルテトラリンの生成量を表2-3の結果から次のように計算した。



いずれの触媒反応の場合にも、また1-MNおよび2-MNの両者に共通して、メチル基の置換している芳香核の方が他方より水素化され易い。すなわち6-MTおよび5-MTの方が2-MTおよび1-MTよりも多く生成している。1-MNについては Chien ら¹⁰⁾ が種々の方法で処理した Co-Mo-Al₂O₃系触媒を用いて、450および500℃、水素初圧1,000 psi (70.3kg/cm²) の条件でオートクレープ実験を行い、5-MT / 1-MT 生成比は450℃で1.4~1.7、500℃で1.1~1.6であり、同様の処理をした触媒については上記の値は低温ほど大きいと報告している。本研究で得られた Co-Mo-Al₂O₃系触媒についての値は370℃で2.5であり、Chien ら¹⁰⁾ の報告とよく一致した傾向を示している。Ni-Mo-Al₂O₃系触媒での5-MT / 1-MT 生成比は2.1とやや小さい。2-MNから生成する6-MT / 2-MT 生成比を同様に算出すると1.5 (Co-Mo-Al₂O₃) であった。一方フェナンスレンの減少率は表2-3に示すように、Ni-Mo-Al₂O₃系触媒よりも大きく、前者の触媒の方が水素化活性が大きいことを示している。Shabtai ら¹¹⁾ は硫化した Ni-Mo-Al₂O₃、Ni-W-Al₂O₃ および Co-Mo

—Al₂O₃系触媒を用いてフェナンスレンの水素化反応を行い、各種反応条件下における水素化フェナンスレンの組成変化について検討している。それによると1, 2, 3, 4-テトラヒドロフェナンスレンを経由して1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフェナンスレンを生成し、反応温度300℃以上では1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフェナンスレンが主生成物で、少量の1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-オクタヒドロ体および9, 10-ジヒドロ体が生成した。また前生成物の芳香族性がNi-W-Al₂O₃系触媒で最も低くなり20~25%であったことからCo-Mo-Al₂O₃系触媒よりも前者の触媒の方が水素化活性の大きいことを報告している。表2-3に示すように本実験の結果でもいずれの触媒系でも1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフェナンスレンが最も多く、9, 10-ジヒドロフェナンスレンの生成は微量で、Ni-Mo-Al₂O₃系触媒の場合には原料油中よりもその濃度が低下した。1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ体とテトラヒドロ体の組成比を見るとNi-Mo-Al₂O₃系で約3, Co-Mo-Al₂O₃系では1.7と前者の触媒の方が水素化能が大であることを示唆している。

2. 3. 6 Ni-Mo-Al₂O₃系触媒による生成油組成に及ぼす反応温度の影響

Ni-Mo-Al₂O₃系触媒を用いて、反応圧力100kg/cm²およびLHSVを1 hr⁻¹と一定にして、反応温度を350, 370および390℃に変化させた場合の生成油組成の変化を検討し。表2-3によるとシクロヘキサン、ベンゼンおよびインダン誘導体並びにデカリン等については反応温度の上昇に伴ってエチルメチルシクロヘキサンおよび1-メチルインダンなどの例外を除いて、生産量が増加している。これに反してテトラリン、ナフタレン誘導体、ビフェニル、ジベンゾフランおよびフェナンスレン等の生成量は図2-8に示すように総体的に反応温度の上昇と共に低下しており390℃で特に顕著になっている。

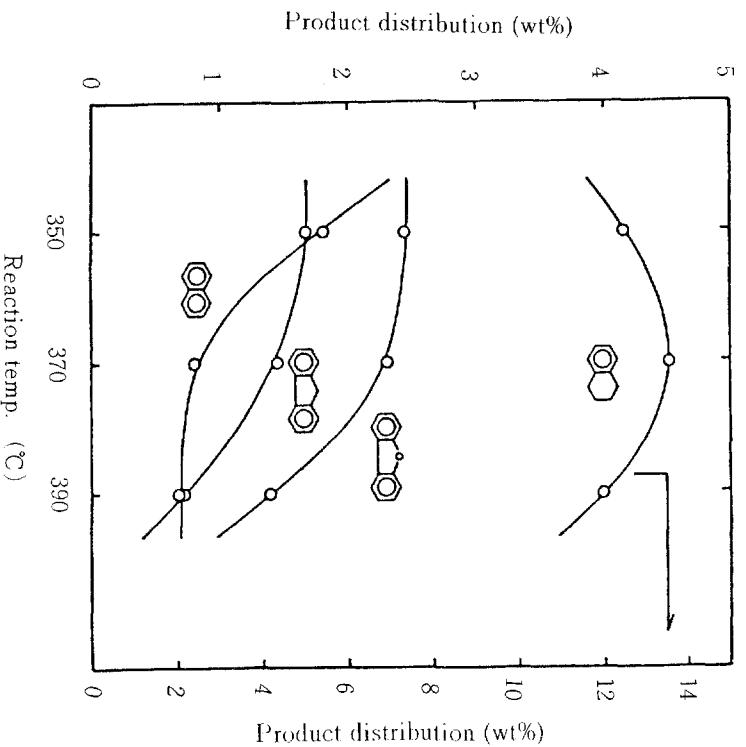


図2-8 反応生成物分布に与える反応温度の効果

Patzer ら¹²⁾ は 1-メチルナフタレンの水素化反応を各種触媒存在下 316~399℃, 水素圧 6.8 MPa (68 kg/cm²) の条件で行い, 生成物中のテトラリン/ナフタレン生成比が触媒の種類に関係なく約 0.5 であったことから, その条件下での平衡組成比であろうと報告している。この平衡値を目安にすると図 2-8 に示したテトラリン/ナフタレン比は 0.5 よりもはるかに大きく, 平衡状態から離れているものと考えられる。図 2-8 に示すように, テトラリンの濃度が 390℃ で減少しているのは主にデカリン類へ更に水素化されたためと考えられる。ビフェニル, ジベンゾフランおよびフェナンスレンの生産量が 390℃ で減少しているのも主に逐次的水素化反応によるものと考えられる。

反応温度によるメチルテトラリン-メチルナフタレン類の組成変化を図 2-9 に示した。

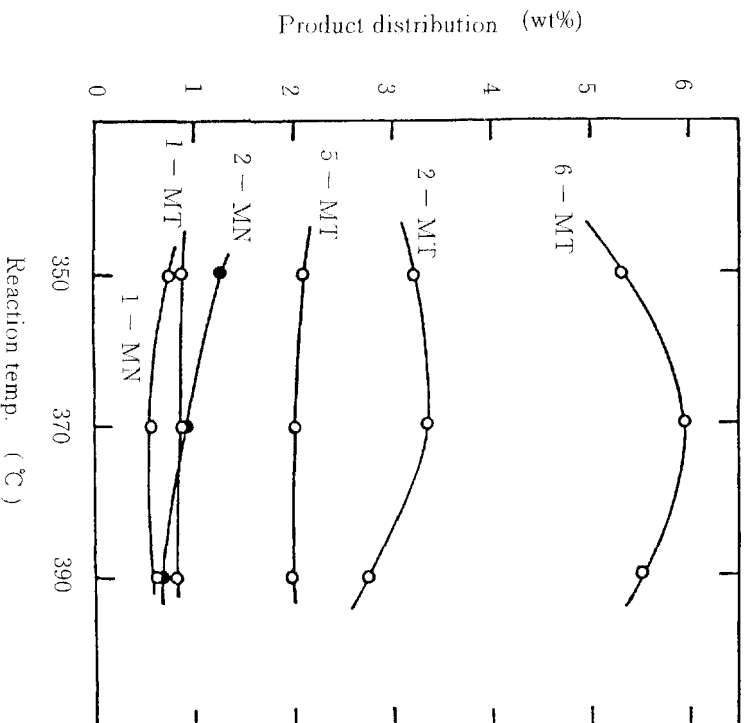


図 2-9 メチルナフタレン類およびメチルテトラリン類の分布に与える反応温度の効果

6-MT および 2-MT の生成量が 370℃ で上昇しているものの, 最終的には低下している。その他 2 種のメチルナフタレンは反応温度の上昇と共に低下し, 1-MT および 5-MT の生成量はほとんど一定であった。前述同様の手法に従って, 6-MT/2-MT の比を推算すると 350℃ で 1.5, 370℃ で 1.7, 390℃ で 2.0 と徐々に増加し, 5-MT/1-MT 比は 350℃ で 2.3, 370℃ で 2.1 とわずかながら減少するものの 390℃ では 3.1 と増加する。反応温度の相違によるメチルテトラリン類の生成比率の変化は, 主に逐次的水素化反応によってメチルデカリン類が生成したためと考えられる。しかし本研究の実験状況では, 種々の化合物が共存しているため, メチルテトラリンの一部が他の化合物の反応への水素供与体として働く可能性も考えられる。

