

昭和 61 年度

サンショウイソウ類の完成度と生葉

石炭の変化反応と生成物の改質作用の研究

昭和 62 年 3 月

企画実験研究所

NEDO 図書・資料室



010017677-5

昭和61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62年3月

公害資源研究所

目 次

概 要

1. 石炭液化反応に関する基礎研究	1
1.1 石炭液化反応における重質水添溶剤の循環効果	2
1.1.1 目的および経緯	2
1.1.2 実験	2
1.1.3 結果および考察	3
(1) 各種生成物の収率	3
(2) 生成SRCの収率と性状	6
(3) 生成油の組成分布	7
1.1.4 文献	11
1.2 油溶性触媒による石炭液化反応	11
1.2.1 目的および経緯	11
1.2.2 実験	11
1.2.3 結果および考察	12
(1) 反応条件の影響	12
(2) 溶剤の効果	16
(3) 触媒活性の評価	18
1.2.4 まとめ	19
1.2.5 文献	20
1.3 タールサンドビチューメンを溶剤とした液化反応	20
1.3.1 目的および経緯	20
1.3.2 実験および考察	20
(1) カナダ炭の液化反応	20
(2) ビチューメンの溶剤性能評価	22
1.3.3 まとめ	24
1.3.4 文献	24
2. 生成物の改質の研究	25
2.1 褐炭液化油ナフサ留分の水素化処理反応	25
2.1.1 目的および経緯	25
2.1.2 実験	25
2.1.3 結果および考察	25
2.1.4 まとめ	38

2.1.5 文 献	38
2.2 石炭液化油・中、重質油留分の改質反応に与える硫黄の添加効果	39
2.2.1 目的および経緯	39
2.2.2 実 驗	39
2.2.3 結果および考察	40
(1) ナフタレンおよびフェナ NSレス誘導体の反応挙動	40
(2) 水素化および脱窒素反応性	45
(3) 回収触媒の性状	46
2.2.4 文 献	47
2.3 石炭液化油軽質油留分の色相安定性	48
2.3.1 目的および経緯	48
2.3.2 実 驗	48
2.3.3 結果および考察	50
(1) 水素化処理反応温度、圧力と着色速度との関係	50
(2) 液化油の着色速度に対する添加物の影響	51
(3) 液化油の酸化における分子量分布と吸光度の経時変化	54
(4) 液化油中の窒素化合物のモデル物質の赤外スペクトルに対する添加物の影響	58
2.3.4 まとめ	60
3. 生成物の利用研究	61
3.1 石炭液化油ナフサ留分のガソリン乗用車用燃料としての排出物質による評価	61
3.1.1 目的および経緯	61
3.1.2 実 驗	61
(1) 石炭液化油のナフサ留分	61
(2) 供試燃料	61
(3) 実験装置および方法	62
3.1.3 結果および考察	63
3.1.4 まとめ	66
3.1.5 文 献	66
3.2 石炭液化残渣の利用	67
3.2.1 目的および経緯	67
3.2.2 実 驗	68
(1) 試 料	68
(2) 分析および試験方法	68
3.2.3 結果および考察	68

(1) 工業分析および元素分析	68
(2) 残渣中の鉱物	69
(3) 溶剤分別	69
(4) 熱分解特性と発生ガス	70
3. 2. 4 まとめ	75
3. 2. 5 文 献	75
4. 今後の課題	76
5. 研究発表	77

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ヶ年とし、そのうち初年度から昭和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ったが、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年度より液化三法の一本化に伴い、当所では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生成物の改質処理によりニーズに応じた性状をもつ製品を造るための基礎資料を得ることを目的とし、また、石炭液化反応において明らかにしておく必要のある基礎的課題の抽出とその解明を行ない、一方、石炭液化油のアップグレーディング、重質残油の分解による抽出油収率の向上、さらに内燃機関燃料としてのテストと排気ガス分析による評価ならびに液化副生物の高度利用技術の開発を行なっている。

昭和61年度における各項目毎の研究内容は次のとおりである。

(1) 石炭液化反応に関する基礎研究

石炭液化反応における重質循環溶剤の水素化処理が生成油収率および性状に与える効果を調べた。また、水素供与性の異なる各種重質溶剤あるいは鉄系および油溶性触媒の存在下で液化反応を行ない液化率、各種生成物の収率および性状を解析して溶剤の水素供与性の程度、触媒の一次液化反応における使用条件ならびに生成油収率向上のための反応条件について検討した。

(2) 生成物の改質の研究

重質循環溶剤を用いた液化反応で得られる生成油の重質油留分の水素化処理反応を行ない、中質油留分の結果と比較した。褐炭の液化反応で得られた軽質油留分について前年度において得られた最適条件下で改質反応を行ない、軽質化、クリーン化の程度を調べるとともにエンジンテスト用の改質油を製造した。石炭液化油の貯蔵安定性については水素化処理条件と色相安定性の関係および酸化安定性に対する各種添加物の効果を検討した。

(3) 生成物の利用の研究

褐炭を原料とした液化油軽質油留分およびその水素化処理油について、ディーゼルエンジン用燃料としての性状分析および燃焼試験を行ない、排出ガス量および性状から改質効果を検討した。また液化蒸留残渣の有効利用に関して、異なる液化プロセスから得られた数種の液化残渣およびそれらの原料石炭について性状、溶剤分別および熱分解実験を行ないそれらの特徴を明らかにした。

1. 石炭液化反応に関する基礎研究

1.1 石炭液化反応における重質水添溶剤の循環効果

1.1.1 目的および経緯

溶剤循環系で行なわれる石炭液化プロセスでは石炭から各種留出油およびS R Cなどの重質生成物が得られるばかりでなく、軽質油などの一部は溶剤の水素化分解反応によっても生成していると考えるのが妥当である。従って石炭由来の重質生成物が溶剤循環工程を繰り返すたびに徐々に軽質化し、溶剤としての役割を果しつつ最終的に製品燃料油まで改質され、かつ液化プロセスとしては実質的な石炭転換率が高く、また良好な溶剤バランスを維持することが望ましい。二段液化法における二次的溶剤水添工程あるいは液化生成物の水素化処理工程は循環過程中における重質生成物の軽質化を促進し、さらに溶剤および製品燃料油の品質を向上させる上で重要な反応過程である。また、連続液化プロセスにおいてはn-パラフィンあるいはフェノールなどが溶剤中に蓄積されて來るとの報告は多い^{1,2,3)}が、これらの成分が一次液化系または二次水素化処理系でどのような反応挙動を示すかについては詳細な検討はなされていない。さらに二つの反応過程の条件が変化した場合の挙動についてあまり触れられていない。

本研究では石炭液化反応における重質水添溶剤の循環効果を明らかにする目的で太平洋炭の液化反応をテトラリンを出発溶剤として各種反応条件で行ない、反応生成物を口過して得られたS R C成分を含む一次液化油をNi-Mo/Al₂O₃触媒存在下、異なった反応温度で水素化処理した後、改質生成油の真空蒸留で得られた留出油を次の液化反応用溶剤として使用し、石炭液化一重質溶剤の水素化処理工程を繰り返して循環させた一連の実験をオートクレーブを用いて行なった。液化および溶剤水素化処理の条件を変化させた場合の液化率、生成油収率さらに生成油組成の循環回数による変化を検討した。

1.1.2 実験

反応に供した太平洋炭は常法により100 mesh以下に粉碎、真空下、110 °Cで乾燥した。分析値を表1-1-1に示した。テトラリンは市販特級品をそのまま使用した。溶剤循環実験は液化反応および溶剤水素化処理反応とも内容積100 mlの小型電磁攪拌式オートクレーブにより、液化反応は溶剤/石炭の重量比2～3、水素初圧85 kg/cm²G、反応温度440又は450 °C、いずれも反応時間90分の条件で赤泥及び硫黄を各々石炭の10および1.5 wt.%添加して行なった。反応後得られた生成物については口過により残渣と一次液化油とに分離し、後者について水素化処理反応を行なった。水素化処

Table 1-1-1 Analysis of Taiheiyo coal.

C	H	N (wt.%, daf)	S	O (diff.)	Ash (wt.%, dry base)
77.32	6.45	1.36	0.29	14.58	15.80

于本实验条件下，水素化处理的效率随温度的升高而降低。当温度升至450°C时，水素化效率仅为30 wt.%，而当温度升至580°C时，水素化效率则提高到57~58 wt.%。因此，在此温度范围内，水素化效率随温度的升高而增加，但增加的速度逐渐减慢。图1-1展示了不同温度下水素化效率的变化趋势。

在图1-1中，(1)~(4)表示不同温度下的水素化效率数据。可以看出，随着温度的升高，水素化效率呈先升后降的趋势。在370°C时，水素化效率最高，达到约44 wt.%；而在450°C时，效率显著下降至约30 wt.%。450°C时的效率比370°C时低约14 wt.%。当温度进一步升高至580°C时，效率再次提升至约57 wt.%。因此，水素化效率在370°C附近时最高。

为了进一步分析水素化效率的影响因素，图1-1展示了不同温度下水素化效率与水素化时间的关系。可以看出，水素化效率在初期阶段随时间增加而迅速上升，但在后期阶段，效率的提升速度明显放缓。这表明在初期阶段，水素分子与催化剂表面的接触更为充分，从而促进了反应的进行。而在后期阶段，由于催化剂表面可能已被部分覆盖，导致效率提升变缓。

综合以上分析，可以得出结论：在本实验条件下，水素化效率随温度的升高而降低，且在370°C附近时效率最高。因此，在实际应用中应根据具体情况选择合适的水素化温度。

(1) 各種生或物の收率

1.1.3 結果及考察

本实验条件下，水素化效率随温度的升高而降低。当温度升至450°C时，水素化效率仅为30 wt.%；而在580°C时，效率提高到约57 wt.%。因此，在此温度范围内，水素化效率随温度的升高而增加，但增加的速度逐渐减慢。图1-1展示了不同温度下水素化效率的变化趋势。

在图1-1中，(1)~(4)表示不同温度下的水素化效率数据。可以看出，随着温度的升高，水素化效率呈先升后降的趋势。在370°C时，水素化效率最高，达到约44 wt.%；而在450°C时，效率显著下降至约30 wt.%。450°C时的效率比370°C时低约14 wt.%。当温度进一步升高至580°C时，效率再次提升至约57 wt.%。因此，水素化效率在370°C附近时最高。

为了进一步分析水素化效率的影响因素，图1-1展示了不同温度下水素化效率与水素化时间的关系。可以看出，水素化效率在初期阶段随时间增加而迅速上升，但在后期阶段，效率的提升速度明显放缓。这表明在初期阶段，水素分子与催化剂表面的接触更为充分，从而促进了反应的进行。而在后期阶段，由于催化剂表面可能已被部分覆盖，导致效率提升变缓。

综合以上分析，可以得出结论：在本实验条件下，水素化效率随温度的升高而降低，且在370°C附近时效率最高。因此，在实际应用中应根据具体情况选择合适的水素化温度。

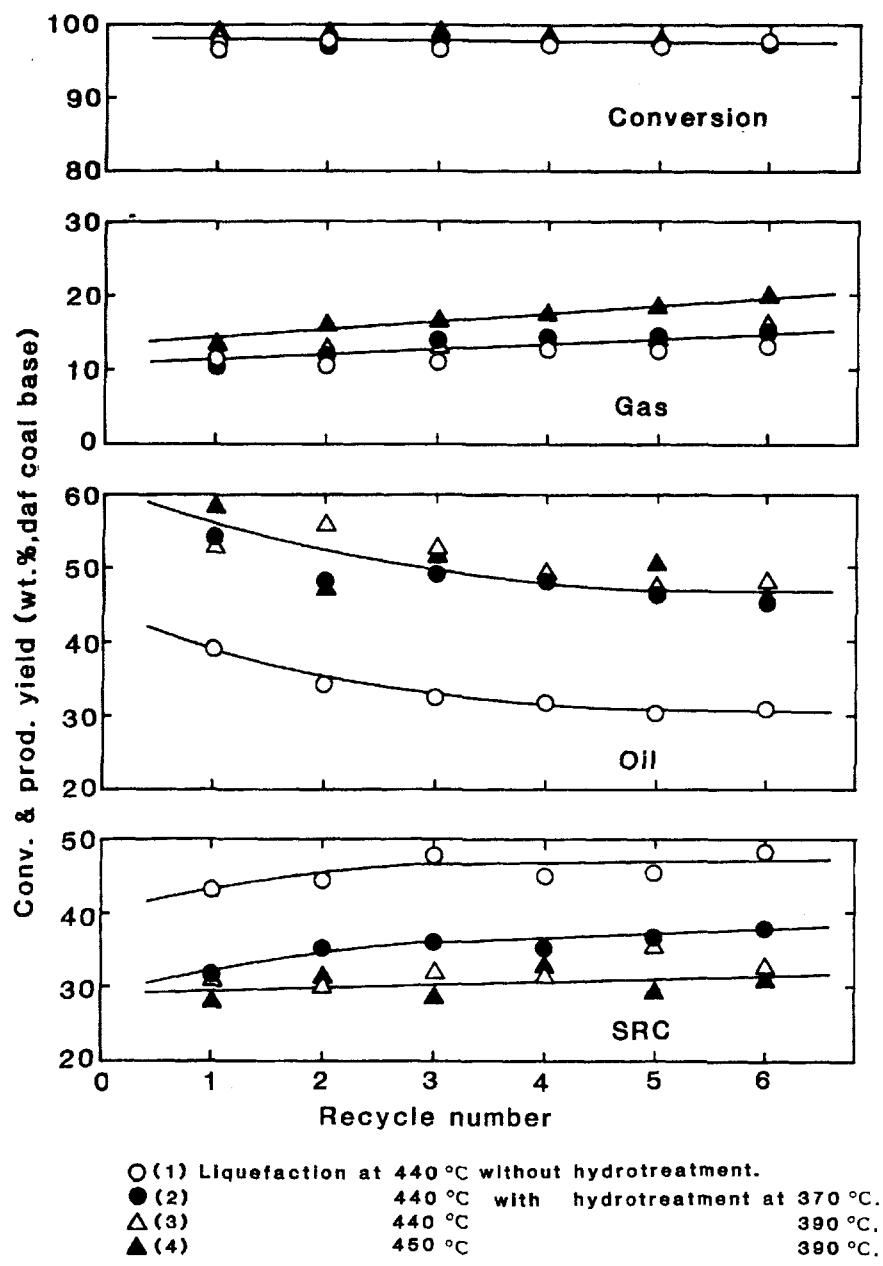


Fig. 1-1-1 Liquefaction of Taiheiyo coal with recycle solvent/coal weight ratio of 2-3.

は5回目以降ではC₂, C₃等の低級炭化水素ガスの生成が最も多く約40 wt.%, 次いで二酸化炭素28 wt.%, メタン23 wt.%および一酸化炭素が8 wt.%と最も少なかった。(2)～(4)の水素化処理工程を含む実験の場合には5回目の循環以降で、低級炭化水素ガス31～38 wt.%, 二酸化炭素28～30 wt.%, メタン23～26 wt.%, 一酸化炭素7～9 wt.%であった。いずれの場合にも循環初期には一酸化炭素およびメタンの生成は高く、二酸化炭素および低級炭化水素の生成比は少ない。特に一酸化炭素濃度が初期の約20 wt.%から10 wt.%以下に低下するのは(1)と同様である。(1)と(2)～(4)の実験から得られたガス組成に大きな差はなく、従ってNi-Mo/Al₂O₃触媒を使用した水素化処理

工程では芳香環の水素化反応は進むもののアルキル側鎖が多くなる様な環の開裂反応はほとんど起こっていないと考えられる。

テトラリンを出発溶剤としたこれらの一連の実験では循環回数が進むにつれてテトラリンの濃度が低下し、ナフタレン生成量が増加してくる。図1-1-2には(1)と390 °Cでの水素化処理工程を含む(3)の場合の水素化処理後の生成油中のテトラリンとナフタレンの濃度変化を示した。いずれの場合もテトラリン濃度は循環回数の増加とともに減少し、10～20wt.%程度に落ち着く様子を示している。しかし一次液化油を水素化処理した場合にはテトラリン濃度が(1)の実験に比較して約10wt.%高くなっている。一方、ナフタレン濃度は(1)ではテトラリン濃度の低下とともに増加し5～6回目の循環時に最大値を示したのちテトラリンと同様低下する傾向を示すのに対して(3)の場合には(2)および(4)の実験でも同様であるが、7～10wt.%の範囲であまり増加しない。一次液化油の水素化処理工を付加したことでナフタレンからテトラリンへの水素化反応が進行したのと同様、テトラリンからさらにデカリソヘへの水素化反応も進行したためと考えられる。(1)の場合の5～6回循環後の生成油中のデカリソ濃度が約0.3wt.%程度なのに対して(3)では約4wt.%と10倍以上に増加している。表1-1～2に各々の実験の6回目の循環後におけるテトラリン、ナフタレン含有量と液化工程での気相水素の消費量を示した。表1-1-2によると(3)の場合に最もテトラリン濃度の低下が少なく、水素消費量も小さい。逆に(1)および(4)の場合にはテトラリン濃度の低下が著しく、また水素消費量も大きい。

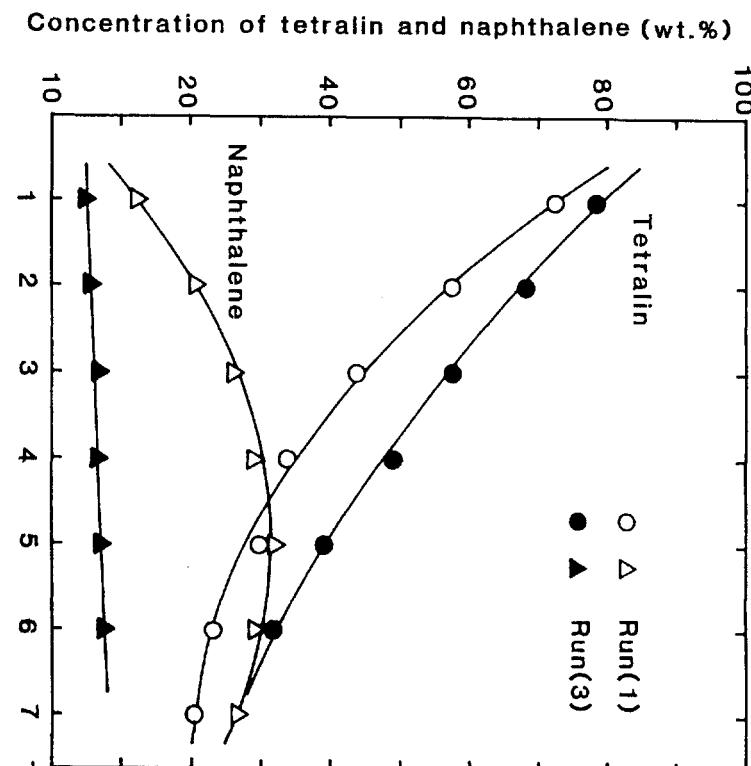


Fig. 1-1-2 Concentration of tetralin and naphthalene in the oil product

Table 1-1-2 Concentration of tetralin and naphthalene in the oil product,
gas-phase hydrogen consumption and the properties of SRC
at 6th run of experiment.