反応温度によるフェナンスレンおよびその水素化誘導体の組成変化を図2-10に示した。

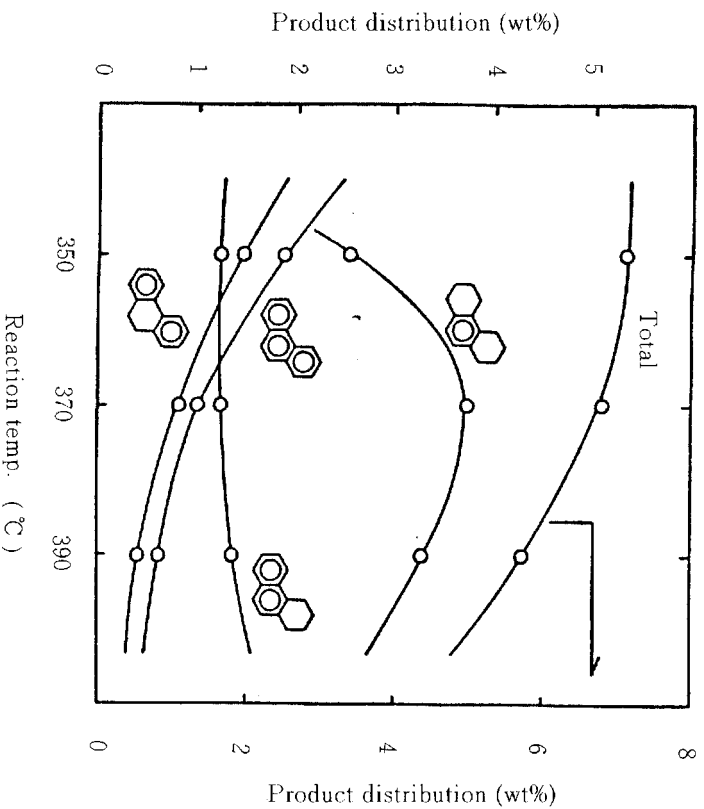


図2-10 フェナンスレン誘導体の分布に与える反応温度の効果

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフェナンスレンは370°C付近で極大生成量を示し、それ以上の反応温度の上昇では減少した。図2-10に示したフェナンスレン類の総量も370°C以上の反応温度では減少の傾向を示し、更に水素化反応の進んだ1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-オクタヒドロフェナンスレンの生成を確認している。また3木ら¹³⁾はフェナンスレンの水素化反応を各種触媒の存在下、300~400°Cの反応温度で行い、1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-オクタヒドロフェナンスレンの生成を確認している。またShabtaiら¹¹⁾は前節で触れたフェナンスレンの水素化反応実験の結果より反応後期には反応温度の上昇に伴い、パーヒドロフェナンスレンが多量生成したと報告している。本研究でもオートクレーブを用いてNi-Mo-Al₂O₃系触媒存在下でのフェナンスレンの水素化反応を試み、1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-オクタヒドロパーヒドロフェナンスレンと予想されるピークを見い出したが、ガスクロマトグラフおよびGC/MSクロマトグラフ上では標準試薬が入手出来なかったこと等から、これらの化合物の同定には至らなかった。

2.3.7 生成油組成に及ぼす反応圧力の影響

Ni-Mo-Al₂O₃系触媒を用い、反応温度370°C, LHSV 1 hr⁻¹として反応圧力を25, 50および100 kg/cm²に変化させた場合の生成油組成の変化を検討した。表2-3によるとシクロヘキサン誘導体は反応圧の上昇と共に生成量が上昇している。しかしベンゼン誘導体はほぼ一定の値を保持するか、反応圧力50 kg/cm²で生成量のピークを示し、100 kg/cm²では減少している。

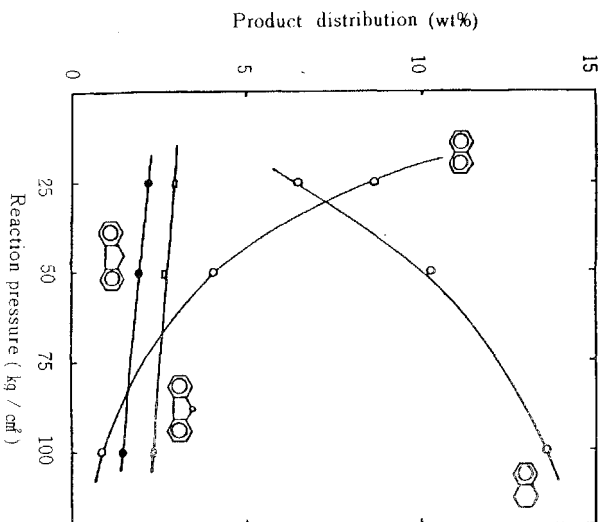


図 2-11 反応生成物分布に与える反応圧力の効果

それ以外の主な生成物の挙動を図 2-11 に、またメチルテトラリン系—メチルナフタレン系の組成変化を図 2-11 に示した。図から明らかなようにテトラリンの生成量は反応圧力の上昇と共に急激に増加し、逆にナフタレンは減少した。それ以外のジベンゾフラン、フレオレンおよびフェナンスレンは反応圧力の上昇に伴って徐々に減少している。

また図 2-12 から明らかなようにメチルテトラリンおよびメチルナフタレンの組成変化が高くなるにつれて、一定値に近づくが、メチルテトラリン類はすべて生成量が増加し、一方メチルナフタレン類は低下の傾向を示した。

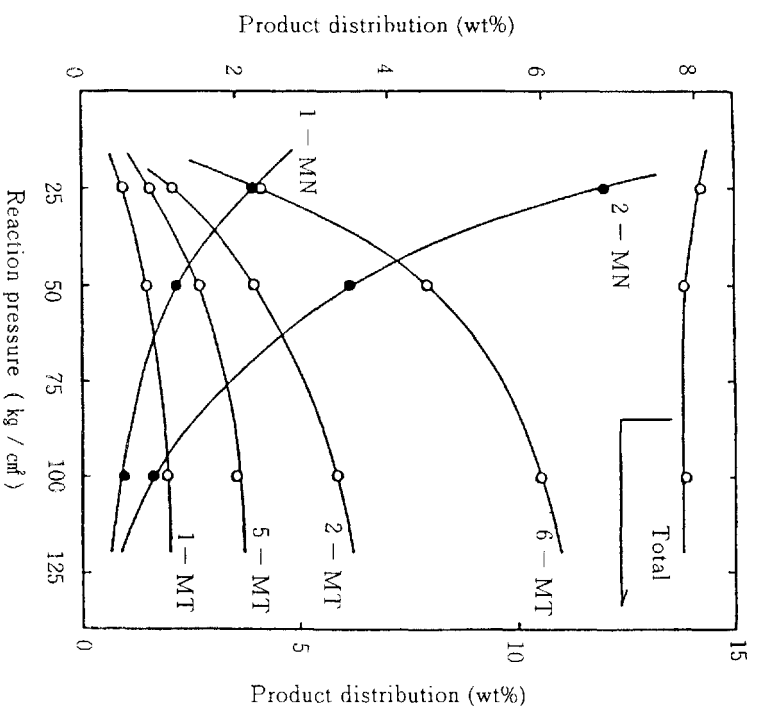


図 2-12 メチルナフタレン類およびメチルテトラリン類の分布に与える反応圧力の効果

図2-12に示したこの系での総量がほとんど変化していないことからメチルデカリン類への水素化はあまり起こっていないものと考えられる。メチルデカリン類は確認できなかった。またその異性化生成物であるメチルインダン類の生成量は表2-3に示すように圧力に対してあまり変化していなかった。次にフェナンスレンおよびその水素化生成物組成による変化を図2-13に示した。

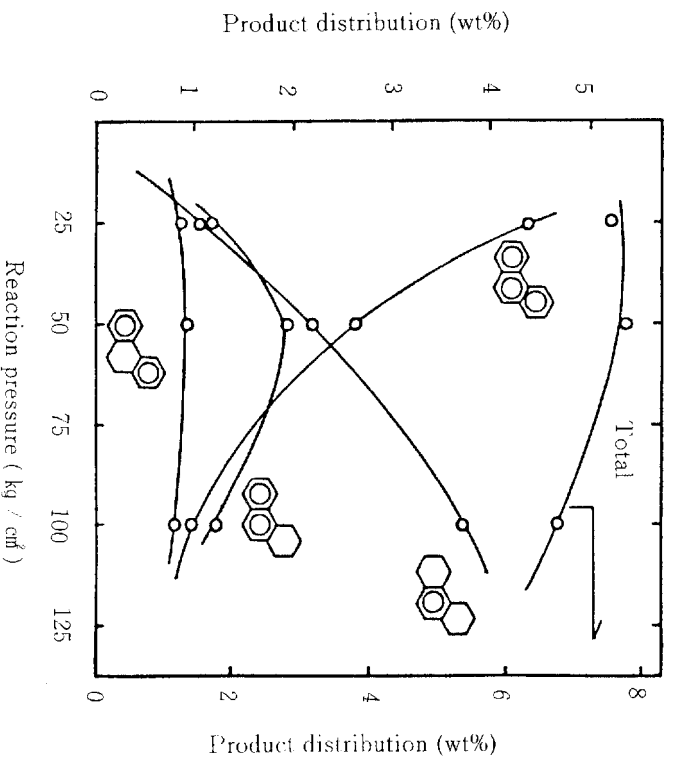


図2-13 フェナンスレン誘導体の分布に与える反応圧力の効果

この系での総量は図2-10の反応温度の変化による挙動と同様、反応圧力の上昇と共に減少し二次的な水素化物に移行したものと考えられる。しかし反応温度の変化による挙動と異なる点はテトラヒドロフェナンスレンが反応圧力50 kg/cm²付近で極大値を示し、その後は減少する。一方1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ体は増加傾向を示している点である。このことは石炭液化油の二次水素化反応からの生成油に対して望ましい成分組成の一つが水素供与性溶剤を高収率で得ることとすれば、本実験の条件範囲では反応圧力の効果の方が大きかった。さらに液化油の主な成分の一つであるアセナフテンの反応挙動についてみると、オートクレーブによるアセナフテン単独の水素化反応から370℃程度の反応温度では比較的容易にテトラヒドロアセナフテンが生成することが確かめられた。これら2種の化合物の反応性を表2-3の結果から検討すると、まず反応温度の変化に関してはアセナフテンは多少その生成量が減少する程度であるが、テトラヒドロアセナフテンは390℃で生成量が急激に減少してい