Reaction system		(1)	(2)	(3)	(4)
Reaction temperature (°C) of liquefaction		440	440	440	450
Reaction temperature (°C) of hydrotreatment	—		370	390	390
Tetralin	(wt. %)	23.5	32.1	31.5	25.9
Naphthalene	(wt. %)	29.2	10.3	7.5	8.9
H ₂ consumption	(wt.%, daf)	3.6	3.4	3.2	3.6
Property of SRC					
H/C		0.90	0.97	0.95	0.89
fa		0.71	0.63	0.65	0.71
Hau/Ca		0.76	0.68	0.71	0.69

(1)では一次液化油の水素化処理工程がないため溶剤および気相中の水素が多量消費されたものと考えられる。しかし(4)では前述の様に重質留分の軽質化による生成油の生成ばかりでなく、生成油留分の分解反応によるガスの生成反応にも多量の水素が消費されている。(2)～(4)の反応では水素化処理工程における水素の消費を考慮する必要はあるが、(3)の場合に最も効率よく水素が使用され、生成油収率も比較的高くなっていると考えられる。

(2) 生成SRCの収率と性状

(1)と(3)の循環実験で得られたSRCの性状については循環回数による変化を図1-1-3に示した。いずれの場合にも循環回数が増して、溶剤が徐々に重質化するにつれてSRCのH/CおよびHau/Caは減少し、faは増加して、SRCの成分も重質化して来ることがわかる。(1)と(3)の実験条件の差はSRCの性状にも大きな影響を与える、水素化処理を行なったことにより(3)ではH/C原子比で約0.1高く、fa値では逆に0.1程度低下しておりSRC成分も水素化をうけていることがわかる。Hau/Ca値は循環初期には(1)の実験の場合の方がやはり0.1程度(3)よりも高く、徐々に接近していくものの初期過程では(1)で比較的芳香環骨格の小さな成分が多くSRC成分に含まれていることを示している。内容の詳細については不明であるが(1)の実験ではSRC中の芳香族成分が水素化される確率は低いものの図1-1-1に示したようにSRC収率は(3)の場合よりも大きく低分子量の成分もSRC成分内に残存していること、逆に(3)の実験ではSRC中の芳香族成分は水素化反応を受け、全体として芳香環骨格構造は小さくなるものの比較的軽質な成分は生成油として除かれるため重質成分のみがSRCに濃縮された結果と考えられる。その他(2)～(4)の実験で得られたSRCの平均構造パラメータは(1)の場合に比較して構造単位体当たり置換している側鎖の炭素数が大きく、また単位体を構成している環数も大きい。しかし環構造部分の内容を見ると(1)では芳香環が多いのに対して(3)からのSRCではナ

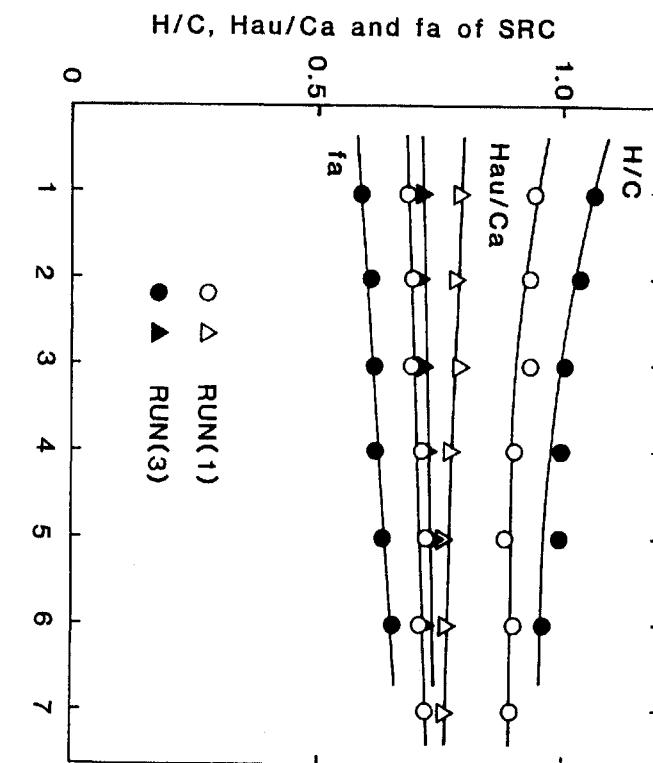


Fig. 1-1-3 Properties of SRC

フテン環部分が相対的に多くなっている。表1-1-2に付記した6回目の循環後に得られた、各々の実験からのSRCの構造パラメータによる(1)と(4)の場合が比較的類似しており他の実験に比べてH/Cが低く、fa値が小さい。すなわち水素化工程を持たない場合あるいは一次液化工程での反応温度が高い場合には水素化された成分が少ない、比較的重質なSRCが生成している。ただしHau/Ca値は(1)の方が(4)の場合よりも高くSRC中の芳香環の骨格が小さいことがわかる。水素化処理工程を有する(2)および(3)で生成したSRCの性状には大きな差はなく(1)および(4)の場合に比較してH/Cが高く、fa値も低下している。図1-1-4には(3)の実験での各循環過程で得られたSRCのTLC-FID分析の結果を示した。図中の(a)成分はヘキサン可溶分または(b)はヘキサン不溶-ベンゼン可溶分であり、(a)は相対的に軽質な部分および(b)は重質な成分と考えることが出来る。循環初期には軽質部分が多く、循環が進につれて重質部分が増加し、5回目の循環以降ではあまり変化しなくなっている。図1-1-5に示した6回目の循環後の(1)～(4)の実験からのTLC-FID分析結果を比較すると(1)では他に比較して著しく重質成分が多い。しかし他の(2)～(4)の実験からのSRCには大きな差異はなく表1-1-2に示した性状変化の相違点は明確に表わされていない。詳細な検討には分子量分布の測定などを試みる必要があると考えられる。

(3) 生生成油の組成分布

図1-1-6に(1)および(3)の場合について循環回数の増加に伴う生成油中のフェノール類、メチルテトラリソーメチルナフタレン類およびC₁₁～C₂₈-直鎖パラフィン濃度の変化を示した。いずれの成分も循環回数の増加とともにその濃度は増加しており、特にフェノール類及び直鎖パラフィン濃度は直線的に増加している。ただし一次液化油の水素化処理工程を組み込んだ(3)の反応系では水素

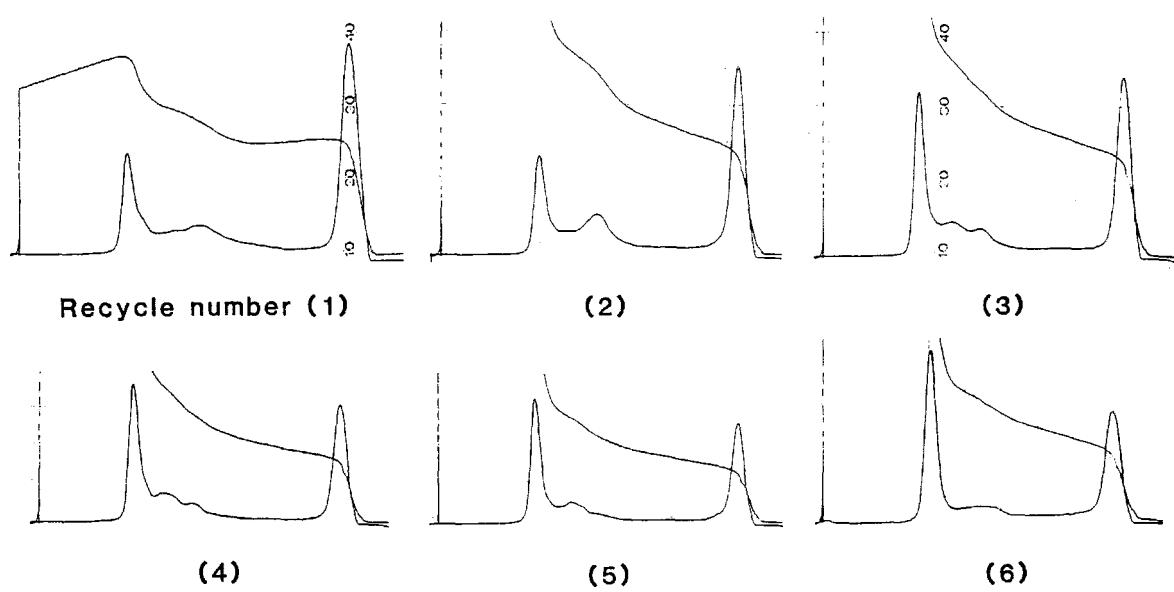


Fig. 1-1-4 TLC-FID analyses of SRC from Run (3).

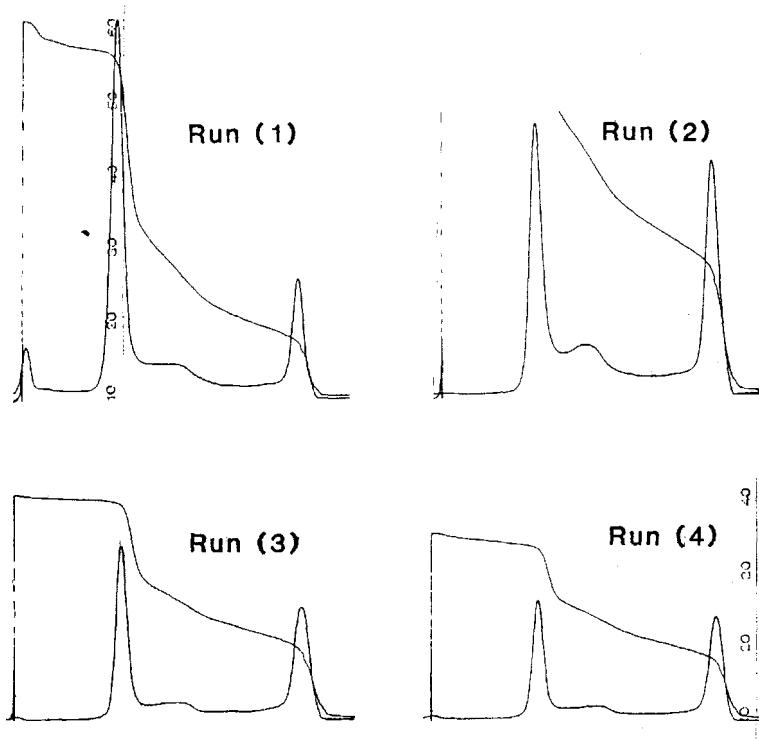


Fig. 5 TLC-FID analyses of SRC (after 6th recycle)

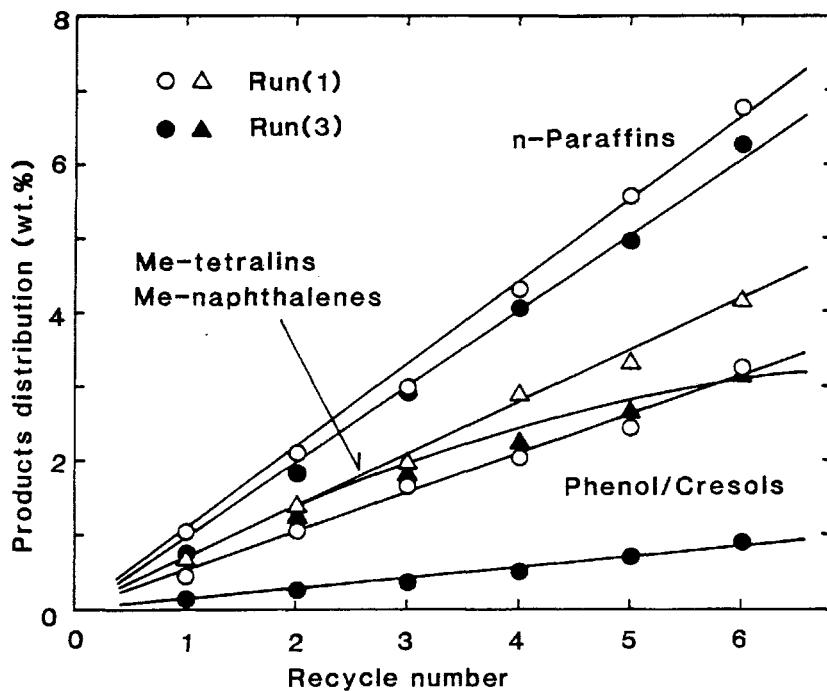


Fig. 6 Product distribution of oil for the liquefaction of Taiheiyo coal.

化処理工程のない(1)の場合に比較してフェノール類の生成量が極端に低下している。またフェノールを1とした場合のo-クレゾールおよびm, p-クレゾールの比は(1)で各々約0.6, 1.2なのに対して(3)では約1.3, 1.8~2.0と後者の場合に大きく、水素化処理過程ではフェノールの脱酸素反応がクレゾール類よりも速く進行する様子を示している。メチルテトラリン—メチルナフタレン類の濃度は(1)および(3)の場合には合計量としては大きな差はないが(3)では1—および2—メチルナフタレン類の濃度が1/3以下に減少しており相対的にメチルテトラリン類が増加している。図6に示した直鎖パラフィン濃度の循環回数による変化は(1)の場合に(3)よりも若干濃度は高いが大きな差はなく、水素化処理工程は直鎖パラフィンの分解にほとんど関与していないことがわかる。図1-1-7に(1)および(3)の実験の場合の直鎖パラフィンの炭素数分布を示した。いずれの実験の場合にも炭素数15および22~26前後に極大ピークを示しており循環回数が増えるにつれて炭素数15付近のピークが急速に高くなっている。したがって循環過程の一次液化工程で直鎖パラフィンの分解が多少起こり、しかも炭素数22以上の大きなパラフィンがその中央で分解するものと推測される。早川らは豪州産亜瀝青炭を4ℓ/hrの連続石炭液化装置を用いて450℃, 水素圧150kg/cm²・Gおよび鉄系ダスト触媒の存在下で実験を行ない、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使用した場合の液化反応で得られた回収溶剤中には炭素数22~29程度の直鎖パラフィンが多く、この溶剤を使用して循環実験を繰り返して行くと炭素数15前後のパラフィンが増えて来ることから、ほぼ本研究と同様にパラフィンの分解は炭素鎖のほぼ中央で生起することが報告している。図1-1-8に(1)~(4)の場合で6回目の循環後の生成油中のこれらの成分濃度を示した。水素化処理工程を組み込んだことでフェノール類は極

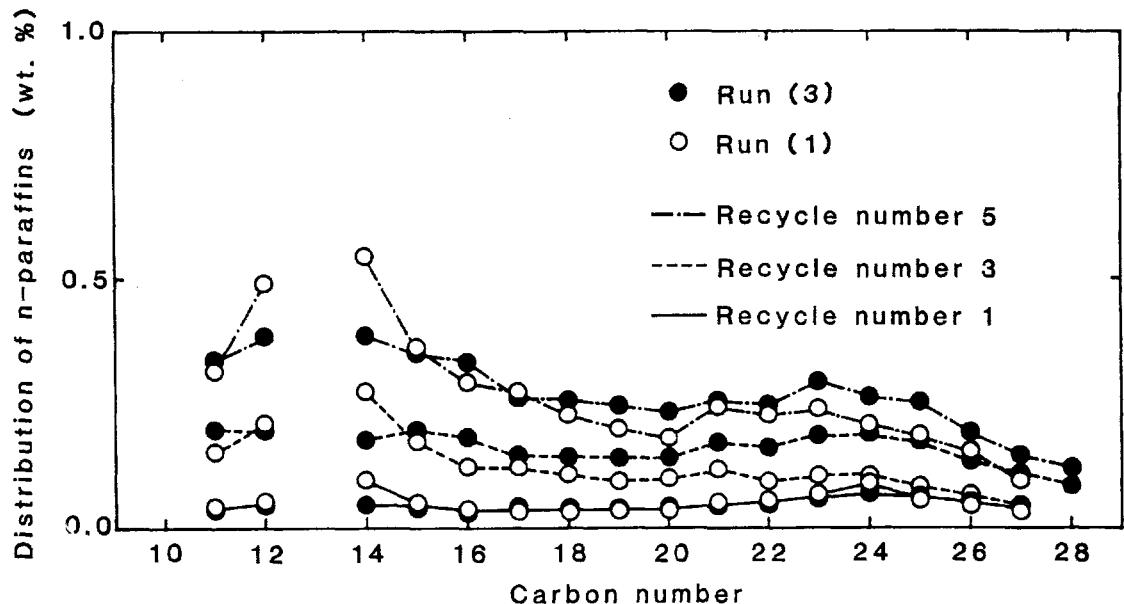


Fig. 1-1-7 Effect of recycle number on the distribution of n-paraffins in the oil product.

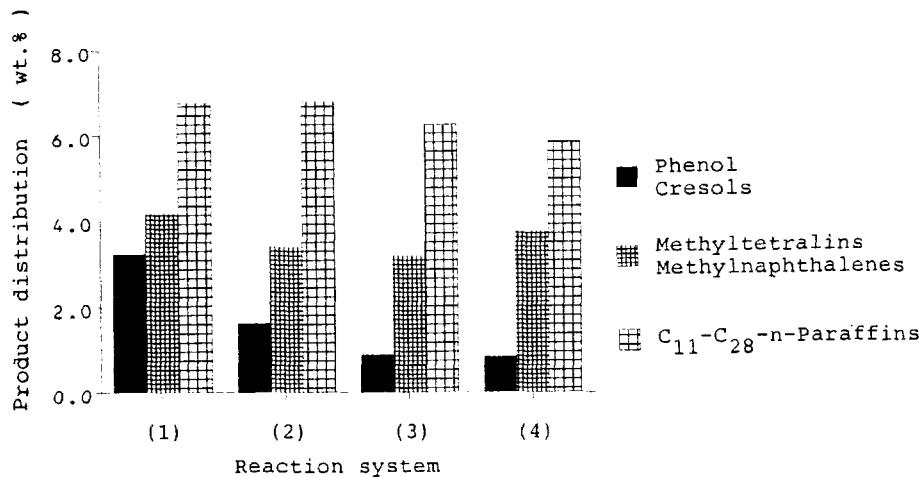


Fig. 1-1-8 Product distribution of oil after 6th run of recycle for the liquefaction of Taiheiyo coal.

端に低下し、(3), (4)のように水素化処理温度の高い程低下している。これに対して液化工程の反応温度の異なる(3), (4)の場合でもフェノール類の濃度はほとんど変化しておらず、フェノール類からの脱酸素反応は水素化処理にのみ依存することが明らかとなった。

メチルテトラリン-メチルナフタレン類については前述のように水素化処理反応の進行度が進むにつれメチルテトラリンは増加するが、合計した濃度の変化はさほど顕著ではない。

さらに直鎖パラフィン濃度はいずれの場合にも大きな差異はなく、本実験条件の範囲では、ほとんど分解されず、循環溶剤系に濃縮されて来るものと推測される。

1.1.4 文 献

- 1) 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 山川敏雄, 石油誌, 27 (5), 413 (1984)
- 2) 佐藤芳樹, 山川敏雄, 石油誌, 28 (1), 19 (1985)
- 3) 佐藤正昭, 田辺克守, 横山 晋, 真田雄三, 燃協誌, 65, 819 (1986)
- 4) 早川恵一, 倉地和仁, 田辺 司, 第20回石炭科学会議予稿集 P. 15 (1983)

1.2 油溶性触媒による石炭液化反応

1.2.1 目的および経緯

石炭液化の高効率化研究の一環として、高性能触媒を用いた石炭液化の研究を実施した。石炭液化を効率的に行わせるためには、触媒の分散性が非常に重要と考えられるが、これまで、例えばコロイド分散化¹⁾、触媒の impregnation²⁾、触媒の油溶化³⁾等種々の触媒の高分散化が検討されている。ここでは、石炭液化における二硫化モリブデンの有効性⁴⁾に着目し、分子内に硫黄を含み、反応条件下で活性な二硫化モリブデンに変換する油溶性触媒を使用した石炭液化研究⁵⁾について報告する。

1.2.2 実 驗

試料の太平洋炭 (C : 73.78, H : 6.38, N : 1.18, O : 18.66, Ash : 14.74) は常法により 100 メッシュ以下に粉碎・乾燥後使用した。反応は内容積 500 mL 電磁誘導攪拌式オートクレーブを使用し、溶剤としてのテトラリンと石炭との混合比 3 にて水素初圧 85 kg/cm²、所定の反応温度、反応時間の条件で行なった。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、おのおの生成油と SRC として式①、②によって収率を計算した。残渣はトルエン洗滌後乾燥重量を測定し、また釜残のトルエン不溶残渣とあわせて式③に従って転化率を算出した。

$$\text{生成油収率 (wt\%, daf)} = (\text{生成油} - \text{使用溶剤}) \times 100 / \text{試料石炭 (daf)} \quad ①$$

$$\text{SRC 収率 (wt\%, daf)} = \text{SRC} \times 100 / \text{試料石炭 (daf)} \quad ②$$

$$\text{転化率 (wt\%, daf)} = [1 - (\text{トルエン不溶残渣} - \text{灰分} - \text{触媒}) / \text{試料石炭 (daf)}] \times 100 \quad ③$$

生成ガスはその量を測定するとともに組成をガスクロマトグラフにて分析した。今回使用した油溶性触媒は他に比較のため、従来から当所で使用されている赤泥・硫黄触媒、更にモリブデン系触媒として三酸化モリブデン（市販特級品）、モリブデン酸（市販特級品）、以前当所において SRC の二次水添に用いた Mo/SiO₂・Al₂O₃ 触媒⁵⁾ (Mo : 3.3 %) を使用した。反応の標準的な条件を表 1-2-1 に示した。

Table1-2-1 Reaction Conditions of Coal Liquefaction

Reactor	500 ml Autoclave
Reaction Temp.	400~450°C
Initial Hydrogen Press.	85 kg/cm ²
Reaction Time	0.5~2 hr
Solvent	Tetralin
Tetralin/Coal	3 g/g
Catalyst	Oil Soluble catalyst (3.5% for Coal)

1.2.3 結果および考察

(1) 反応条件の影響

表1-2-2及び図1-2-1に反応時間1時間、水素初圧85 kg/cm²での太平洋炭の液化における反応温度の影響を示した。転化率は400°Cにおいて、既に86%に達しており、反応温度の上昇に伴なって転化率が増加するが420°C以上ではほぼ同じ転化率を与える。オイル分の生成も反応温度の上昇につれ増加し、それに伴なってSRCの生産量が減少している。図1-2-1には比較のため赤泥・硫黄触媒の場合も示したが、油溶性触媒は比較的低温でも活性を示し、400°Cでは転化率において20%の差がある。高温になるにつれその差は少なくなるが、使用した反応温度域では、赤泥よりも高活性であった。またガスの生成も少ない。油溶性触媒の場合オイル収率は常に高いが、低温度では主としてSRCの生成量の差が転化率の差となっている。反応温度の上昇につれオイル分の生成が増大し、通常の石炭液化条件と考えられる430°Cにおけるオイル収率の差は約16%となっている。赤泥・硫黄触媒の場合450°Cにおいてもオイル収率は約38%であるが油溶性触媒では430°Cで約43%を達成していることから、同じ程度のオイル収率を得るために高活性な油溶性触媒では、反応温度を約20°C下げることを可能にしている。図1-2-2に、生成SRCのTLC-FID分析結果を示した。TLCは、石英棒にシリカゲルをコーティングし焼結した薄層棒を使用し、1 μlの試料溶液をスポットし、最初にn-ヘキサン・ベンゼン(50:50)で展開、次いで、ベンゼン・メタノール(95:5)で展開し、最後にベンゼン・メタノール(60:40)で順次展開分離を行った。分離成分の測定にはFID検出器を使用した。図中のピーク1はSRC中のヘキサン可溶分、ピーク2はベンゼン可溶ヘキサン不溶分に相当すると考えられるが、予想されるようにいずれの触媒も反応温度が高くなるにつれてピーク1が増加し、ピーク2が減少し軽質化が進行していることが示されている。また油溶性触媒を使用した場合、更にピーク1は大きく、赤泥・硫黄触媒に比べより軽質化が進んでいることが示されている。油溶性触媒のオートクレーブ器壁に及ぼす効果、いわゆるメモリー効果は、油溶性触媒使用前の赤泥・硫黄触媒の液化実験結果と油溶性触媒使用後の赤泥・硫黄触媒の液化実験結果がほとんど同じであることから無視できることがわかった。

Table 1-2-2 Liquefaction of Taiheiyo Coal (Effect of Reaction Temperature)

Reaction Temp.(°C)	400	410	420	430	440	450
Conversion* (%)	85.6	89.8	92.5	94.6	94.9	96.1
Product yield (wt%, daf)						
Gas	3.5	4.6	4.9	5.5	6.6	9.1
Oil	23.6	24.5	33.8	43.7	48.0	53.1
SRC	56.3	55.6	50.8	43.7	38.5	30.1
others	2.2	5.2	3.2	1.7	1.9	3.9
H ₂ Consumption	2.6	2.8	3.0	3.1	3.2	3.6
Gas Composition (%)						
CO ₂	30.3	26.6	24.2	22.1	20.6	20.5
CO	20.7	17.5	16.2	12.4	11.1	8.1
CH ₄	18.4	18.6	21.0	23.7	24.9	26.0
C ₂ ~C ₃	23.6	30.2	33.4	37.0	36.3	41.2

*Caluculated by Toluene insolubles

Reaction Time : 1 hr. Initial H₂ press. : 85 kg/cm²

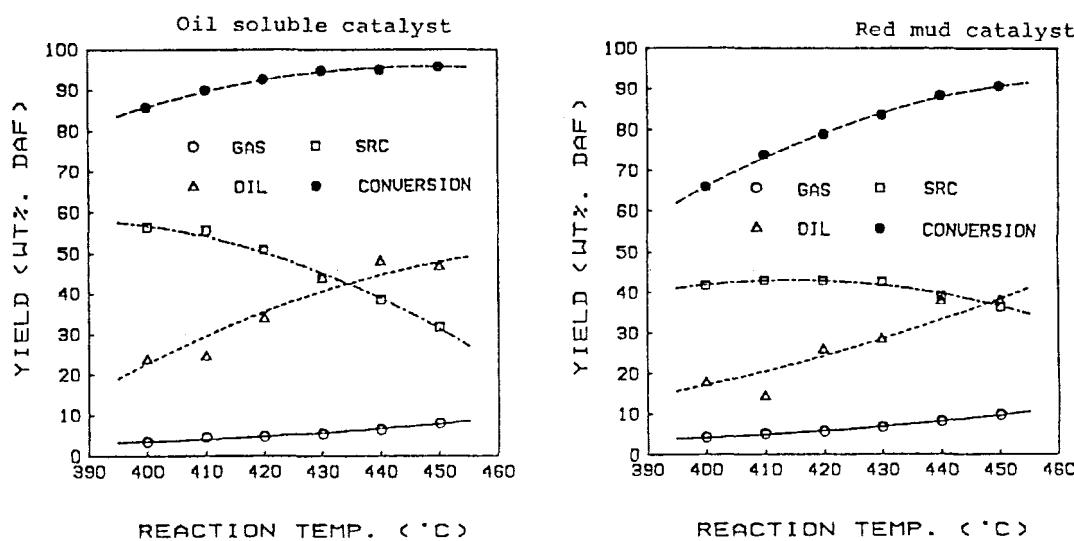


Fig. 1-2-1 Effect of Reaction Temperature on Conversion and Yield in liquefaction of Taiheiyo coal for 1h under Hydrogen initial pressure of 8.5 MPa

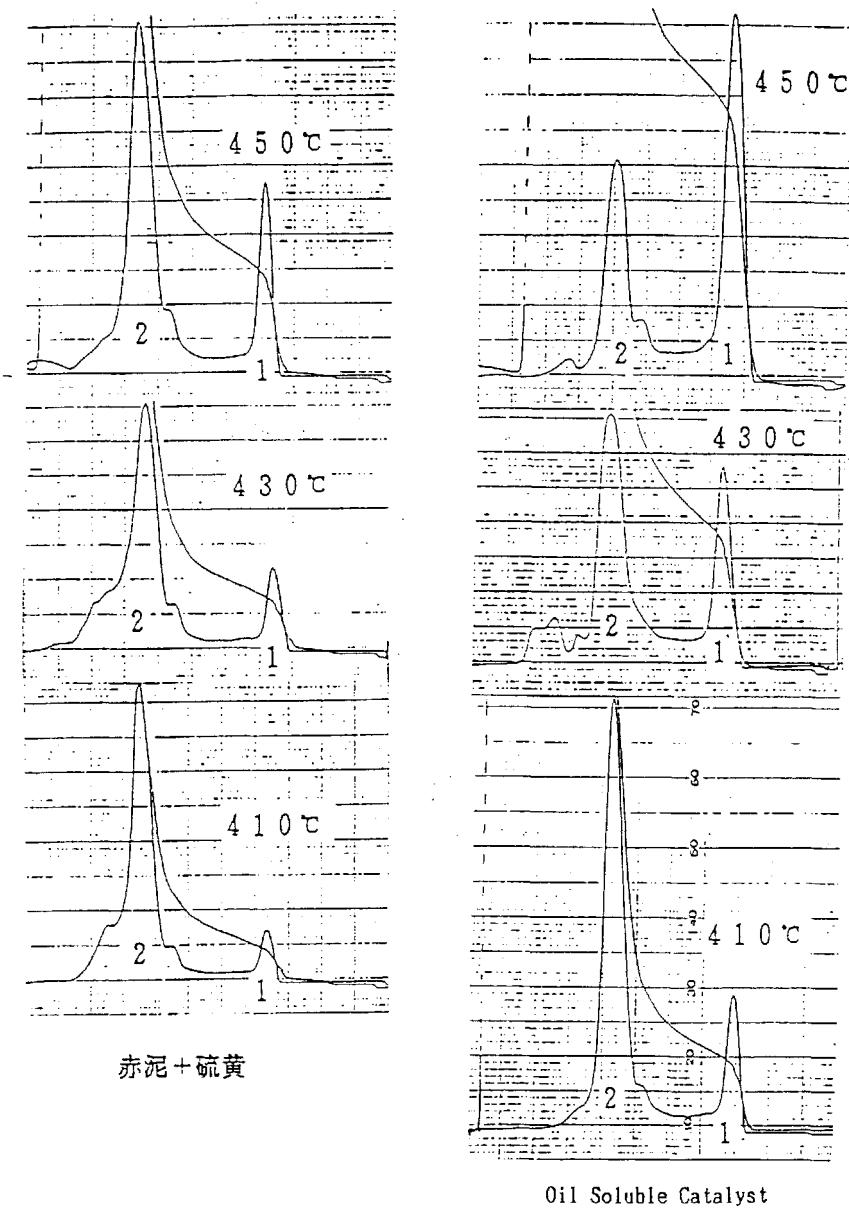


Fig. 1-2-2 TLC-FID chromatogram of SRC

図1-2-3に反応温度400 °C, 水素初圧85 kg/cm², 石炭に対する触媒添加量3.5 wt %の場合の反応時間の効果を示した。反応時間の経過につれ、転化率は81%から94%まで増加し、オイル収率は、26%から46%まで増加している。400 °Cと反応温度が通常の液化条件に比べて比較的低いが、長時間の反応ではオイル収率が46%を達成しており、前節の反応温度の影響で示した430 °Cの場合に匹敵している。この場合低温であるのでガスの生成が少ないと、SRCもそれほど減少していないことが特長的である。

図1-2-4に反応温度450 °C, 反応時間1時間における水素初圧の影響を示した。反応圧はそれぞれ122, 138, 165, 190, 222 kg/cm²であった。水素初圧40kg/cm²における転化率は96%,

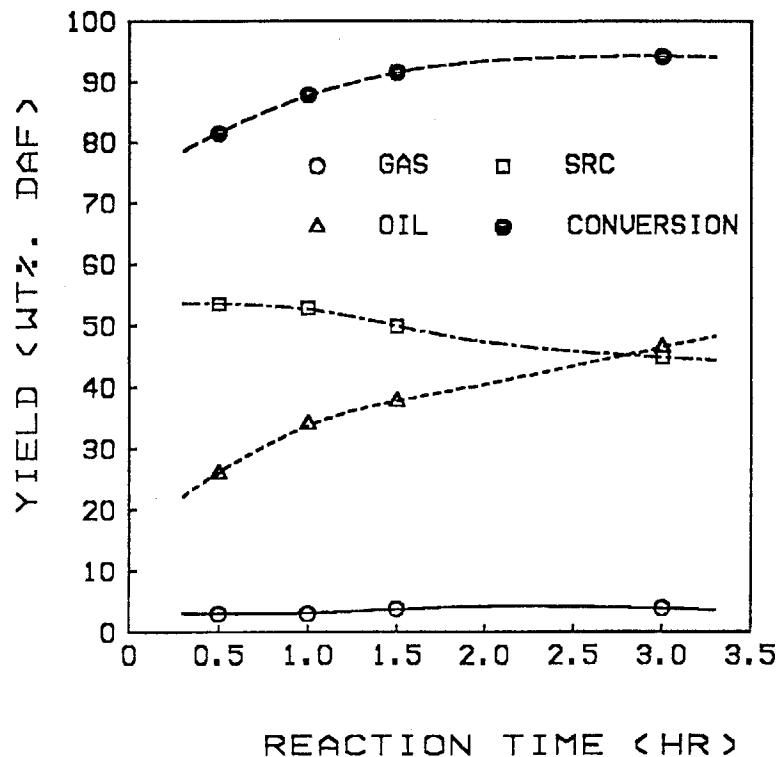


Fig. 1-2-3 EFFECT OF REACTION TIME (TAIHEIYO COAL)

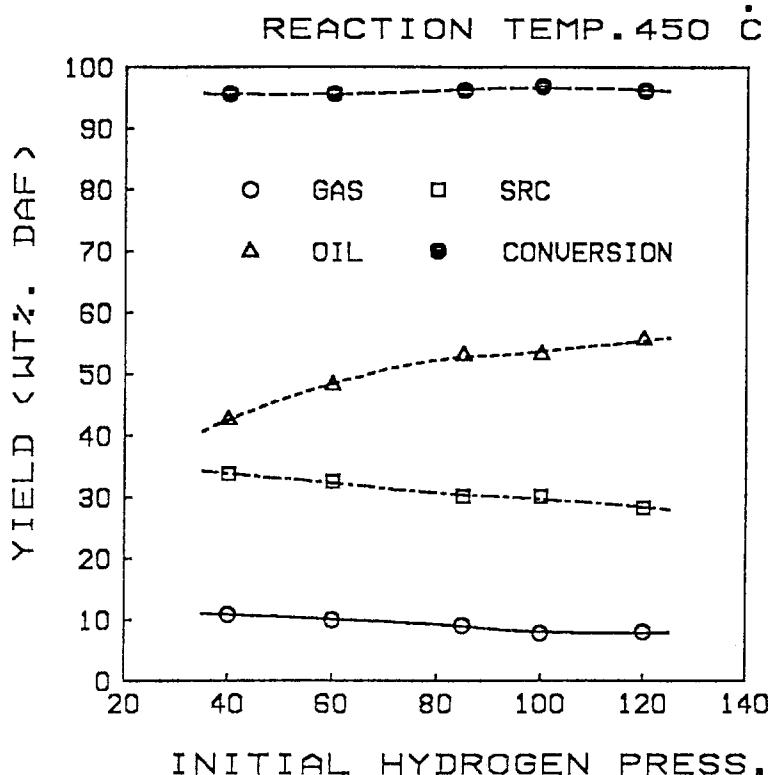


Fig. 1-2-4 EFFECT OF HYDROGEN PRESS. ON PRODUCT YIELD

オイル分の収率も 43 %であるが、ガスの生成量も多く 11 %であった。転化率はいずれの場合も 95 %をこえているが、水素初圧の増加につれて SRC が減少しオイル分の生成が顕著になり最大 56%に達している。圧力の増加は生成 SRC の二次的軽質化によるオイル分の生成を促進しており、それに伴なって消費される水素量も急増している。

(2) 溶剤の効果

表 1-2-3 及び図 1-2-5 に反応温度 430 ℃、反応時間 1 時間、水素初圧 85 kg/cm²における使用溶剤の影響を示した。 α -メチルナフタレン、t-デカリンを使用した場合、水素供与性溶剤であるテトラリンを使用した場合に比べ、転化率に大きな差がないことが示されている。また生成 SRC 量もほとんど同じである。すなわちオイルの生成量は、 α -メチルナフタレンで一番低く 39 %であるが、テトラリンに比べてそれほど大きな差がないこと、t-デカリンの場合の生成物分布は、テトラリンの場合とほぼ同様であることが示されている。赤泥・硫黄触媒を使用した場合には、表 1-2-4 に示すように溶剤による影響が大きく、水素供与性能の低い α -メチルナフタレン、t-デカリンでは、転化率が低く、またオイル分の生成、SRC の生成も低い傾向を示している。石炭の水素化分解における水素移行経路が既に検討されており、高性能触媒を使用した場合の吸収水素は、気相水素からが主であり、溶剤の種類によらないと考えられている⁶⁾。本実験における油溶性触媒の場合も赤泥・硫黄触媒の場合と異なり、生成物分布が使用溶剤にはほとんど影響を受けておらず気相水素の直接的な関与が考えられる。 α -メチルナフタレンを使用した場合に水素消費量が大きいのは溶剤の α -メチルナフタレンが水素化されていることを示す。

Table 1-2-3 Liquefaction of Taiheiyo Coal
(Effect of Solvent)

Solvent	Tetralin	α -Methylnaphthalene	t-Decalin
Reaction			
Temp. (°C)	430	430	430
Conversion* (%)	94.6	94.1	93.9
Product yield (wt%, daf)			
Gas	5.5	8.2	6.3
Oil	43.7	38.8	40.1
SRC	43.7	44.3	44.2
others	1.7	2.9	3.4
H ₂ Consumption	3.1	5.3	3.6
Gas Composition (%)			
CO ₂	22.1	19.2	29.3
CO	12.4	7.1	9.7
CH ₄	23.7	44.8	22.1
C ₂ ~C ₃	37.0	24.3	32.4

*Calculated by Toluene insolubles

Reaction Time : 1 hr, Initial H₂ press. : 85 kg/cm²

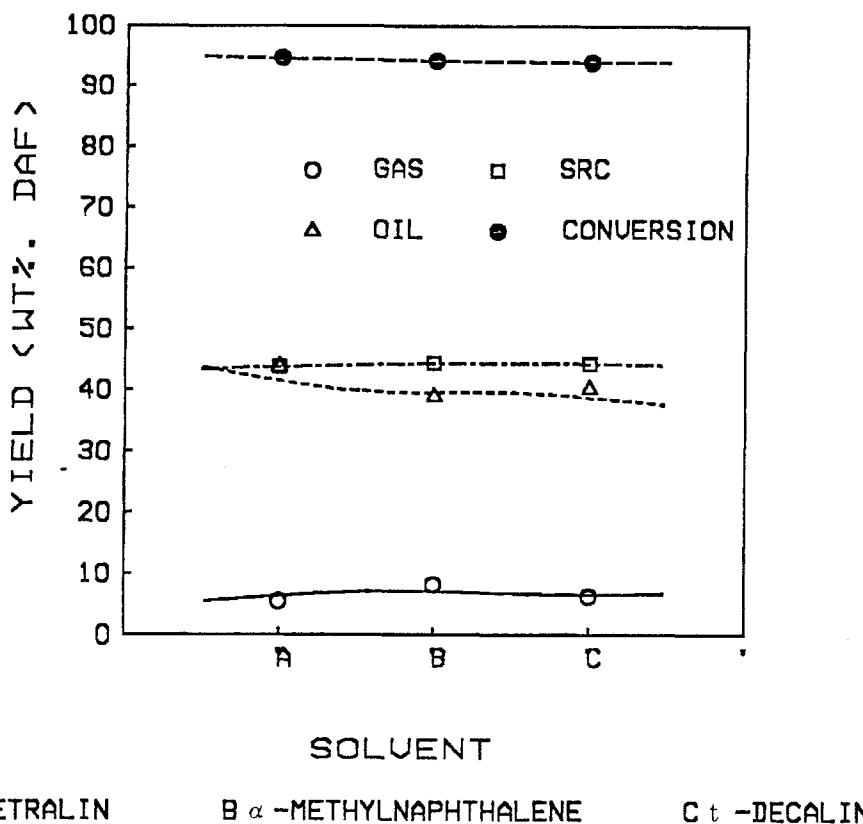


Fig. 1-2-5 EFFECT OF SOLVENT (TAIHEIYO COAL)

Table 1-2-4 Liquefaction of Taiheiyo Coal (Effect of Solvent)

Solvent	Tetralin	α -Methylnaphthalene	t-Decalin
Reaction			
Temp. (°C)	420	420	420
Conversion*	83.5	75.1	79.9
Product yield (wt%, daf)			
Gas	6.8	10.3	8.2
Oil	28.4	22.4	31.6
SRC	42.7	35.2	29.7
others	5.6	7.2	10.3
H ₂ Consumption	2.2	3.7	2.8
Gas Composition (%)			
CO ₂	30.1	22.9	35.6
CO	16.9	12.9	14.0
CH ₄	20.9	42.6	20.2
C ₂ ~C ₃	28.1	17.5	25.3

*Calculated by Toluene insolubles

Initial Hydrogen Press.; 85kg/cm², Reaction time ; 1hr

(3) 触媒活性の評価

表1-2-5に反応温度430℃、反応時間1時間、水素初圧85kg/cm²における油溶性触媒と他のMo系触媒の比較を赤泥・硫黄触媒の結果とともに示した。三酸化モリブデン、モリブデン酸は転化率において、赤泥の場合とほぼ同様の値であった。オイル収率は若干良いものの、ガスの生成量が多く、水素消費率も低いことから、赤泥・硫黄触媒に比べ、これらモリブデン系触媒の石炭液化触媒としての有効性はあまり観測されていない。一方、Moが担体上に分散し、SRCの二次水添に有効であったMo/SiO₂・Al₂O₃触媒は転化率、オイル収率のいずれも高く、石炭液化触媒としての有効性が示されている。また生成SRCのTLC-FID分析結果はヘキサン可溶分に相当するピーク1がかなり大きく、軽質化が相当程度進行していることが示されている。油溶性触媒は、Mo/SiO₂・Al₂O₃触媒に比べても遜色なく、ほとんど同じような生成物分布を与える。また生成SRCのTLC-FID分析も同じような傾向を示している。油溶性触媒の場合、特にオイル分の生成量が高いこと、ガスの生成量が少ないことが特長と考えられる。本実験では三酸化モリブデン酸は硫黄とともに固体のまま添加されている。またMoの分散したMo/SiO₂・Al₂O₃より触媒活性が劣っている

Table 1-2-5 Effect of Catalysts on Conversion and Product Distribution

Catalyst	A	B	C	D	E
Reaction Temp. (°C)	430	430	430	430	430
Conversion*(%)	94.6	83.5	81.0	79.3	94.3
Product yield (wt%, daf)					
Gas	5.5	6.8	7.9	8.5	6.5
Oil	43.7	28.4	30.5	31.3	40.7
SRC	43.7	42.7	37.4	35.4	40.1
others	1.7	5.6	5.1	4.1	7.0
H ₂ Consumption	3.1	2.2	1.6	1.1	3.1
Gas Composition (%)					
CO ₂	22.1	30.1	34.0	34.9	33.5
CO	12.4	16.9	15.8	13.0	8.7
CH ₄	23.7	20.9	21.2	21.8	22.7
C ₂ ～C ₃	37.0	28.1	28.5	24.7	28.3
TCL-FID analysis of SRC					
peak 1	30.5	13.4	17.5	18.3	43.0
peak 2	69.5	86.6	82.5	81.7	57.0

*Calculated by Toluene insolubles

A : Oil soluble catalyst, B : Red mud+S, C : MoO₃+S

D : H₂MoO₄·H₂O+S, E : Mo/SiO₂·Al₂O₃+S

Initial Hydrogen Press.: 85kg/cm², Reaction time : 1h

ことからこれらモリブデン系触媒が有効に分散しているとは考えにくい。一方、油溶性触媒は高分散 Mo/SiO₂・Al₂O₃ とほぼ同じような活性を示すことから高度に分散していると考えられる。触媒自体が油溶性で溶剤にとけ、従って均一に分散可能であること、また反応条件下で活性な二硫化モリブデンに変化することなどが高活性の原因と考えられる。

今回使用した油溶性触媒は反応条件下で二硫化モリブデンを生成する。ここでは一度生成した二硫化モリブデンの触媒効果を検討するために、反応温度 440 ℃における触媒のくり返し実験を行なった。結果を図 1-2-6 に示した。一回目は、転化率 95 %、オイル収率 48 %であった。二回目は転化率については一回目とほとんど同じであるがオイル収率は若干低下し 42 %であった。二回目以降はくり返し回数に対してほぼ同じような値を示し、また赤泥・硫黄触媒に比較して高い転化率、オイル収率を与えており、本触媒のくり返し使用の可能性が示唆されている。

1.2.4 まとめ

石炭液化の高効率化研究の一環として、反応条件下で二硫化モリブデンを生成する油溶性触媒を用いた液化研究を検討した。その結果、油溶性触媒は従来使用してきた赤泥・硫黄触媒よりも高活性であり、反応温度を約 20 ℃低減できること、非分散型の他の Mo 系触媒と比較して活性がかなり高いこと、Mo が高分散していると考えられる Mo/SiO₂・Al₂O₃ 触媒と同様な活性を示すこと、くり返し使用が可能であることなどが示された。