る。ガス生成物の収量が非常に微量であることから、逐次的水素化反応によってパーヒドロアセナフテンに転化したものと推測されるが詳細を確認するには至らなかった。これに対して反応圧力の上昇に関してはアセナフテンが減少し、相当量のテトラヒドロ体が生成し、両者の総計はほぼ一定に保たれている。この場合には分解またはパーヒドロ体への水素化反応の可能性は低いものと考えられる。

2.3.8 太平洋炭 SRC 溶液の Ni-Mo 系触媒による水素化処理

表 2-4 に実験条件と各整定区間での物質収支を示した。

表 2-4 石炭抽出溶液の水素化処理条件およびその物質収支

RUN	208-10	208-13	208-16	208-19
Experimental Condition				
Temperature (°C)	375	400	420	450
Pressure (kg/cm ² G)	150	150	150	150
Feedstock (g/h)	103.1	101.9	99.6	101.0
Hydrogen (l/h)	99.5	96.8	102.6	102.3
	9-12	18-21	27-30	36-39
Mass Balance				
Input (g/h)				
Hydrogen	9.0	8.7	9.2	9.2
Feedstock	103.1	101.9	99.6	101.0
Total	112.1	110.6	108.8	110.2
Output (g/h)				
Hydrogen	5.2	4.1	4.9	4.7
Gaseous Product	0.6	1.1	2.2	4.8
CH ₄	0.09	0.26	0.57	1.38
C ₂ H ₄	0.12	0.27	0.52	1.16
C ₃ H ₂	0.16	0.31	0.61	1.31
C ₄ H ₁₀	0.13	0.22	0.43	0.86
CO	+	+	+	+
Light oil	2.3	2.3	3.7	2.9
Heavy oil	95.7	95.9	92.1	89.9
Total	103.8	103.4	102.9	102.3
Output/Input (%)	92.6	93.5	94.6	92.8
H ₂ /Feed (%)	3.7	4.5	4.3	4.5
Carbon Balance (%)	98.3	97.5	98.1	99.1

回収率は92.6~94.6%であるが、生成ガスおよび水添処理油から算出した炭素バランスは97.5%に保たれており、回収率低下の原因は主に、水として除去された酸素に由来するものと考えられる。

表 2 - 5 留出油のガスクロ分析結果

	208-F (206-F)	208-10 (206-11)	208-13 (206-14)	208-16 (206-17)	208-19 (206-20)
Temperature(℃)	—	375	400	420	450
alkylbenzenes & alkylcyclohexanes	3.77 (0.77)	13.40 (6.36)	18.00 (11.67)	18.91 (12.78)	21.85 (21.79)
t-decalin	0.02 (-)	2.44 (0.32)	4.06 (0.79)	3.74 (0.99)	2.23 (1.51)
c-decalin	0.06 (-)	1.10 (0.11)	1.46 (0.59)	1.32 (0.63)	0.83 (0.64)
tetralin	0.82 (0.59)	13.61 (15.24)	10.94 (17.04)	10.82 (13.75)	9.97 (13.05)
naphthalene	14.07 (13.55)	0.43 (2.68)	0.89 (1.17)	1.37 (1.57)	3.65 (4.25)
2-methyltetralin	0.14 (-)	1.80 (2.11)	1.40 (2.17)	1.39 (1.63)	1.27 (1.58)
1-methyltetralin	0.75 (-)	0.89 (1.13)	0.83 (1.11)	0.79 (0.84)	0.67 (-)
6-methyltetralin	0.61 (0.58)	3.02 (3.27)	3.14 (3.34)	2.80 (3.09)	2.66 (2.89)
5-methyltetralin & 2-methylnaphthalene	4.99 (5.08)	2.39 (3.01)	3.14 (2.99)	3.76 (3.41)	4.53 (4.56)
1-methylnaphthalene	2.44 (2.67)	1.15 (1.99)	1.14 (1.75)	1.21 (1.74)	1.72 (1.42)
Bicyclohexyl	0.21 (-)	5.20 (2.14)	5.50 (2.79)	5.74 (2.45)	5.20 (0.19)
Biphenyl	2.08 (2.98)	1.60 (3.10)	1.31 (2.71)	1.53 (2.93)	2.24 (2.63)
2a,3,4,5-tetrahydro- acenaphthene	0.79 (0.79)	8.98 (12.68)	7.06 (11.80)	6.73 (10.40)	4.77 (6.23)
Acenaphthene	13.70 (6.23)	2.50 (2.44)	2.55 (2.71)	3.11 (2.55)	4.98 (1.88)
Dibenzofuran	15.90 (16.37)	9.26 (11.25)	4.70 (7.87)	3.21 (6.52)	1.96 (2.13)
Fluorene	7.04 (5.27)	2.62 (3.44)	1.18 (2.45)	1.34 (2.47)	2.89 (2.14)

SRC 転化率 (表 2 - 6) は 375℃ の 37.5% から 450℃ の 83.5% へ反応温度とともに上昇し, Co-Mo / Al₂O₃ の場合の 23.1~79.7% に比べわずかなではあるが分解率が高い。