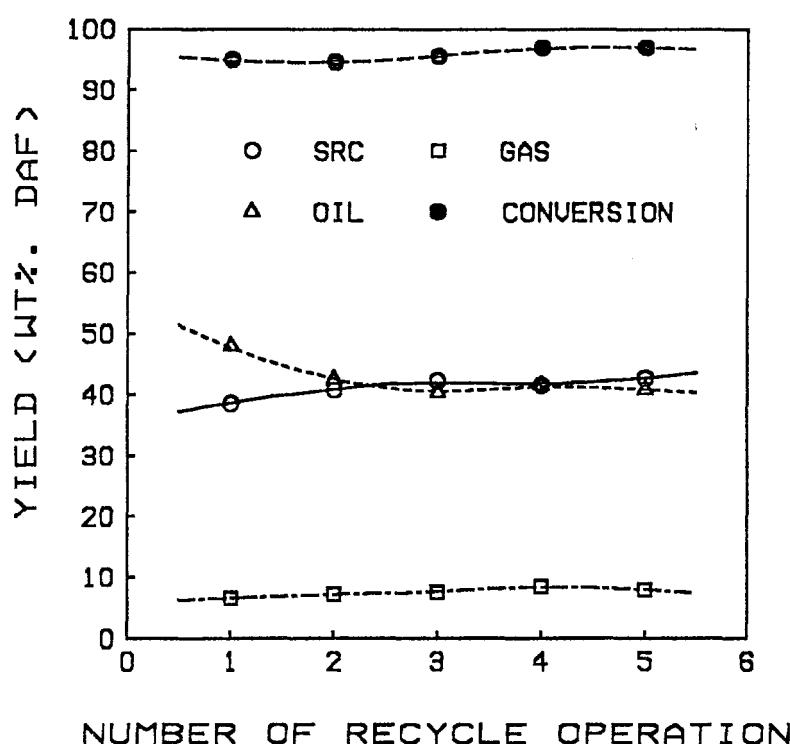


Fig. 1-2-6 EFFECT OF CATALYST RECYCLE OPERATION
ON CONVERSION AND PRODUCT YIELD

1.2.5 文 献

- 1) Y. Nakao, S. Yokoyama, Y. Maekawa, K. Kaeriyama, Fuel, 63, 721 (1984)
- 2) R. L. Hodzson, U. S. Patent 3, 532, 617, Oct. 6, 1970
- 3) 例えば R. J. Kottenstette, Sandia Report 82-2495, 1983
- 4) R. Bacaud, M. Besson, H. Charcosset, M. Oberson, H. V. Tran, J. Varlou, Proceed. Symposium on Chemistry of Coal Liquefaction and Catalysis, P 160, Sapporo, Japan (1985)
- 5) 斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 第23回石炭科学会議発表論文集, P 309, 1986 (東京)
- 6) 大内公耳, 伊藤博徳, 加藤隆, 真壁正孝, サンシャイン計画「石炭液化技術開発」合同研究成果発表・討論会, 昭和60年7月 (東京)

1.3 タールサンドビチューメンを溶剤とした液化反応

1.3.1 目的および経緯

本研究は、鉄系触媒を使用した重質溶剤による石炭液化研究の一環として、重質分の有効利用という観点からタールサンドビチューメンを溶剤として使用した液化反応を検討するために行われたものである。ビチューメンを溶剤としたカナダ炭の液化反応を昨年度実施したが、今年度はビチューメン単独の反応結果をもとに、タールサンドビチューメンを用いた液化反応における石炭単独の液化反応性を推算した。また、テトラリンを用いたカナダ炭の液化実験を行い、昨年度得られたタールサンドビチューメンを使用した液化結果と比較検討した。更にビチューメンの溶剤としての性能評価を行うために移行可能水素量の測定を行った。

1.3.2 実験および考察

(1) カナダ炭の液化反応

使用した石炭は、バトルリバー炭、ワバマン炭、エステバン炭、スワンヒル炭、トフィールドット炭、フォックスクリーク炭、ドラムヘラー炭である。これら試料炭は、常法により100メッシュ以下に粉碎ののち、110°Cで真空乾燥したものを使用した。これらの元素分析値を表1-3-1に示した。触媒として使用した赤泥は100メッシュ以下に粉碎ののち、石炭の場合と同様の条件下で乾燥した。なお、反応に際し赤泥は石炭に対し10%加えられ、更に助触媒としての硫黄は赤泥に対して15%の量が使用された。実験は内容積500mℓの誘導攪拌オートクレーブに所定量の石炭と溶剤を入れ、反応温度420°C、反応時間1時間、水素初圧85kg/cm²の条件で行った。生成物の分離等後処理は油溶性触媒を用いた液化反応の場合と同じ方法によった。なお、ヘキサン不溶分転化率を算出するためには生成物のヘキサン可溶分量を知る必要がある。従って蒸留釜残であるSRCをn-ヘキサンにて溶剤抽出し、SRC中のヘキサン可溶分量を求め、留出油とあわせて生成物のヘキサン可

溶分とした。留出油は全量n-ヘキサンに可溶なものとした。結果を表1-3-2の1)の欄に太平洋炭及びヤルーン炭の結果とともに示した。また混合処理における石炭基準の転化率(計算値)を2)の欄に示してある。なお、石炭基準の転化率とは、石炭とビチューメンの混合処理の結果とビチューメン単独(プランク実験)の結果から、例えばHI転化率(計算値)は次式により算出されている。

$$\text{HI 転化率(計算値)} = [1 - \{(\text{HI (daf) in Product} - \text{HI (from Bitumen)} \} / \text{Coal (daf)}] \times 100 (\%)$$

ここで、ビチューメンからのHIは、ビチューメン単独(プランク実験)で得られたHIを使用しており、混合処理条件下でも、ビチューメンの反応率は変化しないと仮定している。石炭基準のTI及びTHFI転化率も同様に算出した。従ってここで算出された計算値は、混合処理における石炭自身の反応性を考えることができる。テトラリン中の液化反応においてはTHF不溶分転化率、ヘキサ

Table 1-3-1 使用石炭の元素分析値

	C	H	N	O (diff)	Ash	H/C
Estevan	67.26	4.82	1.14	26.78	14.55	0.86
Swan Hills	69.69	4.70	0.93	24.68	15.78	0.81
Tofield Dodds	70.64	4.87	1.64	22.85	25.98	0.83
Wabamun	71.50	4.86	0.98	22.66	6.73	0.82
Drumheller	72.47	4.73	1.47	21.33	10.19	0.78
Battle River	73.04	4.58	1.86	20.52	11.37	0.75
Fox Creek	75.56	4.40	0.96	19.08	17.82	0.69

Table 1-3-2 Liquefaction of Canadian Coals and Comparison of coal reactivity

	Taiheiyo	Yallourn	Battle River	Wabamun	Estevan	S.Swan Hills	Tofield Dodds	Foxcreek	Drumheller
Reaction Temp. (°C)	420	420	420	420	420	420	420	420	420
Reaction Time (hr)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H ₂ Press. (kg/cm ²)	85	85	85	85	85	85	85	85	85
HI ¹⁾ Conv. (%)	35.8	50.7	39.6	35.0	36.8	35.2	38.5	29.2	38.5
TI Conv. (%)	78.7	83.4	74.9	67.4	68.5	63.0	67.8	59.8	69.8
THFI Conv. (%)	94.9	96.7	93.0	84.2	82.9	76.2	88.4	73.3	90.5
HI ²⁾ Conv. (%)	57.1	45.4	40.8	38.0	44.9	39.2	44.1	35.1	41.1
TI Conv. (%)	72.8	59.8	62.4	58.2	63.7	54.1	67.7	51.3	58.6
THFI Conv. (%)	85.6	83.6	92.0	80.5	82.1	70.6	88.5	69.9	86.1

1) The figures are obtained from coal liquefaction using tetralin as a solvent.

2) The figures are deduced from both of the results from liquefaction coprocessing and from hydrotreating of bitumen alone.

ン不溶分転化率のいずれもバトルリバー炭で大きく、フォックスクリーク炭で一番低い値である。またテトラリン中での液化反応特性とビチューメンを使用した液化における液化反応性に相関がみられ、テトラリン中での反応率が高い石炭はビチューメンを使用した液化においても反応率の高い傾向を示している。カナダ炭の場合、太平洋炭でみられたヘキサン不溶分転化率の顕著な増加（35.8→57.1%）はそれほど観測されていないが、エステバン炭（36.8→44.9%）、トフィールドット炭（38.5→44.1%）、フォックスクリーク炭（29.2→35.1%）で転化率の向上が観測されている。その他の石炭では、特に反応性の向上がみられないが、しかし良好な液化溶剤と考えられるテトラリンを使用した場合とほぼ同様の液化特性を示すこと、またテトラリンの場合に匹敵する転化率を与えることから、ビチューメンを溶剤とした石炭液化が石炭の可溶化及び軽質化に有効であることが示された。

(2) ビチューメンの溶剤性能評価

前節において、タールサンドビチューメンがテトラリンに匹敵する液化成績を与えることが明らかとなったので、ここでは、使用したビチューメンの石炭液化溶剤としての性能評価を行うために、移行可能水素量を測定した。移行可能水素量は真田等の方法¹⁾にのっとり、溶剤であるテトラリンあるいはビチューメンと水素受容体としてのアントラセンを同量（それぞれ100mg）ガラスアンプルに封じ、400°Cで5分間熱処理し、生成するジヒドロアントラセンの生成量を重クロロホルム溶媒中で¹H-NMRの測定あるいはGC測定により定量した。なお内部標準としてアセナフテンを使用した。例えばコールドレークビチューメンの場合のNMRの例を図1-3-1に示した。表1-3-3に結果を示した。NMR法及びGC法別々の方法により得られた値にそれほど大きな差はなく測定値は信頼できる数値と考えられる。水素供与能の高いテトラリンの移行可能水素量は0.96であるが、 α -メチルナフタレンでは予想されるように低く0.09、t-デカリニンで0.25であった。t-デカリニンの方が α -メチルナフタレンよりも大きい値を示しているが、水素を使用していない熱分解条件であるので、 α -メチルナフタレンよりもt-デカリニンの方が分解し、水素を放出しやすいためと考えられる。気相水素存在下の通常の液化条件では、 α -メチルナフタレンは容易に水素化され水素供与性溶剤として作用すると考えられる。今回使用したビチューメンの移行可能水素量は、いずれも0.6程度であった。テトラリンと比較して低い値であるが、石油系減圧残油（0.05～0.06）や石油系ピッチ（0.1～0.5）²⁾に比べても大きく、それらに比べるとこれらビチューメンが水素供与性溶剤として作用する可能性を示している。アサバスカビチューメン、コールドレークビチューメン、モリチャル原油を使用した太平洋炭の液化における各重質溶剤による差はほとんどなく、いずれも同じような製品分布を与えた³⁾が、これはビチューメンの移行可能水素量がほとんど同じ値であること、各ビチューメンの57～68%を占める減圧残油のマルテン部分の構造指数、例えばfaがいずれも0.36～0.39で同じ程度であること、またベンジル位の水素分布も25～27%でいずれも同じ値であることなど、油種によらずほぼ同一の構造である⁴⁾ことに基づく。前述のように今回使用したビチューメンによるカナダ炭の液化反応の転化率は、テトラリンを使用した石炭液化の転化率に比べ、それほど大きい差がなかった。従って移行可能水素量で評価される使用ビチューメンの水素供与能はテトラリンに比べ低いものの、これらビチューメンが石炭液化には有効であると考えられる。これと関連して、オイ

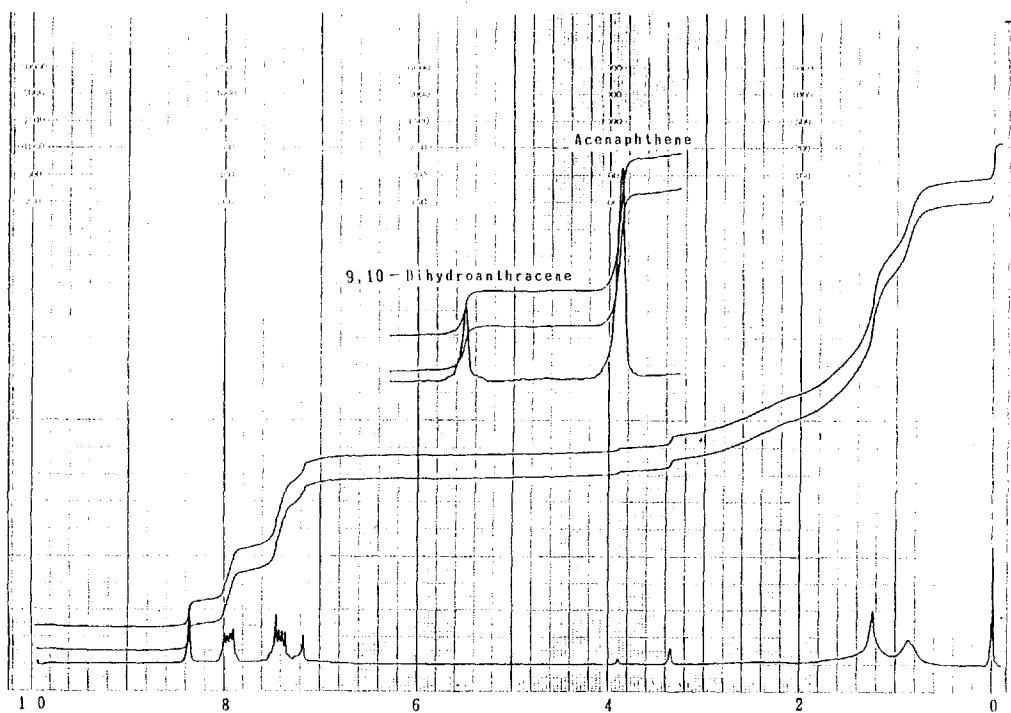


Fig. 1-3-1 NMR スペクトル（コールドレークの移行可能水素量測定の場合）

Table 1-3-3 溶剤よりの移行可能水素量

溶 剂 種	移行可能水素量 (mg/g-solvent)	
	N M R 法	ガスクロ法
テトラリン	0.96	0.92
α -メチルナフタレン	0.09	0.09
t-デカリン	0.25	0.25
アサバスカ	0.57	0.66
コールドレーク	0.57	0.61
モリチャル	0.59	0.45
テトラリン/コールドレーク (1:1)	0.91	1.17

ルシェール油を溶媒にしたワンドアン炭の液化反応においても、オイル収率の向上とガス化率及び水素消費率の低減が観測されており⁵⁾、オイルシェール油が石炭液化の媒体油として適当であることが示されている。表3には、テトラリンとコールドレークビチューメンの1対1混合溶剤系の移行可能水素量も示してあるが、その値は0.91でテトラリンにほぼ匹敵していることが明らかとなった。良好な液化溶剤と考えられるテトラリンにそれより移行可能水素量の少ないビチューメンを50%混合しても移行可能水素量がほとんど変わらないことが示されており、これらビチューメンが通常の石炭液化における水素供与性平衡溶剤に混合使用できる可能性が示されている。

1.3.3 まとめ

今年度は、ビチューメン単独の反応結果をもとに、タールサンドビューメンを溶剤とした液化反応におけるカナダ炭の液化反応性を推算した。またテトラリンを用いたカナダ炭の液化実験を行い、タールサンドビューメンを使用した液化結果と比較した。その結果、ビチューメンを使用した液化がテトラリンを溶剤とした液化に匹敵する転化率を与えること、カナダ炭の場合、太平洋炭でみられた石炭自身の反応性増加はそれほど顕著に観測されず、エステバン炭、トフィールドット炭、フォックスクリーク炭で若干向上する程度であることが明らかとなった。

一方、溶剤としてのビチューメンの性能評価を行うための基礎的検討として移行可能水素量を測定した。その結果、ビチューメンの移行可能水素量は良好な溶剤と考えられているテトラリンに比べて低いものの、石油系減圧残油や石油系ビッチに比べても高いことが明らかとなった。また、これらビチューメンを使用した液化実験結果は、テトラリンを使用した液化実験結果と大きな差のないことが示されており、石炭液化溶剤として有効であることが明らかとなった。また通常の石炭液化で使用される水素供与性溶剤と混合して使用できる可能性が示された。

1.3.4 文 献

- 1) 横野哲朗, 小原寿幸, 伊山影一, 山田敦, 真田雄三, 燃料協会誌, 63, 239 (1984)
- 2) 真田雄三, 最近の化学工学 38 - 石炭化学工学 -, 化学工学協会編 P 13 (1986)
- 3) 斎藤郁夫, CPC 研究会, 昭和 61 年 11 月 (東京)
- 4) 中村悦郎, 小口勝也, 若林孟茂, 中山哲男, 坂部孜, 石油学会誌, 21, 399 (1978)
- 5) 宮沢誠, 吉田諒一, 吉田忠, 横山慎一, 中田善徳, 前河涌典, 燃協誌, 64, 107 (1985)

2. 生成物の改質の研究

2.1 褐炭液化油ナフサ留分の水素化処理反応

2.1.1 目的および経緯

石炭液化油は、極性化合物、多環芳香族化合物を含有し、クリーンな石油代替燃料として利用する場合、液化油の脱ヘテロ反応及び水素化反応によるクリーン化・軽質化いわゆる二次水素化処理が重要と考えられている。この観点から、既に我々はサンシャイン計画の研究の一環として亜瀝青炭より得られる液化油の改質反応を検討し、脱ヘテロ挙動及び水素化反応性を明らかにしてきているが¹⁾、褐炭液化油の二次水素化処理についての報告はほとんどなく、当所において水素化処理の予備的検討として、ナフサ相当留分の性状分析²⁾及び水素化処理³⁾が行われていること、また溶剤留分の水素化処理が行われている⁴⁾⁵⁾程度である。なお、ナフサ相当留分の性状分析の結果、フェノールなどの含酸素化合物を10 wt%以上含有していることが明らかとなり、そのまま自動車用燃料として使用するには、安定性・腐蝕性等からみて問題と考えられており、オクタン価は低下するものの水素化処理の必要性が指摘されている⁶⁾。今回は、オーストラリアビクトリア州褐炭から得られた液化油のナフサ相当留分について水素化処理を行い、水素化反応性及び脱ヘテロ挙動を検討した結果について報告するものである。

2.1.2 実験

水素化処理反応は小型流通式反応装置にて、反応温度300～370°C、水素圧100 kg/cm²、LHSV 0.5～2、水素対原料油比1000 Vol/Volの条件下で行った。触媒はNiMo系触媒(Mo:13%，Ni:3.2%，日本ケッテン社製)を使用し、反応に先立ち1%の二硫化炭素を含む市販軽油を用いて、300°C、水素圧50kg/cm²にて15時間予備硫化を行った。表2-1-1に使用触媒の性状を示した。原料ナフサ及び生成油の組成分析は、OV-101ガラスキャピラリカラムを備えたガスクロマトグラフ(80°C～270°C 2°C/min)、ガスクロ質量分析(四重極型、70eV)及び高速液体クロマトグラフ(μ-Porasil, n-ヘキサン溶媒、22分後バックフラッシュ)により行い、炭素・水素の元素分析、窒素及び酸素含有量の定量は、それぞれCH分析計、化学発光分析装置及び電量滴定法による酸素微量定量分析装置によった。

2.1.3 結果および考察

既に原料ナフサの詳細な性状分析が行われているが、酸・塩基分離の結果、中性成分を約90%，酸性成分を約10%，塩基性成分を約0.3%含有していることが明らかとなっている。またGC-MS分析の結果は、パラフィン類を10%，アルキルベンゼン類を25%，その他シクロパラフィン、インダン、テトラリン、ナフタレンを含有していることを示し、亜瀝青炭液化油ナフサ留分に比べ①n-パラフィンが少なくアルキルベンゼン類の多いことが特長となっていること、②塩基性成分は、アニリン、ト

Table 2-1-1 Properties of Ni-Mo-Al₂O₃ Catalyst

Composition	(wt. %)
MoO ₃	19.8
NiO	4.07
Na ₂ O	0.07
Fe ₂ O ₃	0.02
SiO ₂	0.50
Al ₂ O ₃	68.2
SO ₄	1.04
P ₂ O ₅	6.33
Surface Area (m ² /g)	191
Pore Volume (ml/g)	0.416

ルイジン、C₈-アニリン、キノリン誘導体を含有するが、一級アミンが主要成分であること、③酸性成分は、アルキルフェノールからなり、フェノール、クレゾール、C₈-フェノールが主要成分であることなどが明らかとなっている²⁾。

水素化処理反応のモニタリングは図2-1-1に示すように脱窒素率の経時変化あるいは生成油中のテトラリンとナフタレンの比の経時変化を見ることにより行った。一方、生成油の窒素含有量あるいは脱窒素率については、ほぼ一定の値となっている。一方、生成油の窒素含有量あるいは脱窒素率についても、ほぼ一定の値となつていて、テトラリンとナフタレンの比は、反応を開始した後約10時間で減少し、その後はほぼ一定の値となつていて、一方、生成油の窒素含有量あるいは脱窒素率については、ほぼ一定の値となるまで約50時間程を必要とし、従って本実験においては脱ヘテロの触媒活性が安定化するまでの50時間以降を分析試料用のサンプリング等一連の反応データ取得に利用した。表2-1-2に原料ナフサ及び生成物の元素分析値を反応条件とともに示した。反応温度が上昇するにつれ、窒素及び酸素含有量が減少し、H/Cが上昇している。反応温度300°CにおけるLHSVの変化に対しても同様の傾向を示すが、H/Cの増加はそれほど顕著でない。

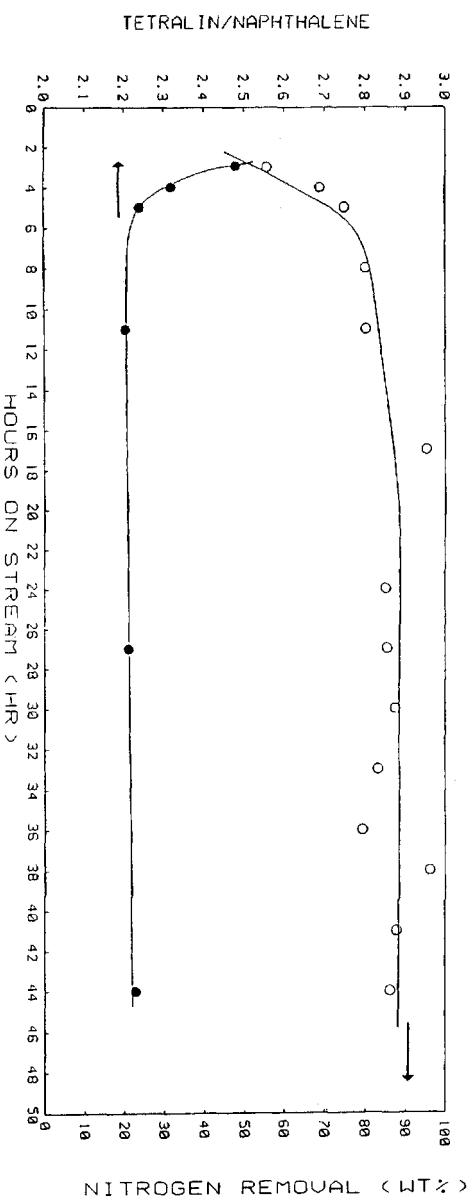


Fig. 2-1-1 脱窒素率及びテトラリン/ナフタレンの経時変化

Table 2-1-2 Elemental Compositions of feedstock and reaction products.

Temp. (°C)	Reaction Conditions		C	H	N	O	H/C atomic ratio
	LHSV (1/hr)	H ₂ Press (kg/cm ²)					
300	2	100	85.86	11.12	0.12	1.80	1.55
300	1	100	85.85	11.42	0.09	1.89	1.60
300	0.5	100	86.36	11.41	0.03	0.91	1.59
350	1	100	85.91	12.52	<0.01	0.17	1.75
370	1	100	85.96	12.81	<0.01	0.16	1.79
feedstocks			83.28	10.55	0.23	3.14	1.52

図2-1-2に水素化処理温度の違いによる生成油の性状変化を高速液体クロマトグラフにて分析した結果を示した。原料ナフサは、飽和化合物、一環芳香族化合物、二環芳香族化合物、ビフェニル化合物、三環芳香族化合物、極性化合物を含有している。反応温度300°Cでは飽和化合物と一環芳香族化合物が増加し、二環芳香族化合物及び極性化合物が減少している。反応温度350°Cでは、ビフェニル化合物、三環芳香族化合物も減少し、ほとんど飽和化合物と一環芳香族化合物からなっていることが示されている。反応温度370°Cでは、一環芳香族化合物も減少傾向で飽和化合物が増加している。これは、後述するように370°Cでは例えばナフタレンのパーキドロ体であるデカリンの生成が増加しテトラリンが減少することと一致している。

図2-1-3には、反応温度300°Cにおける生成油の性状に及ぼすLHSVの影響を示した。1/LHSVが0.5の条件は比較的おだやかな実験条件と考えられるが、既に脱ヘテロに伴う極性化合物の減少と水素化反応に伴う二環芳香族化合物の減少が観測されている。また、飽和化合物及び一環芳香族化合物の増加が観測され、一方、三環芳香族化合物とビフェニル化合物はほとんど変わっていない。1/SVが増加するにつれ、二環芳香族化合物及び極性化合物は、更に減少し、飽和化合物及び一環芳香族化合物が増加するが、三環芳香族化合物及びビフェニル化合物は、ほとんど変化しないように見受けられる。

図2-1-4にガスクロ法による生成油の蒸留性状の反応温度による変化を示した。今回使用した褐炭液化油ナフサ相当留分は、ナフサ留分といつてもいわゆる重質ナフサ(～220°C)以上の留分も含有しており、それらは二環、三環芳香族化合物及びビフェニル化合物と考えられる。液クロ分析結果と同様に、反応温度が300°Cから350°Cまでの間で蒸留性状が大きく変化し、沸点200°C以下の留分の増加が観測されている。反応温度が350°Cと370°Cではほとんど同じ製品分布を与えることが示されている。

以上、反応温度及びSVの変化に伴う生成油の定性的な性状変化について検討し、反応温度及び1/SVの上昇により水素化及び脱ヘテロ反応が生起され、それに伴なって極性化合物の減少と飽和化合物、一環芳香族化合物の増加が観測された。

次に生成油中の主要成分についてその変化を検討し、褐炭液化油ナフサ相当留分の水素化反応性及

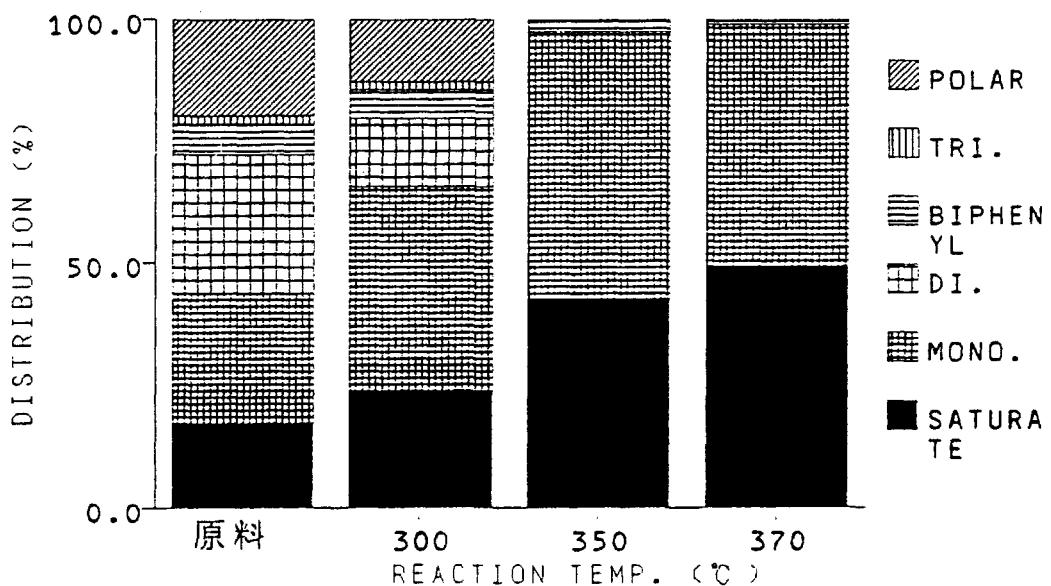


Fig. 2-1-2 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE ON PRODUCT DISTRIBUTION (LC ANALYSIS)

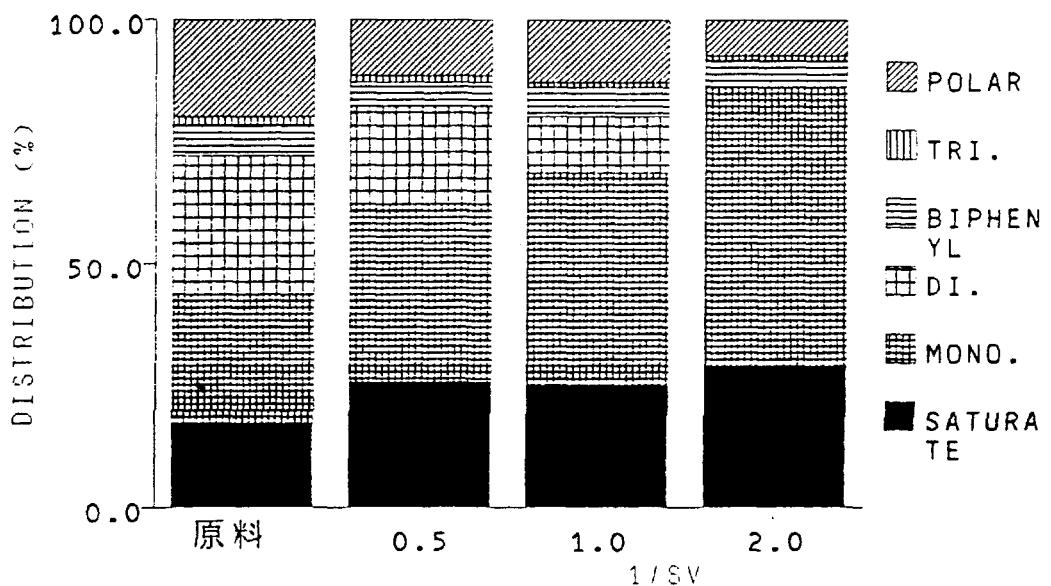


Fig. 2-1-3 EFFECT OF SPACE VELOCITY ON PRODUCT DISTRIBUTION (LC ANALYSIS)

び脱ヘテロ挙動について更に詳細に考察した。表 2-1-3 に反応温度による生成物分布の変化を示し、また表 2-1-4 に LHSV による生成物分布の変化を本実験における総括表として示した。なお、生成物の分析は主として GC-MS にて行っている。以下、これら総括表をもとに考察を進める。図 2-1-5 にトルエン、キシレン等一環芳香族化合物及びその水素化体の反応温度による変化を示した。メチル及びジメチルシクロヘキサン類は、反応温度の上昇とともに増加するのでトルエン及びキシレンは反応温度の上昇につれて減少していくと考えられるが、実際には反応温度によらずほぼ一

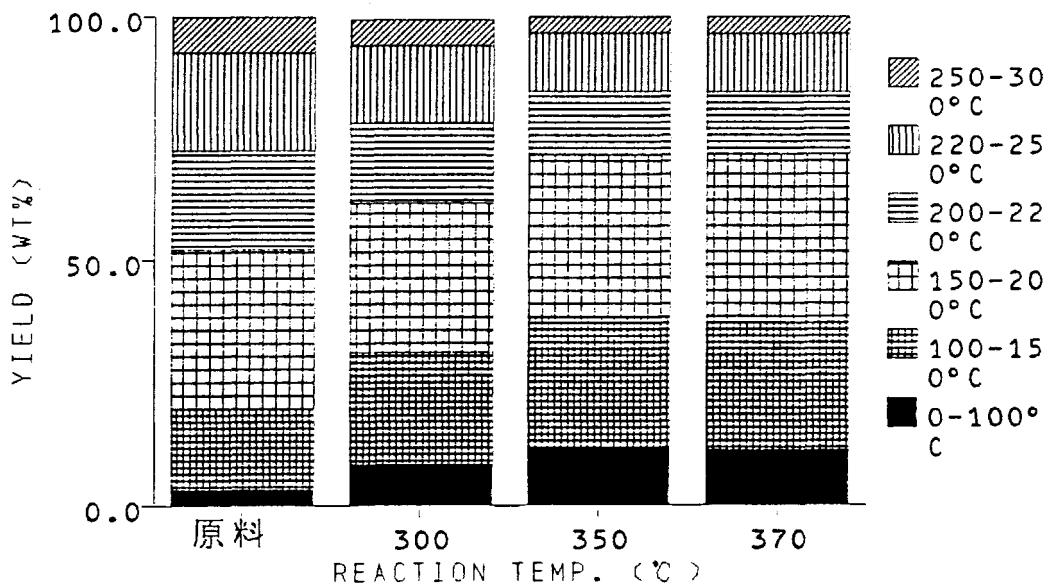


Fig. 2-1-4 DISTRIBUTION OF PRODUCTS

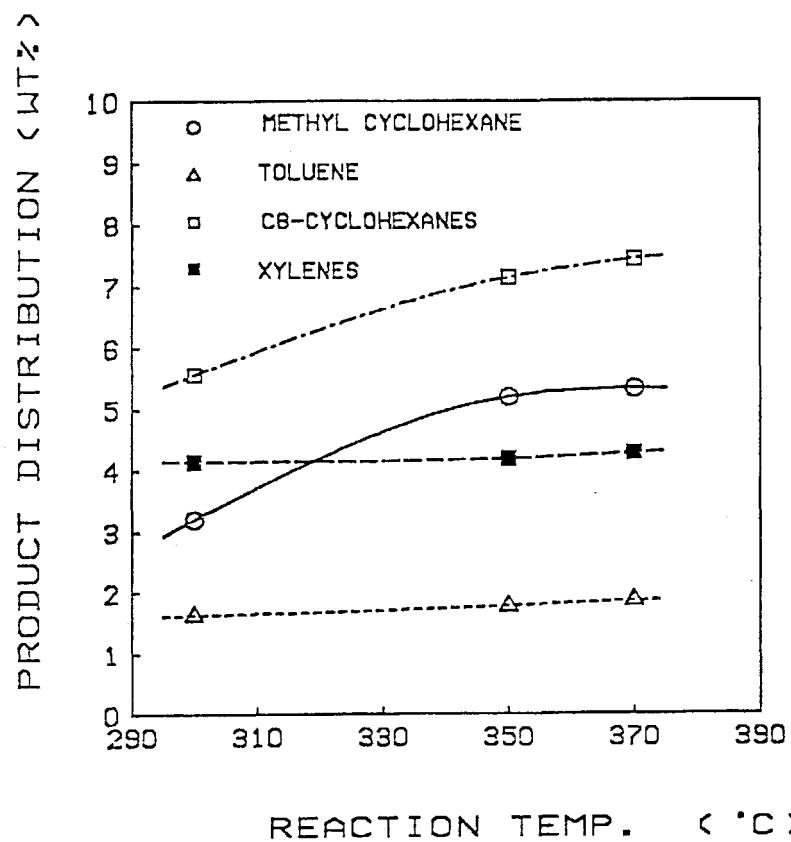


Fig. 2-1-5 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE ON PRODUCT DISTRIBUTION

Table 2-1-3 Gas Chromatographic Analysis of Naphtha fraction
(Effect of Reaction Temperature)

RT	M.W.	Assignment	Naphtha	300°C	350°C	370°C
			Abundance (area %)	Abundance (area %)	Abundance (area %)	Abundance (area %)
8.94	86	n-Hexane	0.35	0.48	0.56	0.58
9.36	84	Methylcyclopentane	0.95	0.64	0.74	0.79
9.74	78	Benzene	0.43	0.15	0.21	0.27
9.91	84	Cyclohexane	1.96	1.61	3.09	3.23
10.5	100	n-Heptane	1.72	1.46	1.56	1.56
11.18	98	Methylcyclohexane	1.91	3.20	5.21	5.34
11.40	98	Ethylcyclopentane	1.89	1.14	1.28	3.36
12.01	92	Toluene	1.91	1.63	1.78	1.86
12.71	112	C8-cyclohexane	0.67	0.80	1.24	1.28
13.09	112	C8-cyclohexane	1.21	1.42	1.51	1.60
13.21	114	n-Octane	2.19	2.32	2.37	2.43
13.6	112	C8-cyclohexane	0.71	0.56	0.77	0.81
14.51	112	C8-cyclohexane	0.79	0.95	1.03	1.09
14.66	112	C8-cyclohexane	1.15	1.84	2.60	2.66
15.28	106	m-Xylene	1.35	1.21	1.21	1.25
15.64	106	p-Xylene	2.23	1.99	2.06	2.10
16.67	106	o-Xylene	0.98	0.95	0.93	0.94
17.32	128	n-Nonane	2.27	2.56	2.60	2.71
17.93	126	C9H18	0.64	0.59	0.80	1.02
18.60	126	C9H18	0.93	0.72	0.71	0.77
19.08	126	C9H18	1.40	1.94	2.22	2.34
19.71	126	C9H18	0.61	0.57	0.64	0.75
19.97	94	Phenol	2.44	1.72	—	—
21.17	120	Ethylmethylbenzene	0.92	0.95	0.86	0.88
21.95	120	Trimethylbenzene	1.07	1.11	1.15	1.16
22.73	142	n-Decane	1.68	1.86	1.86	1.93
24.11	108	o-Cresol	0.11	—	—	—
24.31	118	Indane	3.61	3.96	2.52	2.19
25.59	108	m-/p-Cresol	3.18	2.72	0.93	—
26.43	138	t-Decalin	0.20	0.32	2.27	3.52
27.48	132	1-Methylindane	1.06	1.15	1.00	0.91
28.91	156	n-Undecane	1.22	1.45	1.25	1.31
29.11	138	c-Decalin	—	0.20	0.82	1.12
29.62	122	o-Ethylphenol	0.73	0.65	0.21	—
30.01	152	Methyldecalin	—	—	1.55	2.08
30.37	122	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0.92	0.50	—	—
30.81	132	5-Methylindane	0.79	0.84	0.69	0.61
31.44	122	C8-Phenol	0.61	0.40	—	—
31.5	152	Methyldecalin	1.00	1.13	1.22	1.72
31.87	122	C8-Phenol	0.23	0.25	0.27	0.20
32.2	132	Tetralin	2.66	6.28	6.75	5.44
32.76	152	Methyldecalin	—	0.38	0.44	0.53
33.45	128	Naphthalene	5.44	2.76	0.41	0.41
34.14	146	Dimethylindane	0.55	0.63	—	—
35.36	170	n-Dodecane	0.79	0.86	0.74	0.75
35.75	146	2-Methyltetralin	0.81	2.35	1.95	1.31
36.28	146	1-Methyltetralin	0.62	0.91	0.87	0.72
37.46	136	C9-Phenol	0.49	0.33	0.14	0.11
38.88	146	6-Methyltetralin	1.29	3.10	3.09	2.28
40.5	146	5-Methyltetralin	—	3.30	1.52	1.11
40.63	142	2-Methylnaphthalene	4.81	—	—	—
41.60	142	1-Methylnaphthalene	1.34	0.74	—	—
42.45	160	Cyclohexylbenzene	0.37	0.74	1.45	1.27
45.46	154	Biphenyl	1.00	1.25	0.73	0.44
45.86	158	Tetrahydroacenaphthene	0.51	1.36	0.69	0.42
47.02	156	Ethylnaphthalene	0.70	0.62	—	—
52.11	154	Acenaphthene	0.94	0.36	0.13	0.11
54.02	168	Dibenzofuran	0.95	1.06	0.35	0.21
57.74	166	Fluorene	0.42	0.42	0.46	—

Table 2-1-4 Gas Chromatographic Analysis of Naphtha fraction (Effect of LHSV)

RT	M.W.	Assignment	Naphtha	SV = 2	SV = 1	SV = 0.5
			Abundance (area %)	Abundance (area %)	Abundance (area %)	Abundance (area %)
8.94	86	n-Hexane	0.35	0.68	0.48	0.29
9.36	84	Methylcyclopentane	0.95	0.86	0.64	0.40
9.74	78	Benzene	0.43	0.17	0.15	0.10
9.91	84	Cyclohexane	1.96	1.82	1.61	1.48
10.5	100	n-Heptane	1.72	1.70	1.46	1.12
11.18	98	Methylcyclohexane	1.91	3.27	3.20	3.30
11.40	98	Ethylcyclopentane	1.89	1.28	1.14	0.93
12.01	92	Toluene	1.91	1.72	1.63	1.40
12.71	112	C8-Cyclohexane	0.67	0.80	0.80	0.92
13.09	112	C8-cyclohexane	1.21	1.42	1.42	1.28
13.21	114	n-Octane	2.19	2.45	2.32	2.18
13.6	112	C8-cyclohexane	0.71	0.55	0.56	0.57
14.51	112	C8-cyclohexane	0.79	0.95	0.95	0.94
14.66	112	C8-cyclohexane	1.15	1.68	1.84	2.19
15.28	106	m-Xylene	1.35	1.18	1.21	1.19
15.64	106	p-Xylene	2.23	1.95	1.99	1.98
16.67	106	o-Xylene	0.98	0.95	0.95	0.95
17.32	128	n-Nonane	2.27	2.49	2.56	2.64
17.93	126	C9H18	0.64	0.54	0.59	0.60
18.60	126	C9H18	0.93	0.67	0.72	0.75
19.08	126	C9H18	1.40	1.75	1.94	2.13
19.71	126	C9H18	0.61	0.54	0.57	0.69
19.97	94	Phenol	2.44	2.03	1.72	1.07
21.17	120	Ethylmethylbenzene	0.92	0.88	0.95	0.96
21.95	120	Trimethylbenzene	1.07	1.04	1.15	1.21
22.73	142	n-Decane	1.68	1.75	1.86	2.03
24.11	108	o-Cresol	0.11	0.10	—	—
24.31	118	Indane	3.61	3.75	3.96	3.73
25.59	108	m-/p-Cresol	3.18	2.74	2.72	1.98
26.43	138	t-Decalin	0.20	0.23	0.32	1.25
27.48	132	1-Methylindane	1.06	1.07	1.15	1.20
28.91	156	n-Undecane	1.22	1.48	1.45	1.43
29.11	138	c-Decalin	—	0.20	0.20	0.38
29.62	122	o-Ethylphenol	0.73	0.66	0.65	0.56
30.01	152	Methyldecalin	—	—	—	—
30.37	122	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0.92	0.70	0.50	0.30
30.81	132	5-Methylindane	0.79	0.79	0.84	0.85
31.44	122	C8-Phenol	0.61	0.41	0.40	0.20
31.5	152	Methyldecalin	1.00	1.54	1.13	1.22
31.87	122	C8-Phenol	0.23	0.23	0.25	0.27
32.2	132	Tetralin	2.66	4.78	6.28	8.88
32.76	152	Methyldecalin	—	0.34	0.38	0.41
33.45	128	Naphthalene	5.44	3.83	2.76	0.64
34.14	146	Dimethylindane	0.55	0.58	0.63	0.65
35.36	170	n-Dodecane	0.79	0.84	0.86	0.88
35.75	146	2-Methyltetralin	0.81	1.74	2.35	3.31
36.28	146	1-Methyltetralin	0.62	0.78	0.91	1.08
37.46	136	C9-Phenol	0.49	0.40	0.33	0.20
38.88	146	6-Methyltetralin	1.29	2.28	3.10	1.97
40.5	146	5-Methyltetralin	—	—	3.30	1.97
40.63	142	2-Methylnaphthalene	4.81	3.84	—	—
41.60	142	1-Methylnaphthalene	1.34	1.02	0.74	0.75
42.45	160	Cyclohexylbenzene	0.37	0.66	0.74	1.42
45.46	154	Biphenyl	1.00	1.20	1.25	1.19
45.86	158	Tetrahydroacenaphthene	0.51	1.13	1.36	1.36
47.02	156	Ethylnaphthalene	0.70	0.78	0.62	0.51
52.11	154	Acenaphthene	0.94	0.54	0.36	0.19
54.02	168	Dibenzofuran	0.95	0.98	1.06	0.95
57.74	166	Fluorene	0.42	0.43	0.42	0.30

定の値を示している。この理由は、メチル及びジメチルシクロヘキサンは後述するようにクレゾール及びキシレノールの水素化脱酸素（HDO）により生成すると考えられるので、反応温度が上昇し、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン類が増加しても、トルエン及びキシレンの量は変わらないものと考えられる。

図2-1-6に反応温度300℃におけるトルエン、キシレン及びその水素化体の1/LHSVによる変化を示した。ジメチルシクロヘキサン類が若干増加傾向を示すものの反応温度の場合ほど変化が顕著でなく、いずれの成分もほとんどLHSVによる影響を受けずほぼ一定の値となっている。