図 2-14に水添処理油の温度に対する沸点留分分布を示した。

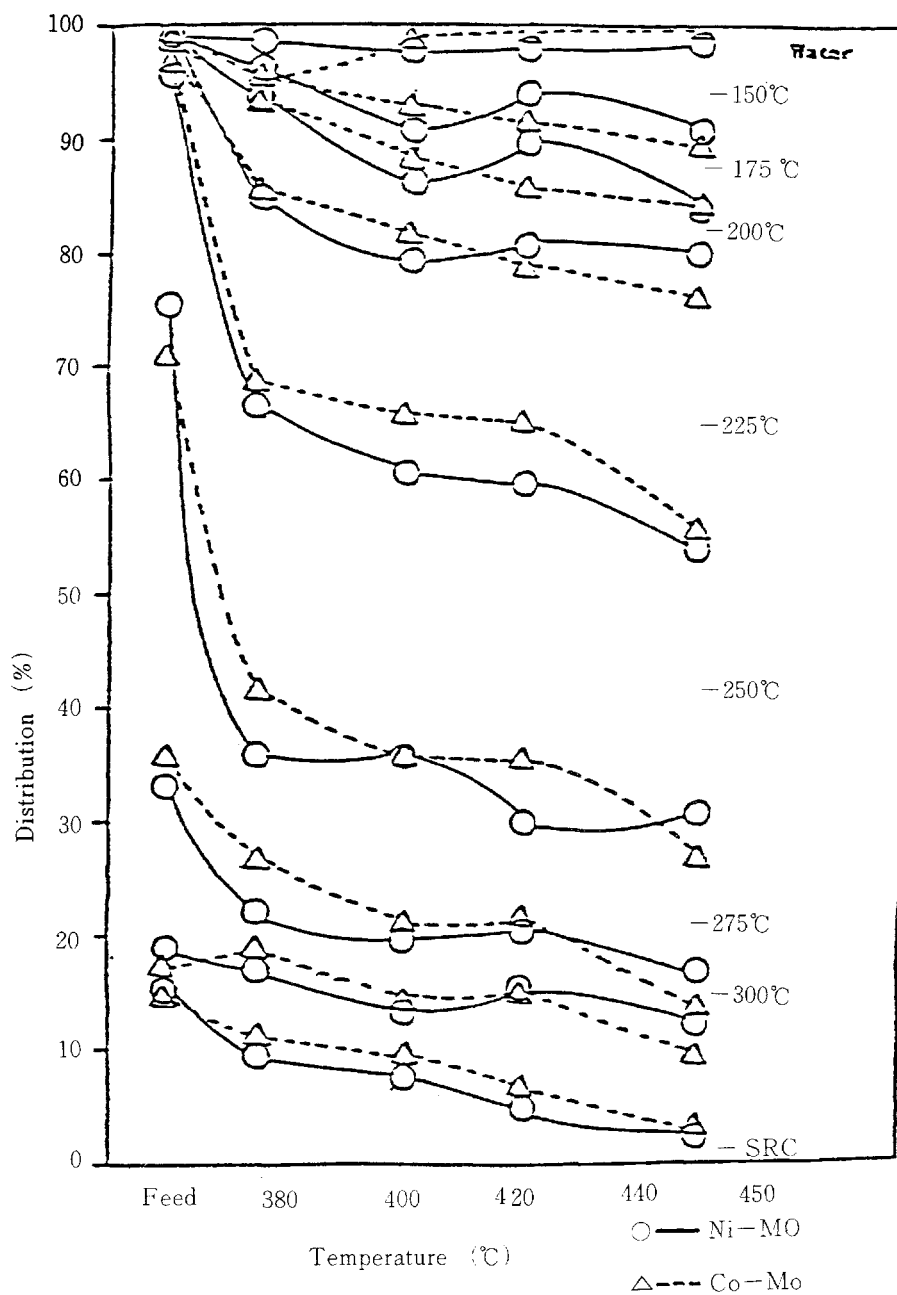


図 2-14 水素化処理油の沸点分布と反応温度との関係

200～250℃留分が約50%を占め、Co-Mo / Al₂O₃と比較すると相対的に低沸点留分が増大している傾向がみられる。

図 2-15には、¹³C-NMR 測定 (INEPT 法¹⁵⁾ および前報¹⁶⁾ のケミカルシフトデータより算出) から求めた各炭素種の分布を示した。

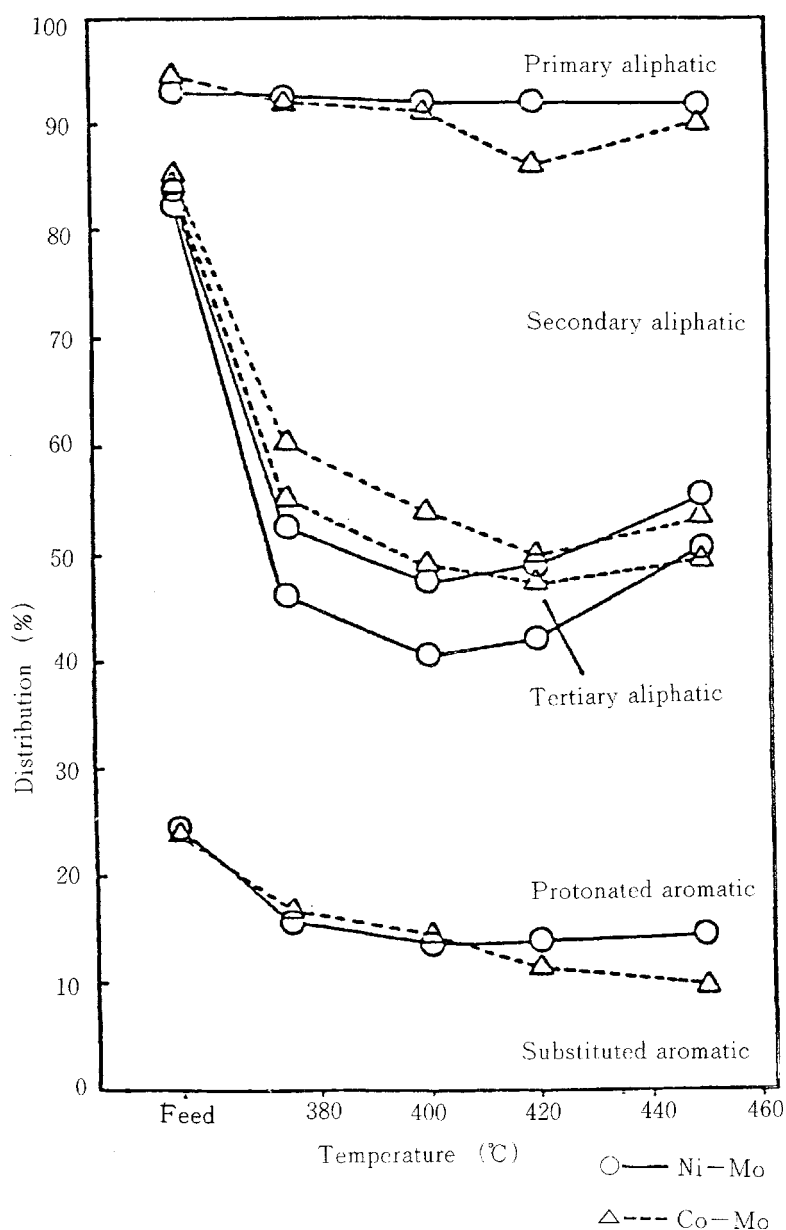


図 2-15 水素化処理油中の各種結合様式の炭素分布と反応温度との関係

fa (Substituted + Protonated aromatic) は0.4~0.5の間を推移し、Ni-Mo / Al₂O₃の方がfaの値が低く、2級および3級脂肪族炭素分率が高く、芳香族間の水添がより進行したことを示し、上記の沸点留分分布とよく対応している。

留出油のGC分析(表2-5)から、主成分はアルキルベンゼン、アルキルシクロヘキサンおよびテトラリン誘導体であり、前者は温度と共にし、高温下では水添分解が進行することを示している。原料油中に多く含有されるアセナフテン、ジベンゾフランおよびフルオレンは水添を受けて濃度が減少し、その結果、テトラヒドロアセナフテン、ビシクロヘキシル量が増大したものと考えられる。Co-Mo / Al₂O₃の結果と比較するとNi-Mo / Al₂O₃ではデカリン、ビシクロヘキシルの生成が顕著であり、核水添の活性が高い。

表 2-6 には, SRC の構造パラメーターと生成物の元素分析結果を示した。

表 2-6 元素分析値および SRC の構造指数

Sample	Taiheiyo coal	washinghing oil	208-Feed oil	SRC	208-10 oil	SRC	208-13 oil	SRC	208-16 oil	SRC	208-19 oil	SRC
Temperature (°C)	-	-	-	-	375	-	400	-	420	-	450	-
C (daf, %)	77.32	90.28	89.37	87.39	87.70	90.16	87.96	91.09	88.36	91.58	88.71	91.80
H (daf, %)	6.45	6.82	7.01	6.37	9.62	8.46	10.42	8.41	10.32	8.07	9.76	7.89
N (daf, %)	1.36	0.81	0.99	1.82	0.38	0.70	0.24	0.50	0.37	0.35	0.23	0.31
S (daf, %)	0.29	0.23	0.32	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-
O _{diff} (daf, %)	14.58	9.86	2.31	4.29	2.30	0.68	1.30	-	0.95	-	1.30	-
Ash	15.80											
H/C	0.99	0.90	0.94	0.88	1.32	1.13	1.42	1.11	1.40	1.05	1.32	1.03
SRC conversion (%)						37.5		49.5		67.3		83.5
MW				542		477		386		349		290
fa				0.74		0.53		0.56		0.60		0.65
Hau/ca				0.74		0.67		0.68		0.66		0.69
σ				0.37		0.48		0.44		0.36		0.28
n				2.1		3.0		2.9		2.9		3.0
Rn/Rt				0.30		0.42		0.41		0.37		0.32

上記のように, Ni-Mo / Al₂O₃, ジベンゾフランに代表される環内酸素は, 芳香環の飽和が進行するために除去されやすいと考えられるが, 留出油中には最低でも32%の酸素および18%の窒素が残留しており, 後者は SRC 中にも含まれている。

SRC の構造解析から, SRC の芳香環は 4 環程度である。Co-Mo / Al₂O₃ との比較では, n (平均脂肪族側鎖長) 並びに Rn / Rt (全環数に対するナフテン環数比) がわずかではあるが増大しており, 前述の留出油と同様に SRC もまた水添がより進行していることが伺われる。

2.3.9 文献

- 1) Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Koguchi, K., Nakamura, E., J.Japan Petrol.Inst., **27**, (1), 70 (1984).
- 2) Hosoi, T., Sunami, Y., Hayakawa, K., Shirafuji, T., Kato, M., Minami, R., Sumitomo Kinzoku, **34**, (3), 48 (1982).
- 3) Ternan, M., Brown, J., Fuel, **61**, 1110 (1982).
- 4) Rollmann, L.D., J.Catalysis, **46**, 243 (1977).