図2-1-7に二環芳香族化合物であるナフタレン及びその水素化体のテトラリン及びデカリンの反応温度による変化を示した。原料油中のテトラリン含有量は2.7%であるが300℃では6.3%に増加している。原料油中のナフタレン含有量は5.4%であり、反応温度300℃では2.8%に減少するが、デカリンの生成はわずかである。反応温度が上昇するにつれ、ナフタレンが減少し、それに伴ってテトラリンが増加傾向を示すが、350℃以上の温度では、逆にテトラリンは減少しデカリンの生成が顕著になっている。すなわち350℃以上の反応温度では、水素化がかなり進行しパーキドロ体であるデカリンの生成が顕著となっている。図2-1-8には、テトラリンとナフタレンの比及びテトラリンとデカリンの和とナフタレンの比の反応温度による変化を示した。反応温度の上昇につれ、水素化反応が顕著となり、テトラリンとナフタレンの比が増加するがその値は、350℃で最大となりその後減少している。一方、テトラリンとデカリンの和に対するナフタレンの比は350℃まで増加するが350℃と370℃ではほぼ一定でありテトラリンとナフタレンの比の変化のように減少は観測されない。ナフタレンが水素化された後に生成するテトラリンやデカリンが異性化あるいは分解等により更に変化すると仮定するとテトラリンとデカリンの和に対するナフタレンの比は減少するはずであるが、実際にはほぼ一定の値であることから、本実験条件下では芳香環は水素化されるが、水素化分解あるいは例えばテトラリンのメチルインダンへの異性化⁷⁾等は生起していないと考えられる。

図2-1-9に1/LHSVによるナフタレン及びその水素化体の変化を示した。反応温度の場合にみられたようなテトラリンの極大は観測されず1/SVが増えるにつれ増加している。ナフタレンは一様に減少しているが、デカリンの生成はそれほど顕著ではない。1/LHSVが2の場合、テトラリンの生成量は9%近くに達している。反応温度を変化させた場合には最大6.8%であるので、反応温度の変化によっては得られなかった値である。反応温度が高くなると生成テトラリンが更に水素化されデカリンが生成するためである。

図2-1-10に、含酸素化合物としてのフェノール、クレゾール類、C₈-フェノール類の反応温度による変化を示した。反応温度300℃では、これら含酸素化合物がまだ残存し、また表2より計算した脱酸素率も40%程度である。反応温度350℃でフェノールはほとんど消失し、クレゾール類及びC₈-フェノール類がわずかに残存するのみであり、この温度での脱酸素率も95%に達している。更に370℃ではC₈-フェノール類のみ残存し、クレゾール類、フェノールは完全に消失している。フェノールのHDOでは、芳香環が水素化された後に脱酸素すると考えられており⁸⁾、一方、Co/Mo系触媒の場合、直接的に酸素が離脱する機構も考えられている⁹⁾。本実験では、Ni/Mo系触媒を使

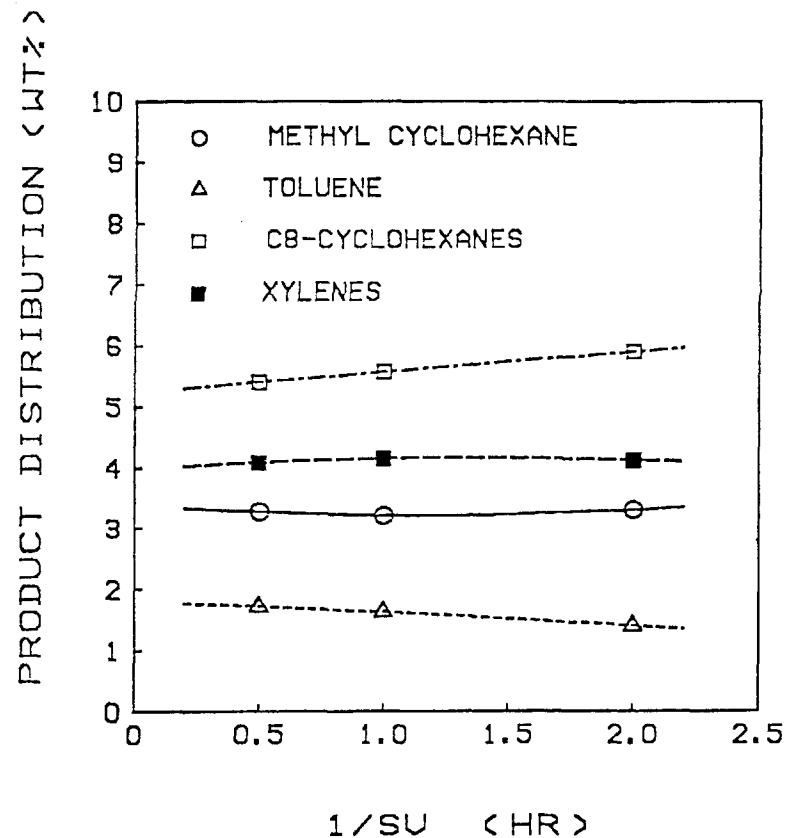


Fig. 2-1-6 EFFECT OF SPACE VELOCITY ON PRODUCT DISTRIBUTION

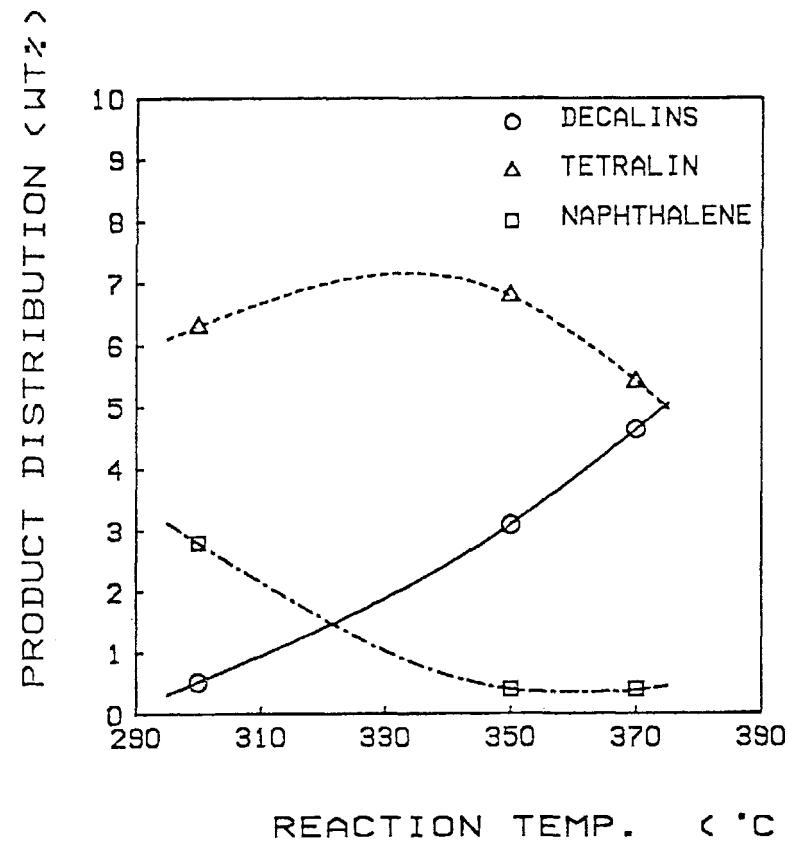


Fig. 2-1-7 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE ON PRODUCT DISTRIBUTION

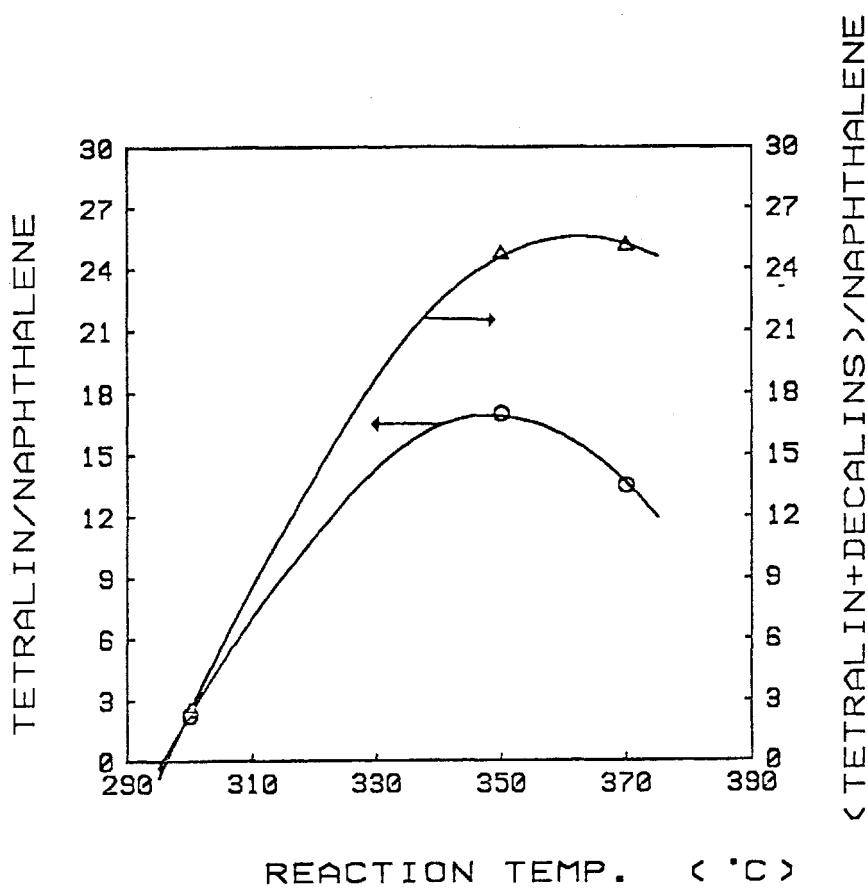


Fig. 2-1-8 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE

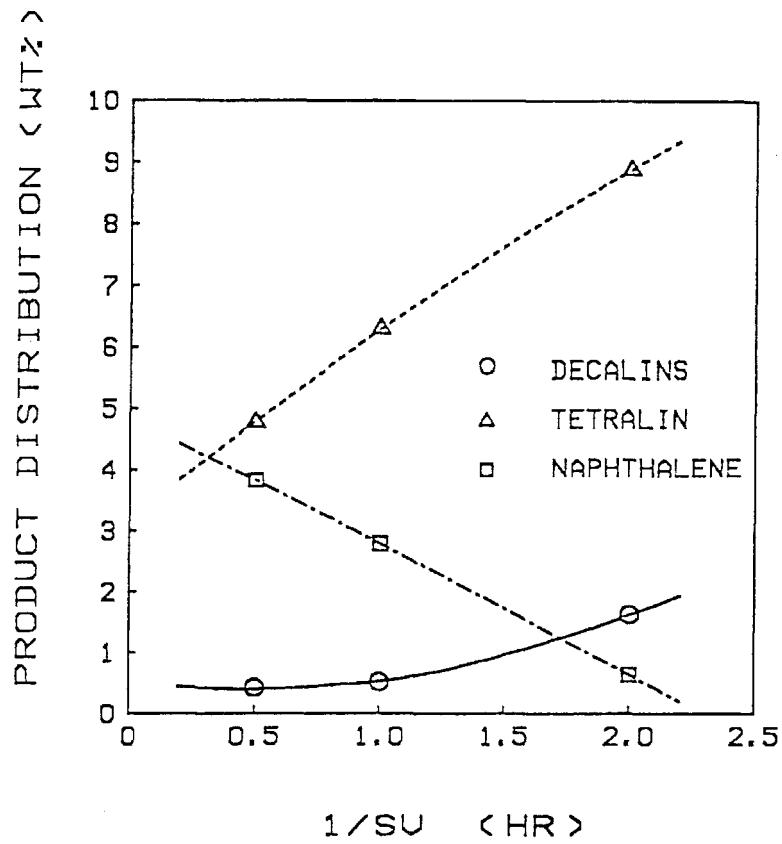


Fig. 2-1-9 EFFECT OF SPACE VELOCITY ON PRODUCT DISTRIBUTION

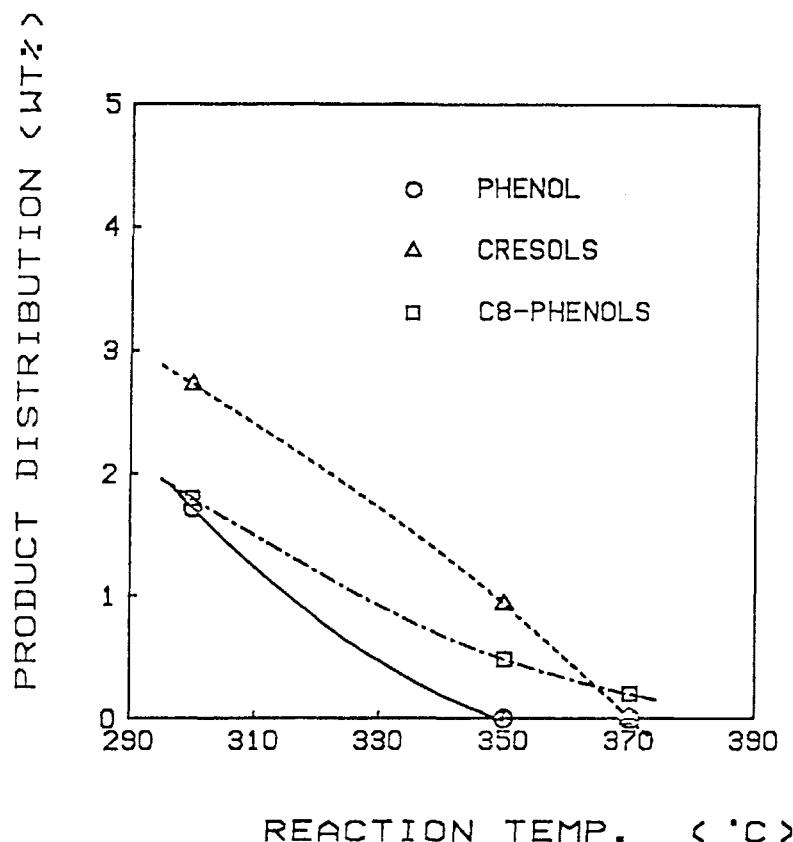


Fig. 2-1-10 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE ON PRODUCT DISTRIBUTION

用しているので、前述したように図2-1-5において反応温度の上昇につれメチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン類が増加するにもかかわらず、トルエン及びキシレンの量がそれほど変化していない事実は、クレゾール類やC₈-フェノール類等含酸素化合物の直接的な酸素の離脱によりトルエン及びキシレンが生成するのではなく、メチル及びジメチルシクロヘキサンがクレゾール類やC₈-フェノール類等含酸素化合物の水素化及び脱酸素により生成するためと考えることができる。

図2-1-11に1/LHSVによる含酸素化合物の変化を示した。反応温度が300°Cと低いのでいずれの化合物も残存していること、1/SVの変化により減少傾向を示すが、反応温度の場合ほどその変化はあまり顕著ではなく、HDOは充分に生起していないことが示されている。

図2-1-12に生成油中の窒素含有量及び脱窒素率に及ぼす反応温度の影響を示した。原料油中の窒素含有量は0.23 wt%であるが、反応温度300°Cにおいて生成油中の窒素含有量は、0.09 wt%に減少し、脱窒素率は約60%であるが、反応温度の上昇につれて生成油中の窒素含有量が急減し、350°Cでは0.01%以下で、また脱窒素率もほぼ100%に達している。370°Cでも350°Cの場合と同様である。より重質な褐炭液化油溶剤留分では390°Cでも脱窒素率が90%を超す程度であったことから³⁾、本ナフサ留分の方がはるかに容易に脱窒素されている。これはナフサ留分の性状分析²⁾の結果ナフサ中の窒素化合物が主としてアニリン、アルキル置換アニリン等、脱窒素されやすい芳香族一级アミンを多く含有するためと考えられる。

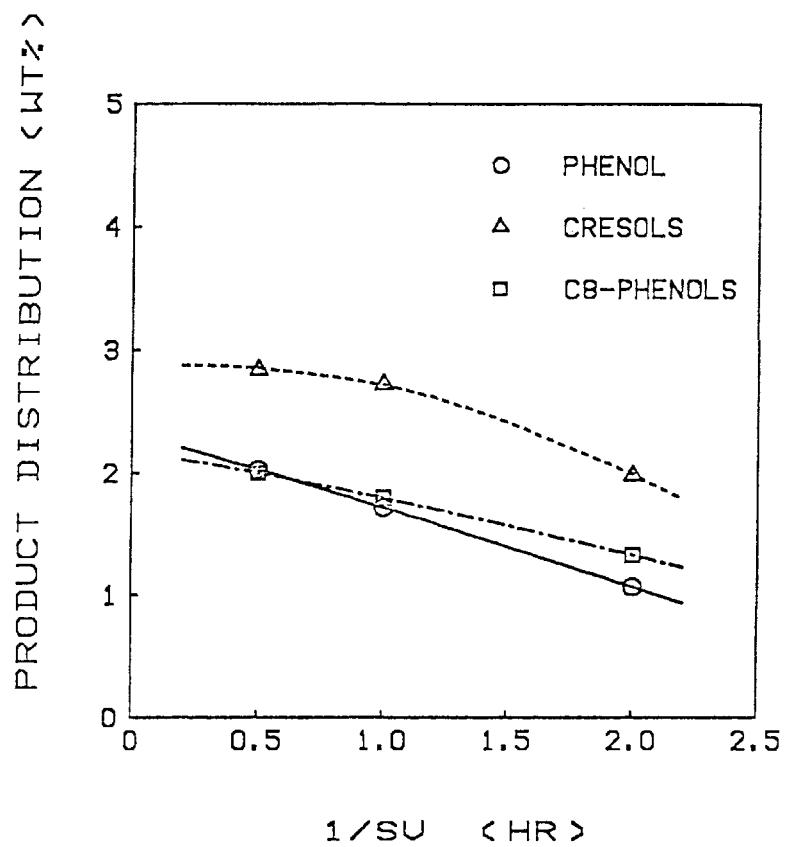


Fig. 2-1-11 EFFECT OF SPACE VELOCITY ON PRODUCT DISTRIBUTION

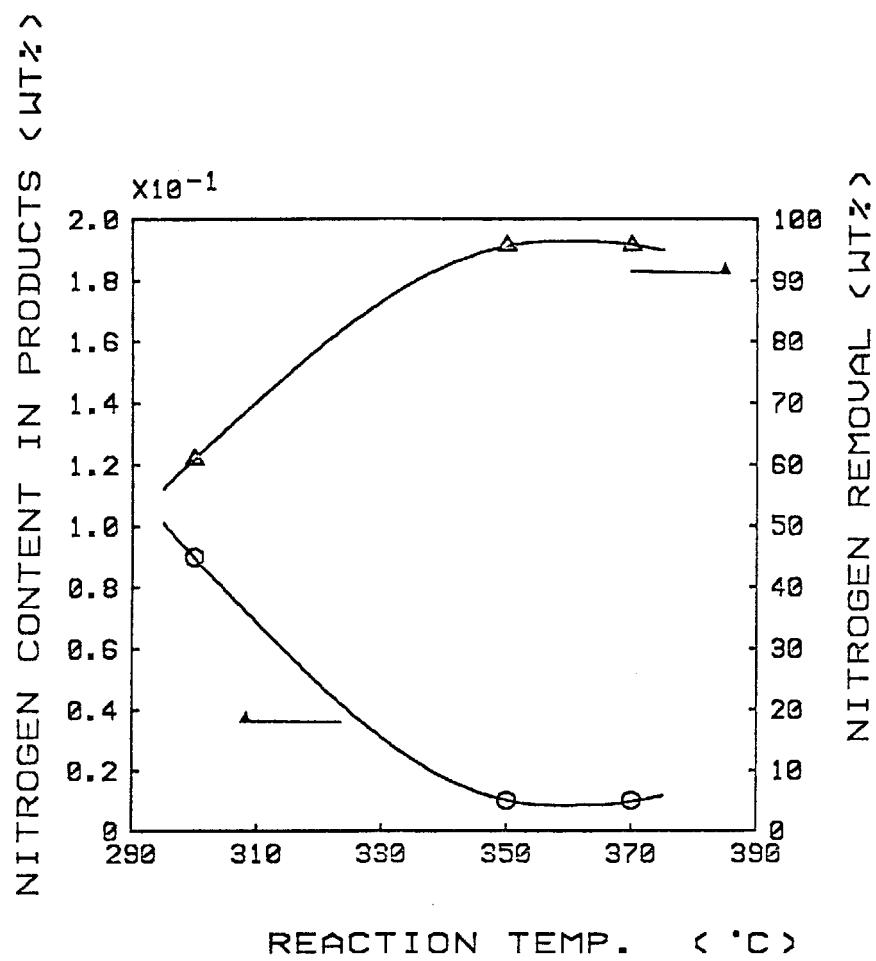


Fig. 2-1-12 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE ON NITROGEN REMOVAL

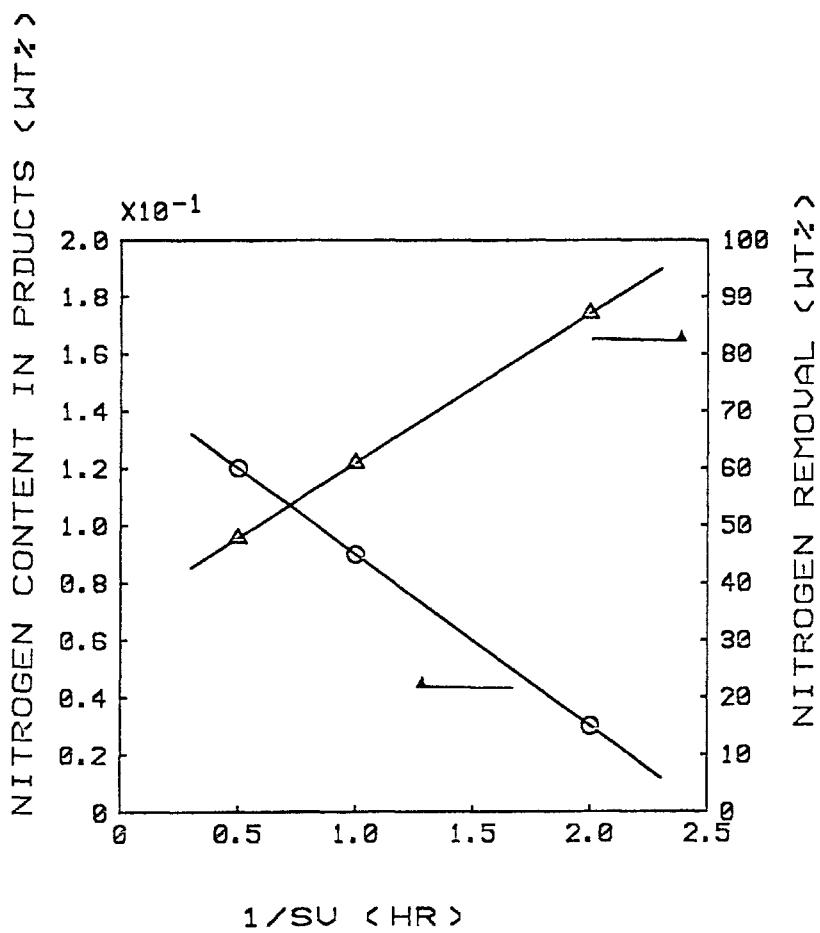


Fig. 2-1-13 EFFECT OF SPACE VELOCITY ON NITROGEN REMOVAL

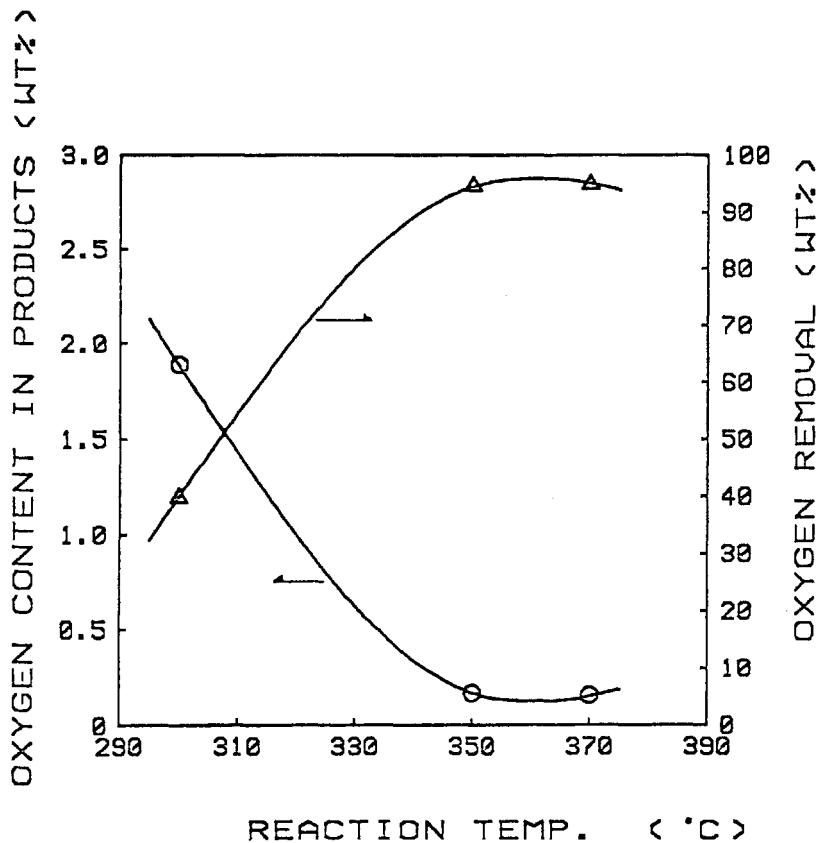


Fig. 2-1-14 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE ON OXYGEN REMOVAL

図2-1-13に300°Cにおける生成油中の窒素含有量及び脱窒素率に及ぼす1/LHSVの影響を示した。生成油中の窒素含有量は直線的に減少し、1/LHSVが2の条件では0.03 wt%まで減少し、脱窒素率も90%近くに達している。

図2-1-14に生成油中の酸素含有量及び脱酸素率に及ぼす反応温度の影響を示した。原料油中の酸素含有量は5.9%で、反応温度300°Cでは1.9%へ減少するが、脱酸素率は低く40%程度である。反応温度350°Cでは、生成油中の酸素含有量は0.2%まで減少し、脱酸素率も95%に達する。370°Cでも350°Cとはほとんど同じである。

以上、褐炭液化油ナフサ相当留分を水素化処理し、その水素化反応性及び脱ヘテロ挙動を検討した。なお褐炭液化油ナフサ留分を350°C、LHSV1にて水素化処理して得た生成油をイソオクタンと混合し、ガソリン乗用車を使用して排出物質を測定した結果、10モード規制の許容限度を満足していることから、十分に自動車燃料として適用可能であることが明らかにされている⁶⁾。

2.1.4 まとめ

褐炭液化油ナフサ留分のNi/Mo触媒による水素化処理を行い、その水素化反応性及び脱ヘテロ挙動を検討した。その結果、350°C、SV=1で容易に脱酸素及び脱窒素を達成できること、反応温度350°Cと370°Cでは生成油の性状にそれほど大きな変化がないこと、また本反応条件下では水素化反応は起きているが、水素化分解は生じていないこと等が明らかとなった。

2.1.5 文 献

- 1) 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 錢麗英, 史士東, 余定基, 第22回石炭科学会議発表論文集, P 96, 1985 (東京)
- 2) 斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 公害資源研究所い報, 16, 1 (1986)
- 3) 斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 白石稔, 山田能生, 伊牟田和敏, 日本化学会第52春季年会予稿集, 3 MO 1, P 952, 1986 (京都)
- 4) 佐藤芳樹, 山本佳孝, 斎藤郁夫, 白石稔, 伊牟田和敏, 日本化学会第52春季年会予稿集, 3 MO 2, P 952, 1986 (京都)
- 5) 三木啓司, 山本佳孝, 斎藤郁夫, 佐藤芳樹, 燃料協会誌, 投稿中
- 6) 大井明彦, 石津昌己, 青山兵五郎, 小渕存, 斎藤郁夫, 佐藤芳樹, 大内日出夫, 燃料協会誌, 66, 273 (1987)
- 7) 例えは, W. P. McPherson, N. R. Foster, D. W. Haslings, J. R. Kalman, T. D. Gilbert, Fuel, 64, 457 (1985)
- 8) L. D. Rollman, J. Catalysis, 46, 243 (1977)
- 9) H. Weigold, Fuel, 61, 1021 (1982)

2.2 石炭液化油 中、重質油留分の改質反応に与える硫黄の添加効果

2.2.1 目的および経緯

石炭液化プロセスにおいて、重質な循環溶剤を使用し、軽質生成油をより高い収率で得るための開発研究が精力的に試みられている。この場合重質溶剤を用いた一次液化反応とともに重質循環溶剤の二次水素化処理反応も重要な研究課題となる。 $\text{Co}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 搅拌触媒は石炭液化油あるいはその各種留分、SRCなどの水素化処理反応に最も一般的に使用されている触媒の一つである。著者らはこれまでこれらの触媒を用いた液化油中質油留分の水素化処理反応を行ない、 $\text{Co}-\text{Mo}$ 系と $\text{Ni}-\text{Mo}$ 系触媒との反応性ならびに生成油の組成変化などについて考察して來^{1,2)}た。またこれらの触媒を実際に使用する場合には、水素化処理反応に先立ち、あらかじめ予備硫化処理を行なって触媒活性を向上させることができることから、石炭液化油の水素化処理反応用触媒として $\text{Co}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を使用する場合の最適硫化条件を選定した。一方、井上らは豪州ワンドアン炭を 1 t/day プラントを用いて液化して得られた各種沸点範囲の液化油について、市販の $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒による改質反応を行ない、予備硫化しなかった場合の生成油の fa が硫化した場合に比べて非常に高いことから、前者では水素化活性が低下していること、また試料油中に硫黄が多量含まれていたりまたは硫黄化合物を添加した場合には fa 値が低下し、水素化活性が向上したと報告している。

著者等は $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系工業触媒を用いて液化油・中質油留分および重質油留分の水素化処理反応を行ない、同一反応条件下では後者の水素化反応性および脱窒素反応性が前者の場合に比較して著しく低下することを明らかにした。また一方、中質油留分中に 1 %程度の二硫化炭素を添加すると水素化および脱窒素反応の活性は、通油開始直後の高活性時にまで回復することを見い出した。本研究では石炭液化油・中、重質油留分の水素化処理反応系に所定量の二硫化炭素を添加し、各々の原料油の性状、組成とそれらの水素化および脱窒素反応性との関係ならびに反応後触媒の性状との関連性を検討した。

2.2.2 実験

試料として使用した石炭液化油・中、重質留分は鉄系ダスト触媒の存在下、オーストラリア産のワンドアン炭より 1 t/day 液化プラントを用いて得られた液化油の中質油留分 (b. p. 180 ~ 450 °C) および重質油留分 (b. p. 350 ~ 538 °C) であり、元素分析値を表 2-2-1 に示した。水素化処理実験は触媒充填量 20 ml の固定床反応管を備えた小型高圧流通式装置により、 $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系工業触媒（日本ケッテン（株）製、KF-840）の存在下、反応温度 370 および 390 °C、水素圧 100 kg/m² G、LHSV 1 hr ならびに水素/液化油比 1,000/1 (vol/vol) の条件で、中質油又は重質油留分に二硫化炭素を各々 1, 5 および 10 wt.% 添加して行なった。なお触媒の予備硫化条件については昨年詳細な検討に基づいて決定した最適条件、反応温度 300°C、水素圧 40 kg/m² G、LHSV 1 hr の条件で 1 %の二硫化炭素を含む市販軽油を 15 時間通油して行ない、引き続き所定の反応条件下で液化油を

Table 2-2-1 Analyses of coal derived distillate.

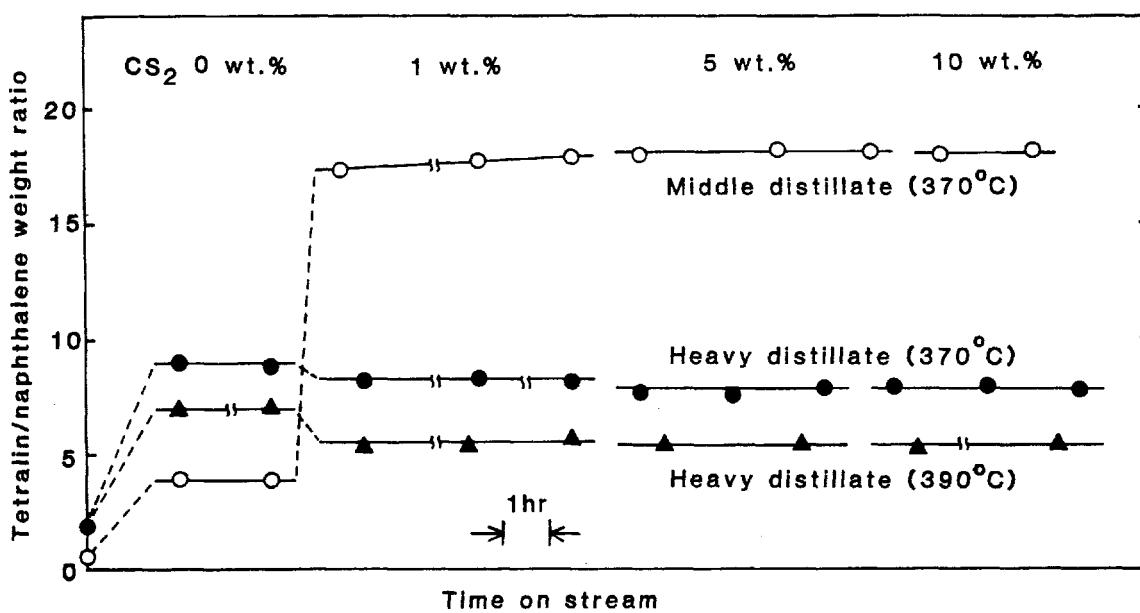
	b.p.range (°C)	C	H	N	O	S	H/C atomic ratio
Middle distillate	180 — 450	88.82	8.78	0.33	1.83	0.032	1.18
Heavy distillate	350 — 538	87.75	9.67	0.25	1.90	0.028	1.31

通油して水素化処理反応を開始した。原料液化油および生成油の元素分析はC, HについてはCH分析計、窒素は化学発光分析装置また酸素は電量滴定法によった。生成油の組成解析はおもにOV-101ガラスカラムを備えたガスクロマトグラフにより、また生成油中の窒素化合物の解析には酸一塩基分離法、ガスクロマトグラフに備え付けたNPD検出器ならびにGC-MSを併用した。

2.2.3 結果および考察

(1) ナフタレンおよびフェナנסレン誘導体の反応挙動

図2-2-1に中質油および重質油留分に0, 1, 5, 10wt.%の二硫化炭素を各々添加して、水素化処理を行なった場合に得られた改質油中のテトラリン/ナフタレン比の変化を示した。中質油留分原料油中のテトラリン/ナフタレン比は0.45であり、370°Cで二硫化炭素を添加せずに水素化処理を行なった場合には約4程度に上昇する。これに対し中質油留分中に1wt.%の二硫化炭素を添加して反応を行なうと図2-2-1に示すようにテトラリン/ナフタレン比は飛躍的に上昇し、その水素化活性向上の程度は触媒予備硫化直後の初期活性にほぼ匹敵するものであった。中質油に添加する二硫化炭素量を5, 10wt.%と増加させてもテトラリン、ナフタレン比は約18でほとんど変化しない。一方重質油留分を370および390°Cで処理した場合、二硫化炭素の添加0の時のテトラリン/ナフタ

Fig. 2-2-1 Effect of CS_2 addition on tetralin/naphthalene weight ratio

レン比は各々約 9 および 7 であるのに対し、二硫化炭素を添加するといずれの反応温度でもこれらの比率は約 8 および 5.5 と低下した。添加量の増加による変化は大きくないがやはり低下傾向を示している。これらの結果によると二硫化炭素を添加することにより中質油留分の場合にはナフタレンからテトラリンへの部分水素化反応は促進される一方、重質油留分では抑制されることがわかる。しかし同一反応系においてはアルキルナフタレン類の分解反応などによってナフタレンが生成したり、またテトラリンのデカリンなどへの水素化反応が進行し、見掛け上テトラリン／ナフタレン比が変化することも考えられ、ナフタレン関連化合物全体の合計含有量を把握しておく必要がある。表 2-2-2 および表 2-2-3 に中質油ならびに重質油留分の水素化処理反応からの生成油中のナフタレン、テトラリン関連化合物の含有量を各々示した。1-メチルイダンはナフタレンの水素化反応あるいはテトラリンの熱反応⁴⁾によって生成することが一般に知られており、ナフタレン関連物質全体の濃度変化を検討する際には考慮する必要がある。表 2-2-2 によると中質油留分の 370 °C における水素化処理反応系に二硫化炭素を加えてゆくと、添加量の増加とともに関連物質全体の合計含有量が 3 ~ 4 wt. % 増加する。しかし、二硫化炭素の増加量の変化による相違はさほど大きくない。個々の化合物に着目すると二硫化炭素の添加によりナフタレンの含有量は約 1/4 に急激に低下した。しかし二硫化炭素の添加量の変化による差異はあまりない。これに対し、trans- および cis- デカリンの含有量は急激に増加し、二硫化炭素の添加量に応じて 4 ~ 10 倍増加した。その他二硫化炭素の添加に従って 1-メチルインダン含有量は若干低下し、テトラリンは二硫化炭素添加量の程度によって増減しているがデカリンおよびナフタレン程大きな変化は示していない。従って中質油留分の場合には二硫化炭素の添加によってナフタレンおよびテトラリンの環水素化反応が著しく促進され、総含有量が若干増加していることから単環化合物への分解反応はほとんど生起せず、またアルキルナフタレンなどの脱アルキル基反応によるナフタレンの增加分もさほど大きくないと考えられる。これに対して重質油留分の場合には表 2-2-3 に示すように中質油留分とはかなり異なって挙動を示している。すなわち 370 および 390 °C でのいずれの実験結果の場合にも二硫化炭素を添加したことによってナフタレンの含有率が 3 ~ 18 wt. % 増加し、高温での反応程増加率が大きくなっている。アルキルナフタレン類の分解反応によりナフタレンが生成したことによると推測される。一方、デカリンの含有量は二硫化炭素を添加した場合、いずれの反応温度においても約 1.3 ~ 1.5 倍に増加しテトラリンの水素化反応の進んでいることがわかる。1-メチルインダンおよびテトラリンの含有量については二硫化炭素を添加した場合にあまり変化しておらず、中質留分の場合と同様の状況を示している。しかし、反応系に二硫化炭素を添加したことによるナフタレン含有量の増減挙動は中質油と重質油留分とで顕著に異なっており、後者ではナフタレンのテトラリンへの部分水素化反応による減少量よりもアルキルナフタレン類の脱アルキル基反応による生成量の方が多くなり、結果的にナフタレン含有量が二硫化炭素添加によって増加したものと考えられる。表 2-2-2 および表 2-2-3 の結果をもとにデカリン／テトラリン比を中質油および重質油留分の場合についてそれぞれ算出すると前者では 0.03 ~ 0.3 および後者の 370 °C の結果では、0.2 ~ 0.3 であり後者の場合のテトラリンからのデカリンへの環水素化反応は中質油留分の場合の場合と同程度又はそれ以上に進行していることがわかる。この場合、重質油留分の二

Table 2-2-2 Products distribution of naphthalene homologues from the hydrotreatment of middle distillate.

(370°C, hydrogen pressure : 100 kg/cm²•G, LHSV : 1)

CS ₂ addition (wt. %)	0	1	5	10
trans-Decalin	0.341	1.430	2.181	2.450
cis-Decalin	0.106	0.557	0.948	1.100
1-Methylindane	0.456	0.403	0.376	0.367
Tetralin	12.526	13.892	13.001	12.672
Naphthalene	3.182	0.775	0.716	0.695
Total	16.611	17.057	17.222	17.284

Table 2-2-3 Products distribution of naphthalene homologues from the hydrotreatment of heavy distillate.

(370°C, hydrogen pressure : 100 kg/cm²•G, LHSV : 1)

CS ₂ addition (wt. %)	0	1	5	10
trans-Decalin	0.488	0.716	0.733	0.688
cis-Decalin	0.209	0.274	0.298	0.291
1-Methylindane	0.289	0.277	0.268	0.277
Tetralin	3.300	3.148	3.065	3.277
Naphthalene	0.381	0.386	0.391	0.426
Total	4.667	4.801	4.755	4.959

(390°C, hydrogen pressure : 100 kg/cm²•G, LHSV : 1)

CS ₂ addition (wt. %)	0	1	5	10
trans-Decalin	0.655	0.866	0.958	1.019
cis-Decalin	0.272	0.347	0.376	0.404
1-Methylindane	0.287	0.234	0.243	0.268
Tetralin	2.954	2.349	2.465	2.721
Naphthalene	0.424	0.415	0.443	0.500
Total	4.592	4.211	4.485	4.912

硫化炭素存在下での水素化処理反応でもナフタレンのテトラリンへの部分水素化反応は中質油留分の場合と同程度進行していると考えるのが妥当である。従って重質油留分の場合に、二硫化炭素の添加によってナフタレン含有量が増加したのは、重質成分が多いために触媒の水素化活性が低下したことも考えられるが、原料重質油留分中のナフタレン含有量が中質油留分よりも本来少なく逆にアルキルナフタレンなどの分解反応によってナフタレンを生成する量が相対的に多いためと推測される。尚図2-2-1に示したテトラリン/ナフタレン比に見られるのと同様の挙動は水素化フェナントレン/フェナントレン比およびジヒドロピレン/ピレン比についても観測された。図2-2-2によると中質油留分を370°C

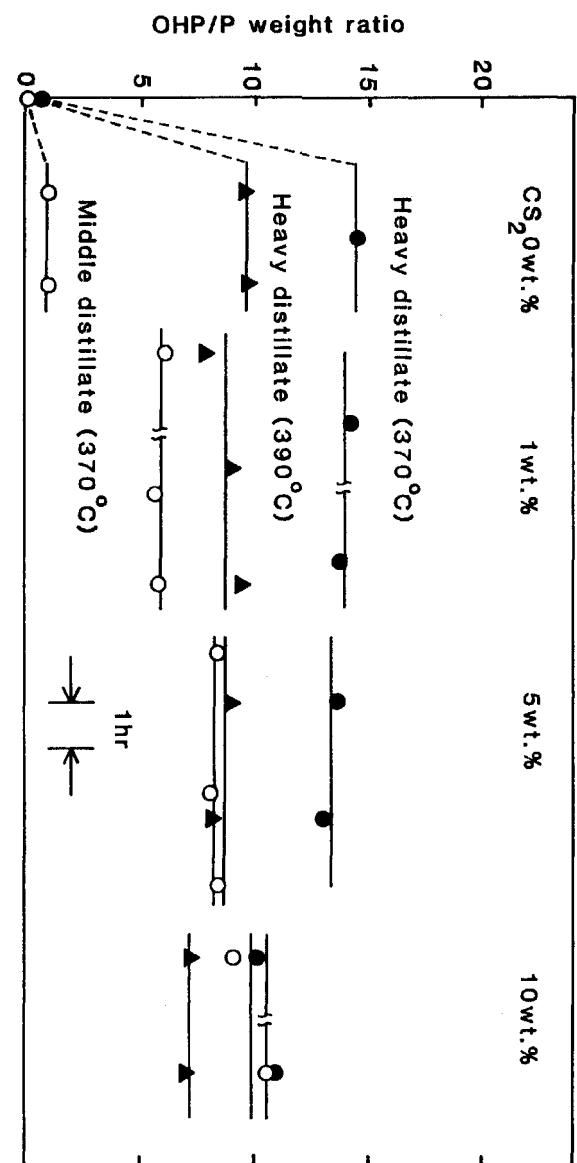


Fig. 2-2-2 Effect of CS_2 addition on OHP/P weight ratio

で二硫化炭素を添加せずに水素比処理して得られた生成油中の 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロフェナ NSS レン (OHP) / フェナ NSS レン比は通油開始直後では約 4 であったものが徐々に低下した結果である。その後二硫化炭素を 1, 5 および 10 wt.% 添加してゆくと図 2-2-2 に示すように OHP / フェナ NSS レン比は各々約 5.6, 8 ならびに 10 近くまで上昇し通油開始直後の存在比率をも上まわった。一方重質油留分については 370 °C での同じ反応を行なったところ二硫化炭素を添加しない場合の OHP / フェナ NSS レン比は 14 ~ 15 であった。ただし中質留分の場合異なり通油初期での比率 14 とほとんど変っていない。この系に二硫化炭素を 1, 5, 10 wt.% と加えていくと徐々に比率は約 13.5, 13 および 11 と低下した。さらに反応温度 390 °C での結果は 370 °C 場合よりもそれぞれ相当する二硫化炭素添加又は無添加条件で OHP / フェナ NSS レン比がいずれも著しく低下した。ナフタレン, テトラリン系の場合と同様にフェナ NSS レンおよびその部分水素化誘導体の含有量の変化を表 2-2-4 および 2-2-5 に示した。表 2-2-4 によると中質油留分の場合には 4 種のフェナ NSS レン誘導体の含有量の合計は反応系に添加する二硫化炭素量が増加するにつれて急激に減少し二硫化炭素 10 wt.% 添加時で無添加の場合よりも約 38 wt.% 減少した。各成分の含有量の変化に着目すると OHP が約 2 倍にまで増加している以外は 9,10-DHP, THP およびフェナ NSS レンのいせれもが減少し、特にフェナ NSS レンは 1/7 まで減少した。フェナ NSS レンの各種触媒を使用した水素化反応からの生成物分布と反応条件との関係については Shabtai⁵⁾ が実験的検討を試みており、それによると温かみの反応条件では主に 9, 10-DHP が生成し、条件が苛酷になると報告している。従 P, OHP が生成するようになり、最終的にはパーアヒドロ体にまで水素化されると報告している。従って中質油留分の場合には OHP およびパーアヒドロフェナ NSS レンが主な水素化生成物になる程度ま

Table 2-2-4 Products distribution of phenanthrene homologues from the hydrotreatment of middle distillate.