- 5) Hara, T., Tewari, K.C., Li, N.C., Fu, Y.C., ACS Preprint, Division of Fuel Chemistry, **24**, (3), 215 (1979)
- 6) Odebunmi, E.O., Ollis, D.F., J.Catalysis, **80**, 56 (1983).
- 7) Odebunmi, E.O., Ollis, D.F., J.Catalysis, **80**, 65 (1983).
- 8) Odebunmi, E.O., Ollis, D.F., J.Catalysis, **80**, 76 (1983).
- 9) Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Koguchi, K., Nakamura, E., J.Japan Petrol.Inst., **27**, (1), 70 (1984). Ukegawa, K., Kondo, T., Matsumura, A., Koguchi, K., Nakamura, E., J.Japan Petrol.Inst., **27**, (3), 242 (1984).
- 10) Chien, P.L., Sellers, G.M., Weller, S.W., Fuel Processing Technology, **7**, 1 (1983).
- 11) Shbtai, J., Veluswamy, L., Oblad, A.G., ACS preprint, Division of Fuel Chemistry, **23**, 107 (1978).
- 12) Patzer, Il, J.F., Farrauto, R.J.Montagna, A.A., Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev., **18**, 625 (1979).
- 13) Miki, Y., Sugimoto, Y., Nippon Kagaku Kaisha, **5**, 704 (1983).
- 14) 稲葉ら, 燃料協会誌, **63**, 141 (1984)
- 15) Doddrell ら J.Am.Chem.Soc. **102**, 6388 (1980)
- 16) Maekawa ら Fuel, **58**, 864, (1979)

2.4 今後の課題

石炭液化油中質油留分と石油系の相当留分を混合して水素化处理し、得られる生成油の組成、性状を調べる。また、異なるプロセスから得られた中質油留分を水素化处理し、生成油の性状から改質の効果を調べ、重質成分の軽質化、クリーン化についても検討する。さらに、石炭液化油の貯蔵時における変化を調べ、その原因究明と劣化の防止法開発を図る。

2.5 要約

2.5.1 生成油性状に及ぼす水素化处理条件の影響

溶剤抽出液化プラントから得られた石炭液化油中質油留分の Ni-Mo-Al₂O₃ 系および Co-Mo-Al₂O₃ 系工業用触媒による水素化处理を行った結果、反応温度の上昇、水素圧力の増加、LHSV の減少に伴って、脱窒素率、脱酸素率、生成油の H/C はいずれも高くなるが、温和な反応条件下では酸素は窒素よりも除去されやすく、反応条件が厳しくなるに伴って窒素の方が酸素よりも除去されやすくなる。Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒は脱窒素反応、水素化反応では Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒よりも秀れているが、両触媒の脱酸素活性の差は小さい。また、分解活性はほぼ同程度である。脱窒素反応の見かけの活性化エネルギーは Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒、Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒でそれぞれ 25.7, 21.9 kcal/mol であった。

2.5.2 生成油組成に及ぼす水素化处理条件の影響

前述の石炭液化油の中質油留分を Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒を用い、比較的温和な条件で水素化处理し、その生成油組成の変化を観測することにより、触媒種の相違ならびに、水素化反応に対する反応温

度および反応圧力の影響を検討した。その結果 Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒の方が Co-Mo-Al₂O₃ 系触媒よりも芳香核の水素化活性が高く、Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒による反応では反応温度および反応圧力が上昇するほど水素化反応性は高くなるが、オクタヒドロフェナンスレン等の場合には 390℃ の高温では水素化生成物濃度の低下が認められ、主に、より水素化反応の進んだパーヒドロフェナンスレン等のような化合物が生成したものと考えられた。パラフィン類の反応性は非常に低く、本実験の条件範囲ではその含有量はほとんど変化しなかった。

2.5.3 太平洋炭 SRC 溶液の水素化処理

Ni-Mo / Al₂O₃ 系触媒を用い、太平洋炭抽出溶液の水素化処理を行った結果、200~275℃ 留分が主となり、デカリン、ビシクロヘキシルなど芳香環が完全に水添された生成物を与えることが示された。

ヘテロ原子の除去に関しては、硫黄は完全に除去されるが酸素、窒素は残存し、脱酸素率は最高 68%、脱窒素率は 82% であった。窒素は SRC 中にも留出油の場合と同様に残存し除去し難い。

Co-Mo / Al₂O₃ 触媒を用いた結果との比較から、Ni-Mo / Al₂O₃ では脂環化合物の生成、H/C の上昇が顕著であり、また低沸点留分の増加、SRC の分解率の上昇が認められた。しかし、循環溶剤の性能の観点からは、プロトンドナー性の低いデカリンの生成は好ましくなく、むしろ、Co-Mo / Al₂O₃ 系触媒で示されたように、テトラリン生成が望ましいと考えられる。

3. 生成物の利用の研究

3.1 目的およびこれまでの経緯

石炭液化の研究開発が進展すると共に各プロセスに基づく各種石炭からの生成油が得られるようになり、これらの液化油の評価と改質利用を研究課題とすることが必要な段階に到達した。この観点から本研究項目では液化油についてその組成、性状を調べ、エンジンテストを実施してその評価法を検討すると共に改質利用とその効果を明らかにすることを目的とする。

昭和58年度では、研究の手はじめに抽出液化プロセスにより得られた石炭液化油の180～450℃留分についてその性状分析を行うと共に改質実験装置を設置し、予備実験として Co-Mo / Al₂O₃, Ni-Mo / Al₂O₃ 触媒による水素化処理を実施した。また、エンジンテスト用の排ガス分析装置の付設整備を実施した。昭和59年度においては、前年度の結果に基づき、Ni-Mo-Al₂O₃系触媒を用い、三種の反応条件において液化中質油留分の水素化処理を行い、原料油およびその水素化処理油と市販の軽油を混合調整し、それを試料として現在の軽油の JIS 規格とその適合性について検討した。さらに、これらと市販軽油の混合試料について、その性状分析と JIS 試験を行い、灯油としての適合性について検討した。また、エンジンテスト用付設設備である定体積型排出ガス希釈採取装置を設置した。

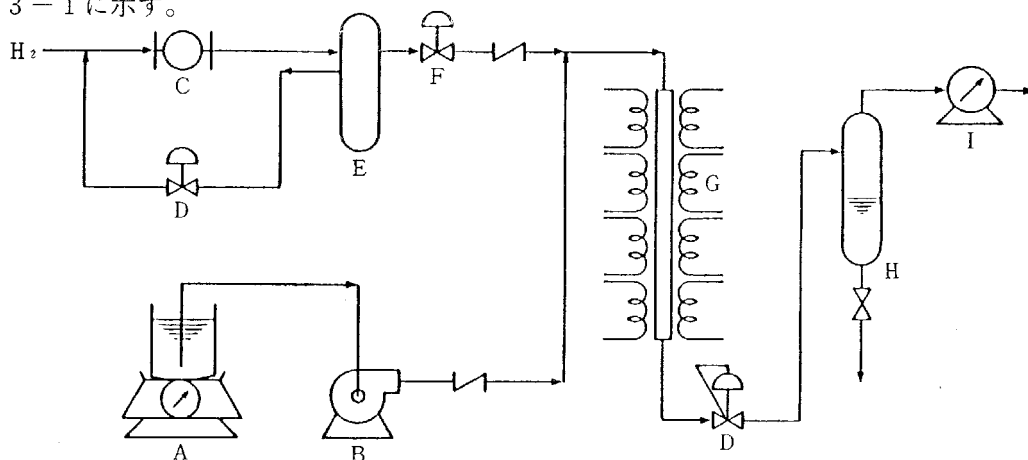
3.2 実験

3.2.1 原料および触媒

原料は前報¹⁾と同じ溶剤抽出液化プラントにより得られた石炭液化油の中質油留分(180-450℃)であり、触媒も前報¹⁾と同じ Ni-Mo-Al₂O₃ を用いた。

3.2.2 液化油中質油留分の水素化処理

水素化処理に利用した連続反応装置は前報より処理量の多いダウンフロー型の固定床反応装置でその概要を図3-1に示す。



A: Feedstock, B: Pump, C: Compressor, D: Pressure regulator, E: Accumulator
F: Discharge regulator, G: Reactor, H: Gas-liquid separator, I: Gas meter

図 3-1 装置のフロー図

反応管は内径21.2mm、長さ2 mで、触媒200m l を充填した。反応管上部の空間にはガラスビーズを充填した。

反応は前報¹⁾と同様の予備硫化後、所定の反応条件で通油し、活性を安定させたのち、試料を採取した。反応条件は、反応温度370℃、反応圧力25kg/cm²;370℃、100kg/cm²;390℃、100kg/cm²の三点を選定した。なお、各条件とも LHSV は 1 hr⁻¹、水素と原料液化油の容積比は 1000L/L とした。

3.2.3 混合試料の調整

混合用の軽油の性状を表3-1に示す。

表3-1 石炭液化油中質油および石油系軽油との混合油の性質

Sample No.	Feed-Stock A	Hydrotreated Oils			Gas Oil G	Mixtures							
		B	C	D		AG-1	AG-2	BG-1	BG-2	CG-1	CG-2	DG-1	DG-2
Reaction Conditions													
Temp. (°C)		370	370	390									
Press. (kg/cm ²)		25	100	100									
LHSV(hr ⁻¹)		1.0	1.0	1.0									
H ₂ /Feed (Vol.Vol.)		1000	1000	1000									
Mix Ratio (Vol.Vol.)						A/G=50/50	25/75	B/G=50/50	25/75	C/G=50/50	25/75	D/G=50/50	25/75
Specific Gravity (15/4 °C)	0.9968	0.9757	0.9395	0.9335	0.8373	0.9163	0.8770	0.9067	0.8719	0.8887	0.8631	0.8851	0.8612
Viscosity (cSt at 30 °C)	5.60	3.73	3.16	2.99	4.13	4.57	4.18	3.74	3.85	3.51	3.81	3.43	3.74
Elementary Analysis													
C (wt %)	88.82	89.44	88.61	89.28	86.28	87.66	87.00	88.38	87.20	87.64	86.90	87.66	86.58
H (wt %)	8.78	9.20	10.54	10.72	12.55	10.91	12.04	11.30	12.36	12.02	12.70	11.98	12.63
O (wt %)	1.83	0.99	0.51	0.24									
N (wt %)	0.33	0.26	0.05	0.01									
S (wt %)	0.032												
H/C(atomic ratio)	1.178	1.226	1.417	1.431	1.871	1.483	1.649	1.524	1.680	1.634	1.741	1.628	1.738
Distillation (°C) (JIS K-2254)													
I.B.P.	205.0	153.0	142.0	145.0	209.0	199.5	201.0	181.5	197.0	159.0	193.0	171.0	182.5
5%	224.5	209.5	187.5	191.0	231.0	234.5	229.0	221.5	222.5	213.0	222.0	210.0	216.5
10%	232.5	219.0	205.5	206.0	243.0	229.0	240.0	231.0	235.5	225.0	235.0	223.0	229.5
30%	247.5	239.0	230.0	229.5	263.0	249.5	259.5	251.5	255.5	248.0	257.0	247.0	253.5
50%	267.0	259.5	248.0	249.0	281.0	269.5	279.0	272.0	275.5	269.0	276.0	267.5	273.5
70%	301.0	293.0	282.0	280.5	303.5	301.0	304.0	301.0	301.0	298.0	301.0	296.0	298.5
90%	352.0	345.5	335.5	333.0	337.5	347.5	341.0	341.0	336.5	340.5	337.0	337.5	336.0
95%	376.5	368.0	362.0	363.0	353.5	369.0	360.0	362.0	351.5	363.5	352.0	357.5	351.0
E.P.	382.0	372.0	366.0	368.0	359.5	370.5	370.0	375.0	355.5	372.0	364.5	373.5	359.5
Residue(vol. %)	3.0	3.5	3.5	2.5	2.0	3.0	2.5	2.5	3.0	2.5	1.5	2.0	2.5
¹³ C-NMR													
¹ H-NMR													
H _a	35.0	33.6	19.1	22.6	4.3								
H _b	21.7	21.3	21.4	15.4	6.8								
H _β	33.4	34.2	46.5	43.4	62.2								
H _γ	10.0	10.9	12.9	14.6	26.7								
Cetane No.(JIS K-2271)		18	23	24	56	30	42	35	44	37	45	38	46
Cetane Index (JIS K-2204)	4.9	8.2	14.5	16.5	57.7	26.3	41.8	30.0	42.7	35.2	46.1	36.0	46.2
Flash Point (°C) (ASTM D-976-80)	16.6	17.7	20.6	22.1	54.1	30.1	41.5	32.8	42.2	36.5	44.9	37.1	45.0
Flash Point (°C) (JIS K-2265)	92	64	51	48	84	87	86	73	79	63	72	60	69
Pour Point (°C) (JIS K-2269)	+15.0	+12.5	+2.5	-2.5	-7.5	+2.5	-5.0	0.0	-5.0	-2.5	-5.0	-2.5	-5.0
Reaction (JIS K-2252)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

軽油は市販のものを用いたが、凝固点降下剤は添加されていない。

試料の調整は、脱水処理した原料液化油あるいは水素化処理油と市販軽油を容積比で50：50，25：75の割合で混合し調整した。

3.2.4 灯油留分

灯油留分としての試料は前報⁵⁾のワンドアン炭からの液化油中質油留分およびその水素化処理油の160～250℃までの留分を用いた。その性状を表3-2に示す。

表3-2 石炭液化油灯油留分および石油系灯油との混合油の性質

(* : Obtained from hydrotreated oils of middle distillates)

Sample No.	Kerosene Fractions Obtained from Feedstock and Hydrotreated Oils				Kerosene K	Mixtures							
	AK	BK	CK	DK		AKK-1	AKK-2	BKK-1	BKK-2	CKK-1	CKK-2	DKK-1	DKK-2
Mix Ratio (vol/vol)						AK/K	AK/K	BK/K	BK/K	CK/K	CK/K	DK/K	DK/K
Specific Gravity (15/4℃)	0.9722	0.9552	0.9216	0.9171	0.7933	50/50	25/75	50/50	25/75	50/50	25/75	50/50	25/75
Viscosity (cSt at 30℃)	2.76	2.25	1.94	1.89	1.51	0.8836	0.8389	0.8749	0.8341	0.8580	0.8258	0.8559	0.8249
Elementary Analysis						1.92	1.66	1.74	1.60	1.67	1.58	1.66	1.57
C (wt %)	88.18	89.19	88.71	88.85	85.71	87.34	86.60	87.80	86.56	87.44	86.42	87.46	86.42
H (wt %)	8.88	9.28	10.67	10.77	14.17	11.32	12.62	11.56	12.78	12.35	13.15	12.38	13.15
O (wt %)	2.05												
N (wt %)	0.26	0.21	0.03	0.01									
H/C (wt %)	1.200	1.240	1.433	1.444	1.970	1.544	1.736	1.569	1.759	1.683	1.813	1.687	1.813
Distillation (℃) (JIS K-2254)													
I. B. P.	190.0	150.0	146.0	140.0	166.0	172.0	169.0	165.0	165.0	158.0	162.0	155.0	160.0
5%	212.0	195.0	178.0	174.0	177.0	185.0	180.5	180.0	179.0	177.0	179.0	171.0	175.5
10%	214.0	205.0	191.0	188.0	181.0	192.0	184.0	188.0	183.0	184.0	183.0	182.5	181.0
30%	222.0	219.0	211.0	210.0	193.5	207.0	199.0	205.5	199.0	200.0	198.0	201.0	196.0
50%	228.5	227.5	221.0	220.5	205.5	219.0	213.0	217.0	211.5	213.5	210.0	214.0	209.0
70%	240.0	238.5	232.0	232.0	220.5	231.0	225.5	230.0	226.0	226.0	224.5	226.5	222.5
90%	270.0	267.5	261.0	259.5	240.5	254.5	247.0	255.0	247.5	250.0	246.0	249.5	244.0
95%	294.0	290.0	280.0	279.0	249.0	274.0	260.0	275.0	261.5	266.0	258.5	264.0	255.0
E. P.	312.0	312.0	303.0	302.5	259.5	298.5	284.0	297.0	282.0	289.0	278.5	288.0	275.0
Residue (vol%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Flash Point (℃) (JIS K-2265)	80.0	57.0	45.5	42.5	51.0	59.0	56.0	53.5	53.0	48.0	50.0	45.5	49.0
Smoke Point (mm) (JIS K-2537)	5.5	6.0	7.0	7.5	23.0	8.0	12.0	9.0	12.5	10.5	14.0	11.0	15.5
Copper Corrosion (50℃, 3hr) (JIS K-2513)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Color (ASTM Scale) (JIS K-2580)	D8.0	L6.0	L0.5	L0.5	L0.5	D8.0	L6.5	L5.5	L4.0	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
Reaction (JIS K-2252)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Composition (area%) (Main Components)													
Alkyl cyclohexane	0.0	1.0	3.8	4.4									
Decalin (Cis+trans)	0.0	0.0	1.6	2.3									
Tetralin	10.3	12.4	23.3	23.2									
Naphtalene	20.1	16.0	1.4	1.1									
Methyl tetralin (total)	5.6	7.0	18.4	17.3									
Methyl naphtalene (α + β)	16.5	14.4	1.6	1.5									
Fluorene	1.0	1.0	0.7	0.5									
Dibenzofuran	1.7	1.5	1.2	0.9									
Phenanthrene	0.6	0.7	0.2	0.1									

表3-2の試料は前報の試料に対応し、AKは原料液化油中質油留分からの灯油留分を、BKは370℃、25kg/cm²、DKは390℃、100kg/cm²で水素化处理した生成油からの灯油留分であり、またKは市販灯油である。

さらに混合試料は液化油と市販灯油を容量比で50/50、25/75に混合調整したものである。

3.2.5 分析および試験法

比重、粘度の測定および炭素、水素の元素分析は通常のJIS法に従った。酸素は三田村理研製の電量滴定装置、窒素、硫黄はエンバイロテック社製の化学発光分析装置により分析した。なお酸素は完全に除去できなかった水分をカールフィッシャー法で滴定し補正した。蒸留性状は原料についてはエングレー蒸留およびガスクロ蒸留で、生成油はガスクロ蒸留のみに行った。また、¹H-および¹³C-NMRの測定は日本電子社製JMN-FX90Q型FT-NMR装置によって測定した。なお、Ca、Csの化学シフト範囲はそれぞれ100~149.2、8~58ppmとし、Ca/Cs + Caからfaを求め、Ha、H α 、H β 、H γ の帰属はそれぞれ6.2~9.2、2~4.17、1~2、0.5~1ppmとした。¹¹⁻¹⁴⁾。

液化油のガスクロマトグラフィーによる組成分析は、日立1363型ガスクロマトグラフを用い、カラムはOV101 50mのキャピラリーを使用した。

蒸留試験はJISK-2254、引火点はJISK-2265、反応試験はJISK-2252でセタン価はJISK-2204、ASTMD-976-80、流動点はJISK-2269に基づいて行い、灯油留分は灯油規格(JisK 2203-1982)に基づいて行った。なお、Jis試験法に準拠できなかった項目については、NEDOからの委託により燃料協会で検討した方法⁷⁾により行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 軽油としての性状と評価

表3-1に原料中質油留分、水素化处理油およびそれらと市販軽油との混合試料の性状とJIS試験の結果を示した。

原料液化油の引火点および反応は、JIS規格に適合しているが、芳香族成分が多いため、セタン指数は非常に低く、また流動点も高い。さらに、窒素、酸素が多く、軽油のJISには規定されていないが、安定性の面からもディーゼル燃料はもちろん単独で燃料油として使用するには問題があろう。この原料液化油を水素化处理した生成油についてみると、反応温370℃、反応圧25kg/cm²の温和な条件下で処理した生成油は、原料油よりもH/Cが増加し、fa値が減少しているものの、セタン価は、18と低く、また、窒素、酸素も多い。JISに適合しているものは粘度、引火点、反応である。反応温度370℃で反応圧を100kg/cm²とするとH/Cやfa値から水素化はかなり進んでいることがわかるが、市販軽油と比べるとまだ芳香族成分が多く、引火点、流動点、反応、粘度はJISに適合しているがセタン価は50以下である。また、反応温度を390℃に上げた場合、さらに脱窒素、脱酸素が進むが、同時に比重が低下し、H/Cが高くなっており、生成油の軽質化も進み、引火点は50以下となり、JISに適合しなくなる。しかし他の試験値は反応温度370℃の場合とほとんど変わらない。従って本条件下での水素化处理は窒素や酸素のテヘロ化合物はある程度除去できるが、生成油中の芳香族成分、さらにはその水素化によるナフテン類が依然多いため、そのままディーゼル燃料として使用するには問題があろう。

セタン値は n -パラフィンが最も高く、ついでイソパラフィン、オレフィン、ナフテン、芳香族の順である。Hanlon ら²⁾ は、FCC のライトサイクルオイルの芳香族成分とセタン値の関係について検討し、芳香族成分の増加とともにセタン値は直線的に低下することを明らかにしている。

石炭液化油をディーゼル燃料として使用する場合、芳香族成分が多いことが一つの問題点であり、より過酷な条件下で水素化を行い芳香族成分を減らすか、あるいは軽油と混合し、芳香族成分の割合を少なくするかの何れかであるが、前者の場合、芳香環を水素化しナフテンに転化させてたとしてもセタン値の向上はそれほど期待できないし、またさらに水素化を進めると軽質化してしまう。これらについては Ternan ら³⁾ も同様の指摘をしている。また一方 Jankowski ら⁴⁾ は水素化条件を厳しくし、セタン価45の水素化処理油を得ており50にすることも可能であるとしているが、経済性からは問題がある。そこで軽油と石炭液化油を混合した場合の実用性を検討するため、原料液化油、あるいはその水素化処理油と軽油を50/50、25/75の割合で混合したもののについて、性状分析とJIS実験を行ったが、表3-1からいずれの試料も50/50の混合比では粘度、引火点、流動点、反応はJISに適合するがセタン価は40以下である。

しかし、軽油の割合を高くした25/75の場合、セタン価は上がり、370℃、100 kg/cm²、390℃、100 kg/cm²で処理した生成油との混合試料のセタン価は、45、46になり、軽油規格2号、3号に適合するようになる。

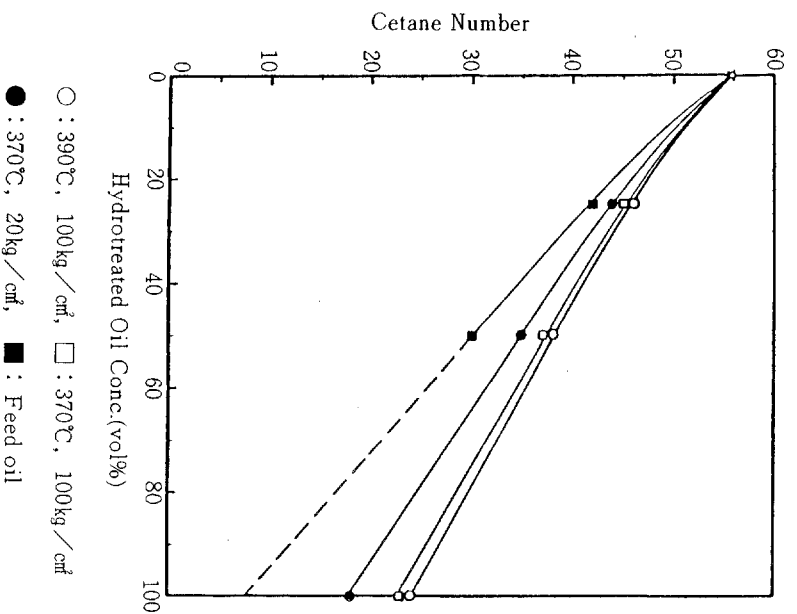


図 3-2 水素化処理油と石油系軽油との混合割合とセタン価との関係

図 3-2 は、軽油との混合比とセタン値の関係を示したものであるが、この図からいずれも液化油の混合率が10~15%のところまで50に達し、軽油規格の特1号、1号に適合するようになる。しかし、原料液化油の場合ヘテロ元素が多いため、そのまま混合するには問題があり水素化処理は必要になる。

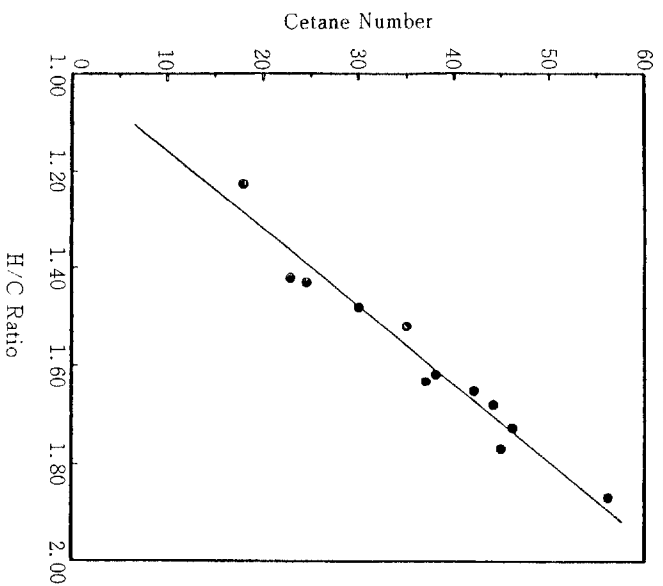
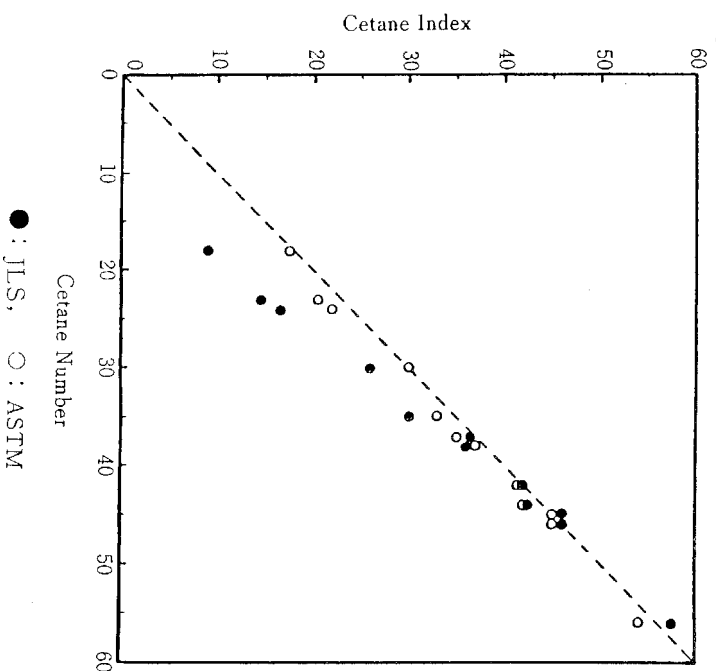


図 3-3 水素化処理油と石油系軽油との混合油の H/C とセタン価との関係

図 3-3 は、それぞれの試料の H/C とセタン値の関係を示したものであるが、非常によい相関を示し H/C の増加とともにセタン価も高くなる。これは芳香族成分が深く係わっていることを示している。なお、原料液化油のセタン値は測定不可能であったが、図 3-3 および図 3-4 から推定しておそらく 7 前後と思われる。



● : JLS, ○ : ASTM
図 3-4 セタン指数とセタン価との関係

3.3.2 セタン価とセタン指数

現在 JIS で定められているセタン指数の適用範囲には炭化水素、合成燃料、石炭タール製品などは除外されている。また、1980年に新しいセタン指数の算出式を正式規格として制定した ASTM D-976 - 80でも適用範囲から石炭液化油などは除外されている。

図3-4に JIS および ASTM のセタン指数を実測したセタン価の関数を示した。この図から ASTM のセタン指数とセタン価は、水素化処理油あるいは混合油についてはほぼ一致している。これに対して JIS のセタン指数はセタン価の低いところ、つまり水素化処理油そのもの、あるいは混合試料でも液化油の割合の高いものについては実測のセタン価との差が大きくなり低い値を示している。これらの関係は、本実験に用いた液化油だけについての結果であり、今後、液化油などの合成燃料のセタン価とセタン指数との関係については詳細な検討が必要と思われる。

3.3.3 灯油留分の性状と評価

各試料の性状と Jis 試験の結果を示した表3-2から明らかなようにいずれの試料も引火点、銅板腐食、反応性は灯油 Jis 規格に合格しているが、煙点は低く、灯油1号で規定された値(23mm)には及ばない。煙点は炭化水素の組成と関係があり、パラフィン炭化水素が最も高く、次いでナフテン系炭化水素、芳香族炭化水素の順である。

液化油中質油留分からの灯油留分(AK)は、組成分析結果からナフタレン、メチルナフタレン、テトラリン、メチルテトラリンが約50%も含まれており、そのため煙点も非常に低い。また水素化処理油からの灯油留分も、ナフタレン、メチルナフタレンは減少しているが、その水素化されたテトラリン、メチルテトラリンなどのナフテンが増加したに止まり、煙点もそれほど高くならなかった。煙点を高くするためには、芳香族成分やナフテン成分を除去するか、あるいは過酷な条件での水素化処理が必要となるが、ナフタレン類やテトラリン類を除去することは、この留分の50%近くを除去することであり、また過酷な水素化処理を行ったとしてもデカリン、さらにはアルキルシクロヘキサンの生成量の増加になるだけで、試料は軽質化し、その水素消費量も大量になり实际的ではない。

一方、市販灯油と混合した試料についても大幅な煙点の上昇は困難であり、灯油1号の規格には達しない。しかしながら発動機用燃料や洗浄用溶媒として用いられる灯油2号として考えた場合、ある程度の芳香族成分の存在はアンチノック性や洗浄作用の面からは好ましいと思われる。

なお色相試験については、液化油留分、あるいは水素化処理油から得られた試料(AKBK)、さらには市販灯油との混合油は、長時間放置すれば窒素酸化物の存在により茶かっ色に着色し好ましくない。しかし、着色については若干水素化条件を厳しくすれば解決できる。これらの結果から、液化中質油留分ならびにその水素化処理油から得られた灯油留分及びそれと市販灯油の混合油は、特に煙点が低い灯油1号として使用することには問題があるが、灯油2号としての用途は考えられる。

3.3.4 文 献

- 1) Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Koguchi, K., Nakamura, E., J.JaapanPetroil.In., 27, (1), 70 (1984).

- 2) Kameda, H., PETROTECH, **6**, (5), 56 (1983).
- 3) Ternan, M., Brow, J., Fuel, **61**, 1110. (1982).
- 4) Jankowski, A., Doehler, W., Graeser, V., Fuel, **61**, 1032 (1982).
- 5) Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Koguchi, K., Aoyama, H., Ohouchi, H., Nakamura, E., J. Japan Petrol. Inst., **27**, (1), 70 (1984).
- 6) Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Koguchi, K., Nakamura, E., J. Japan Petrol. Inst., **27**, (3), 242 (1984).
- 7) Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Koguchi, K., Nakamura, E., Nenryo Kyokaishi, **62**, (679), 931 (1983)

3.4 今後の課題

以上の結果は、ワンドアン炭溶剤抽出液化法により得られた石炭液化油中質油留分あるいはその水素化処理油から得られた灯油留分について、単独での利用および混合し利用する場合の性状について考察したもので、この試料についての結果からのみで灯油としての可否を論ずることは問題であり、今後、液化油そのものの灯油留分についての水素化処理条件の検討、あるいは石油系直留灯油と混合し、その水素化処理を行うなど詳細な検討が必要と思われる。軽油留分については、処理油そのままおよび石油系との混合油のジーゼルエンジンによる燃焼実験、排ガス量およびその組成と改質処理条件の関係を検討する必要がある。また、液化プロセスより副生する蒸留残渣の有効利用も今後の研究課題と考えられる。

3.5 要 約

ワンドアン炭からの石炭液化油中質油留分の軽油としての実用性を検討するための基礎資料を得る目的で、液化油を Ni-Mo-Al₂O₃ 系触媒を用い、反応温度 370-390℃、反応圧力 25-100 kg/cm² で水素化処理を行い、原料液化油および水素化処理油と市販の軽油を混合調整し、性状分析ならびに JIS 試験を行い次の結論を得た。

(1) 原料液化油中質油留分にはかなりの窒素、酸素および芳香族成分が含まれており、そのままディーゼル燃料として使用することはできない。これを水素化処理することによって、窒素、酸素はかなり除去でき、引火点、流動点などは JIS に適合させることは可能であるが、芳香族成分を市販軽油並に減らすことは困難と思われ、例えば 390℃ 100 kg/cm² で処理した生成油の fa 値は原料油の 0.64 から 0.41 まで下がるが、軽油の 0.14 には及ばない。従ってセタン価も 24 と JIS で定められた 50 には達せず、単独でディーゼル燃料として使用することは困難と思われる。

(2) 液化油を市販軽油として使用する場合、生成油の水素化処理条件や混合する軽油の性状にもよるが、本条件下での水素化処理油では 15% 前後の添加でセタン価は 50 になり JIS 規格に適合するようになる。原料液化油の場合も 10% の添加でセタン価は 50 に達する。しかし、実用性を評価する場合、さらに燃焼試験や実車テスト、安定性など多面的な検討が必要と思われる。

(3) セタン価と H/C の間には良い相関がみられた。これは芳香族性が係わっていることを示している。

(4) JIS および ASTM で定められたセタン指数測定法では、石炭液化油などの新燃料は除外され

ているが、本実験においては水素化処理油および混合油の ASTM セタン指数とセタン価はほぼ一致した。しかし、これはすべての場合に適合するかどうかは、他の炭種からの中質油や異なったプロセスから得られた中質油についての検討が必要である。

(5) セタン価45～50の水素化処理油を得ることは可能とする報告もあるが、かなり過酷な反応条件と多量の水素消費が必要となり、また、軽質化も予想されるため経済的な面からの検討も必要と思われる。従って、温和な条件下でヘテロ化合物を除去し、ある程度芳香族の水素化を行った後、市販の軽油と混合して使用することが得策と思われる。

(6) ワンドアン炭からの液化油中質油留分、およびその水素化処理油の灯油留分 (160～250℃)、さらに市販灯油との混合試料について性状分析と Jis 試験を行い、灯油としての評価を行った。水素化処理前の液化油からの灯油留分中にはナフタレン、テトラリンがおよそ50%含まれている。また、水素化処理油からの灯油留分中にはナフタレンは少ないが、その水素化されたテトラリン類が増加しており、いずれも煙点は非常に低く灯油1号の規格に達しない。市販灯油と混合しても煙点の大幅な上昇は困難であり、灯油1号としての使用は無理と思われるが、灯油2号としての用途は考えられる。

4. 研 究 発 表

- (1) 「Hydrotreating of coal - derived middledistillate with Co-Mo-Al₂O₃ catalyst」公資研
い報, **13**, (3) 17 (1984)
- (2) 「溶剤循環系実験による太平洋炭液化反応からの生成油組成の変化」日本化学会春期年会
(1984)
- (3) 「石炭液化油中質油留分の水素化処理及び生成油の評価 第2報—生成油性状におよぼす水素
化処理条件の影響—」石油学会誌, **27**, (3) 242 (1984)
- (4) 「石炭液化油中質油留分の水素化処理および生成油の評価 (第3報) —軽油 (JIS 2204) と
しての適合性—」石油学会誌, **27**, (3) 247 (1984)
- (5) 「石炭液化油中質油留分の水素化処理および生成油の評価 (第4報) —中質油留分から得られ
た灯油留分の性状と評価—」石油学会誌, **27**, (4) 362 (1984)
- (6) 「懸濁床式連続試験装置による SRC の水素化分解」公資研い報 **14**, (1) 15 (1984)
- (7) 「石炭液化油中質油留分の水素化処理および生成油の評価」公資研 第13回研究発表
- (8) 「配合した三池炭抽出溶液の接触水素化処理反応」燃料協会誌, **63**, 768 (1984)
- (9) 「管型反応器による太平洋炭の短時間液化反応」燃料協会誌, **63**, 781 (1984)
- (10) 「太平洋炭の液化反応からの生成油組成」石油学会誌, **27**, (5) 413 (1984)
- (11) 「石炭液化油中質油留分の水素化処理および生成油の評価 (第5報) —生成油組成に及ぼす水
素化処理条件の影響—」石油学会誌, **27**, (5) 433 (1984)
- (12) 「石炭抽出溶液の固定床による接触水添処理 (5) —太平洋炭抽出液の Ni-Mo-Al₂O₃ 触媒
による接触水添—」第21会石炭科学会議
- (13) 「管型反応器による太平洋炭の液化速度に関する一考察」燃料協会誌, **63**, (10) 877 (1984)
- (14) 石炭抽出溶液の接触水添処理における触媒の性状変化」燃料協会誌, **63**, (12) 1024 (1984)
- (15) 「太平洋炭液化反応からの生成油組成におよぼす反応時間および溶剤循環操作の影響」石油学
会誌, **28**, (1) 19 (1985)
- (16) 「石炭の種類による液化反応性および生成油組成の変化」石油学会誌, **28**, (1985)
- (17) 「太平洋炭抽出液の Co-Mo/Al₂O₃ 触媒による水素化処理反応の検討」燃料協会誌, **64**,
(1) 36 (1985)

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

電話 03-501-9283 (直通)