(370°C, hydrogen pressure : 100 kg/cm²•G, LHSV : 1)

CS ₂ addition (wt.%)	0	1	5	10
9,10-DHP	1.278	0.318	0.185	0.141
OHP	1.771	3.252	2.983	2.781
THP	1.142	0.856	0.732	0.574
Phenanthrene	1.904	0.573	0.351	0.258
Total	6.095	4.999	4.251	3.754

9,10-DHP : 9,10-Dehydrophenanthrene

OHP : 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthrene

THP : 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene

Table 2-2-5 Products distribution of phenanthrene homologues from the hydrotreatment of heavy distillate.

(370°C, hydrogen pressure : 100 kg/cm²•G, LHSV : 1)

CS ₂ addition (wt. %)	0	1	5	10
9,10-DHP	0.193	0.199	0.185	0.188
OHP	1.544	1.473	1.320	1.374
THP	0.392	0.359	0.308	0.380
Phenanthrene	0.106	0.108	0.103	0.126
Total	2.235	2.139	1.916	2.068

(390°C, hydrogen pressure : 100 kg/cm²•G, LHSV : 1)

CS ₂ addition (wt. %)	0	1	5	10
9,10-DHP	0.198	0.208	0.248	0.252
OHP	1.159	1.229	1.041	1.079
THP	0.487	0.422	0.397	0.426
Phenanthrene	0.154	0.127	0.129	0.158
Total	1.998	1.986	1.815	1.913

9,10-DHP : 9,10-Dehydrophenanthrene

OHP : 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthrene

THP : 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene

で反応が進行しており、一方、アルキルフェナスレン類が少量であることから分解反応によるフェナスレンの生成は少ないと考えられる。これに対して重質留分では370および390°Cのいずれの反応温度の場合にも表2-2-5に示すように二硫化炭素添加による総合有量の減少はわずかしか認められず、さらに370°CではOHP, THP含有量が若干低下している以外ほとんど成分量の変化は見

られない。すなわちアルキルフェナンスレン類からのフェナンスレンの生成はほとんどなく、OHP および THP のパーキドロ体への遂次水素化あるいは分解反応が生起したと考えられる。390 °C では 9, 10-DHP の含有量が二硫化炭素添加量の増加に伴って約 27 wt.% まで増加したのみで他の成分には大きな変化は見られない。前述の Shabtai らの結果と比較すると重質油留分中のフェナンスレンの水素化反応は 390 °C で 9, 10-DHP への水素化過程が開始された段階で、OHP, THP の水素化反応には至っておらず、より苛酷な条件が必要と考えられる。また中質油留分での結果と比べると同一条件における Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒の水素化活性は著しく低下しているものと推測される。

(2) 水素化および脱窒素反応性

表 2-2-6 および 2-2-7 に各々の実験の場合について二硫化炭素の添加量による改質生成油の H/C 原子比および窒素含有量の変化を示した。それによると中質油の場合、二硫化炭素を添加すると H/C 比が大きくなり、また窒素含有量も 20 ppm 程度まで低下する傾向を示す。

しかし表 2-2-6 に示した生成油の H/C 比は二硫化炭素を添加しても変化量は小さく、さらに二硫化炭素の添加量が 5, 10 wt.% と増加しても大きくは変化しないのに対して窒素含有量は表 2-2-7 のように二硫化炭素が増加するにつれて急激に減少している。一般にキノリン、ガルバゾールなどの脱窒素反応で妥当と認められている反応機構と比較して検討すると、通常環状窒素の脱離反応は環の水素化過程を経て進行すると考えられる。従って本研究での結果は環状窒素化合物について

Table 2-2-6 Effect of CS₂ addition on H/C of the hydrotreated oil.

Sample	Middle distillate	Heavy distillate	
Reaction temperature (°C)	370	370	390
Feed oil	1.18	1.31	1.31
Addition of CS ₂ (wt. %)			
0	1.34	1.49	1.49
1	1.43	1.48	1.53
5	1.49	1.51	1.51
10	1.49	1.50	1.52

Table 2-2-7 Effect of CS₂ addition on nitrogen content in the hydrotreated oil

Sample	Middle distillate	Heavy distillate	
Reaction temperature (°C)	370	370	390
Feed oil	0.33	0.25	0.25
Addition of CS ₂ (wt. %)			
0	0.069	0.039	0.020
1	0.014	0.027	0.013
5	0.004	0.023	0.008
10	0.002	0.024	0.007

ては窒素原子を含む環の水素化反応が進んだ場合、すみやかに脱窒素反応が生起し、水素化過程が律速段階であることを示唆している。重質油留分の場合にも、多少反応性の程度は劣るもの、H/C比も若干増えまた窒素含有量は減少しており、二硫化炭素の添加によって水素化反応性および脱窒素反応性は上昇していると考えられる。

しかし、370 °Cでは生成油中の窒素含有量の低下は図2-2-1に示したように390 °Cでのテトラリン/ナフタレン比が、370 °Cでの値よりも低いのとは逆に脱窒素率は390 °Cの場合の方が大きくなっている。重質油留分の水素化処理反応系において、二硫化炭素の添加量を増加させていった場合にテトラリン/ナフタレン比が低下したのは、H/C値で示したように必ずしも水素化活性が低下したためではなく、重質油留分原料油中のテトラリンとナフタレンの合計量が3.06 wt.%と中質油留分原料油中の含有量13.68 wt.%よりも極端に小さいため、ナフタレンのテトラリンへの水素化反応量とテトラリンの分解反応又はデカリンへの逐次的水素化反応による減少量およびアルキルナフタレンの多少の分解反応によるナフタレンの生成量などの収支が拡大評価されたためと推測される。370 °Cで重質油留分を処理した場合、二硫化炭素添加量0, 1, 5, 10 wt.%に対応したデカリン/テトラリン比は各々0.21, 0.31, 0.34および0.30と増加している。390 °Cでのテトラリン/ナフタレン比が370 °Cの場合よりも低いのもほぼ同様の理由により、生成油中のナフタレン含有量は一定なのに対してテトラリン含有量は二硫化炭素の添加によって低下している。さらにデカリン/テトラリン比は二硫化炭素添加量0, 1, 5, 10 wt.%に対して各々0.31, 0.52, 0.54, 0.53と370 °Cの場合よりも増加している。

しかし二硫化炭素を添加した場合にも重質油留分の水素化および脱窒素反応性が中質油留分の場合に比較して低下しているのは明らかであり、各々の原料油に含まれている多環芳香族化合物および芳香族系窒素化合物の組成成分の違いによると考えられる。中質油および重質油留分ならびに370 °Cでの水素化処理油について窒素検出器を備えたガスクロマトグラフによる分析を試みたところ図2-2-3に示すように中質油留分ではピリジン、キノリンおよびその誘導体が多くカルバゾールの含有量は比較的小ないのに対して、重質油留分ではキノリン類は少なく、代わりにカルバゾールおよびそのアルキル誘導体、さらにベンゾキノリン類ならびにベンゾカルバゾール類が含まれていた。370 °Cで水素化処理した生成油のクロマトグラムによると、中質油ではほとんどピークは観測されないのでに対して、重質油留分の場合には重質窒素化合物がなお残存していた。

(3) 回収触媒の性状

表2-2-8に反応後回収した触媒の元素分析値を示した。中質油留分を二硫化炭素の添加なしで水素化処理した後の触媒中の硫黄濃度は低いが、370 °Cで中質油および重質油に二硫化炭素を添加して反応した場合の反応後触媒中の硫黄濃度は7.7および7.8と高かった。

触媒中の硫黄がすべてMoと化合していると仮定した場合のMoS_x中のxの量論値は二硫化炭素を添加していない時が1.26、二硫化炭素を添加した中質油および重質油の場合が各々1.59および1.64であった。重質油の水素処理後の触媒中の炭素含有量は若干高いが、液化油の種類による反応後触媒の性状の差はあまり見られない。各々の触媒について、中質油あるいは重質油留分の水素化処理反応

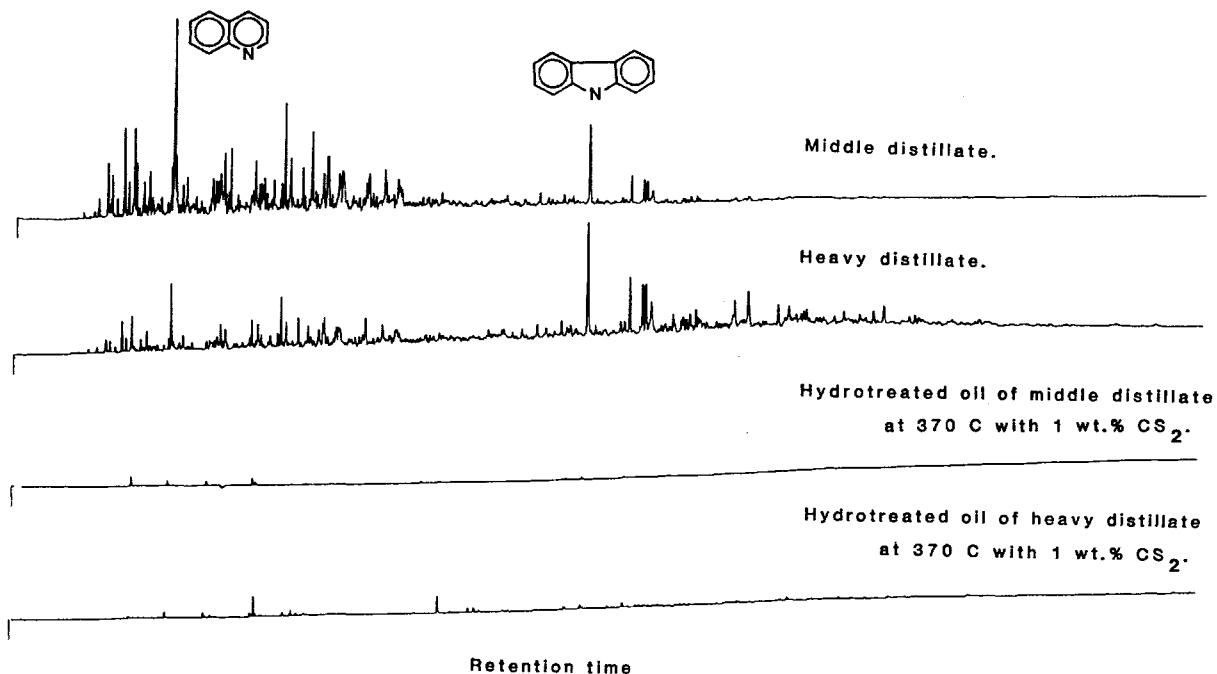


Fig. 2-2-3 Gas-chromatogram of nitrogen compounds.

Table 2-2-8 Analyses of used catalysts.

Feed oil CS ₂ addition	Middle distillate no	Heavy distillate yes	yes
C (wt. %)	7.57	7.62	7.89
H	1.69	1.82	1.70
N	0.59	0.55	0.49
S	5.68	7.73	7.81

の終わったのち、1-メチルナフタレン、フェナ NSレンなどを原料として反応を行なった場合の結果からも活性に大きな差はなかった。従って重質油留分の水素化処理反応性が中質油留分の場合に比較して低下したのは、前述の様に重質油留分原料油中に多環芳香族化合物、特に芳香族系窒素化合物が多量含まれているためと推測される。

2.2.4 文 献

- 1) 佐藤芳樹, 諸川孝治, 近藤輝男, 松村明光, 小口勝也, 中村悦郎, 石油誌, 27 (5), 433 (1984)
- 2) 佐藤芳樹, 白石 稔, 第 52 春季年会 発表予稿集 II, P. 958 (1986)
- 3) 井上好昌, 河本謙一, 御手洗征明, 倉地和仁, 早川恵一, 第 20 回石炭科学会議 講演予稿集, P. 117 (1983)

- 4) 佐藤芳樹, 山川敏雄, 大西良二, 亀山 紘, 天野 崑, 石油誌, 21 (2), 110 (1978)
- 5) Shabtai, J., Veluswamy, L., Oblad, A. G., ACS Preprint, Div. Fuel Chemistry, 23, 107 (1978)

2.3 石炭液化油軽質油留分の色相安定性

2.3.1 目的および経緯

現在の石炭液化技術開発は、より経済的により高収率で液体燃料油を製造することに力点がおかれています。製造された石炭液化油の性状、二次水素処理の難易性、製品の用途開発等に関してはあまり関心が払われてきておらず、今まで研究発表も少ないので現状である。

石炭液化油が近い将来主要なエネルギー源のひとつとして重要な役割を果たすことは確実であるが、一般的に、液化工程から得られた粗石炭液化油は過酷な反応条件下での水素化分解で製造されるため、多量の窒素、酸素等のヘテロ原子を含み、そのまま燃料油として使用するには適さない性状のものが多い。また、水素／炭素比が小さく芳香族性が高いため、燃焼に際して煙を発生しやすい。

石炭液化油は、貯蔵時に容易に着色し、粘度の増加や不溶物の生成、析出が起こる。着色や臭いは液化油の品質、価値を低下させ、また粘度の増加は取り扱い上の問題を生じ、燃焼効率の低下などにつながる。そのため液化油を製品として市場に提供する場合には、液化油の変質、劣化が実用上大きな問題であり、それを防止、抑制する方法の開発は、石炭液化油を実用化する際に解決しなければならない重要な課題の一つである。またこのような変質や劣化は液化油だけの問題ではなく、程度の差はあっても石油系燃料油をはじめ、プラスチック、ゴム、塗料などについても同様で、特に、将来重質油からの分解油が増加するにつれて大きな問題になると予想されるが、本研究の成果はこれらの分解油にも適用できると考えられる。

水素化処理法は、粗石炭液化油の性状を改善するために最も有力な方法であり、当所では、昭和58より石炭液化油のアップグレーディングに関する研究に取り組み、二次水素化処理、石油との混合水素化処理、石油に対する相溶性、軽油、灯油留分の性能評価等を行なって来た。

本年度は、液化油の変質、劣化を着色という観点から注目し、その原因究明及び着色防止、色相安定性の向上について研究を行ない検討した。

2.3.2 実験

〈試料〉 原料粗液化油、および7種類の反応条件下で水素化処理して得られた生成油を試料として用いた。水素化処理条件を下記に示す。

T F : 原料粗液化油

T - 1 : 反応条件 300 °C 100 kg/cm²

T - 2 : 反応条件 320 °C 100 kg/cm²

T - 3 : 反応条件 280 °C 100 kg/cm²

T - 4 : 反応条件 260 °C 100 kg/cm²

T - 7 : 反応条件 300 °C 25 kg/cm²

T - 5 : 反応条件 300 °C 50 kg/cm²

T - 6 : 反応条件 300 °C 75 kg/cm²

原料粗液化油及び生成油の性状を表 2 - 3 - 1 に示す。

原料粗液化油は、住友金属工業㈱波崎研究センターで開発研究が行なわれている鉄系ダスト触媒を用いた 1 t / day 溶剤抽出液化プラントから得られた石炭液化油の軽質油留分 (～230 °C) を用いた。原料炭は豪州ワンドアン炭で、一次液化反応条件は、反応温度 450 °C, 水素圧力 150 kg/cm², 溶剤比 (石炭/溶剤) 1 / 1.5 ~ 2 である。

＜触媒＞ 触媒は、石油系留出油の水素化処理に用いられる日本ケッテン㈱製の Ni-Mo-Al₂O₃ 系工業用触媒 (KF-840) を用いた。その性状を Table 2-1-1 に示す。

＜水素化処理連続試験装置＞ 有効触媒充填容積 20 mL の固定床式連続試験装置を用いた。触媒を 10 時間予備硫化したのち 30 時間試料油を通油し触媒の活性が安定化したのち生成油のサンプリングを開始した。

＜酸化反応装置＞ 試料を三つ口フラスコに 30 mL 採り、酸素を 0.1 mL/min の速度で吹込みながら、定量ポンプにより 2.5 mL/min で分光光度計へ送油し、吸光度を測定した。吸光度は可視部 (400 ~ 600 nm) における最大吸収波長 482.8 nm で測定した。

＜光酸化反応装置＞ サンプルを三つ口石英セルに 50 mL 採り、酸素を導入しながらマグネチックスターラーで攪拌して強力モノクロメーターにより 400 nm の光をセルに照射し、定量ポンプにより

Table 2-3-1 Properties of Feedstock and Hydrotreated Oils

Feedstock	T-0	T-2	T-1	T-6	T-5	T-7	T-3	T-4
Operating Conditions								
React. Temp. (°C)	340	320	300	300	300	300	280	260
React. Press. (kg/cm ²)	100	100	100	75	50	25	100	100
LHSV (hr ⁻¹)	1	2	2	2	2	2	2	2
Sp. gr. (15/4°C)	0.8535	0.8211	0.8496	0.8579	0.8529	0.8555	0.8548	0.8625
Vis. (cSt, @30°C)	1.15	1.03	1.17	1.26	1.21	1.22	1.20	1.32
Elementary Analysis								
Carbon (wt %)	85.30	86.78	86.24	85.96	85.57	82.55	85.16	85.60
Hydrogen (wt %)	11.62	12.74	11.88	11.56	11.54	11.57	11.39	11.50
Nitrogen (wt %)	0.18	0.003	0.09	0.14	0.10	0.11	0.11	0.18
H/C (atomic ratio)	1.62	1.75	1.64	1.60	1.61	1.61	1.59	1.60
GC Distillation (°C)								
IBP	64	59	59	51	53	51	56	53
5%	97	88	88	84	86	81	88	88
10%	120	108	112	97	103	97	110	110
30%	165	152	159	151	152	151	159	161
50%	187	183	186	183	184	183	186	186
60%	205	201	201	201	201	201	201	201
90%	228	222	225	223	224	224	227	228
95%	240	232	235	232	234	234	235	237
FBP	411	262	302	267	275	272	332	333

2.5 ml/min で分光光度計へ送油し吸光度を測定した。吸光度は試料の最大吸収波長で測定した。

2.3.3 結果および考察

(1) 水素化処理反応温度、圧力と着色速度との関係

石炭液化油は空気に触れると容易に着色し、ひいてはガムを生成する。液化油を製品として市場に提供する場合に、着色あるいはガムの生成は消費者の製品に対する印象を悪くする。従って、液化油の色相安定性を向上させ着色を防止する対策が必要がある。ここでは、水素化処理反応温度と生成油の色相安定性の関係を明らかにした。

液化油が着色しやすいことは一般によく知られており、今回使用した液化油軽質留分は、483 nm付近に極大吸収を示し、空気雰囲気下で時間の経過とともに吸光度が増加し着色が進行していることを示している（図2-3-1）。試料は、時間の経過とともに482.8 nmにおける吸光度が直線的に増加する。この直線の勾配からその試料油の着色速度を測定した。

原料油（TF）及び生成油（T-1～4）の酸化温度40，50，60，70℃における着色速度を測定した結果を図2-3-2に示す。図2-3-2より、TF（原料油）、水素化処理油のいずれも酸化温度の高いほど着色速度が大きくなることがわかる。また、水素化処理油の着色速度は原料油のそれに比べてはるかに小さく、水素化処理を行なうことにより液化油の着色速度が大幅に小さくなることがわかる。着色速度は、水素化処理条件によっても異なり、水素化処理反応温度の高いものほど小さくなる。例えば、260℃、100kg/cm²の条件下での生成油の脱窒素率は、極めて小さいが原料

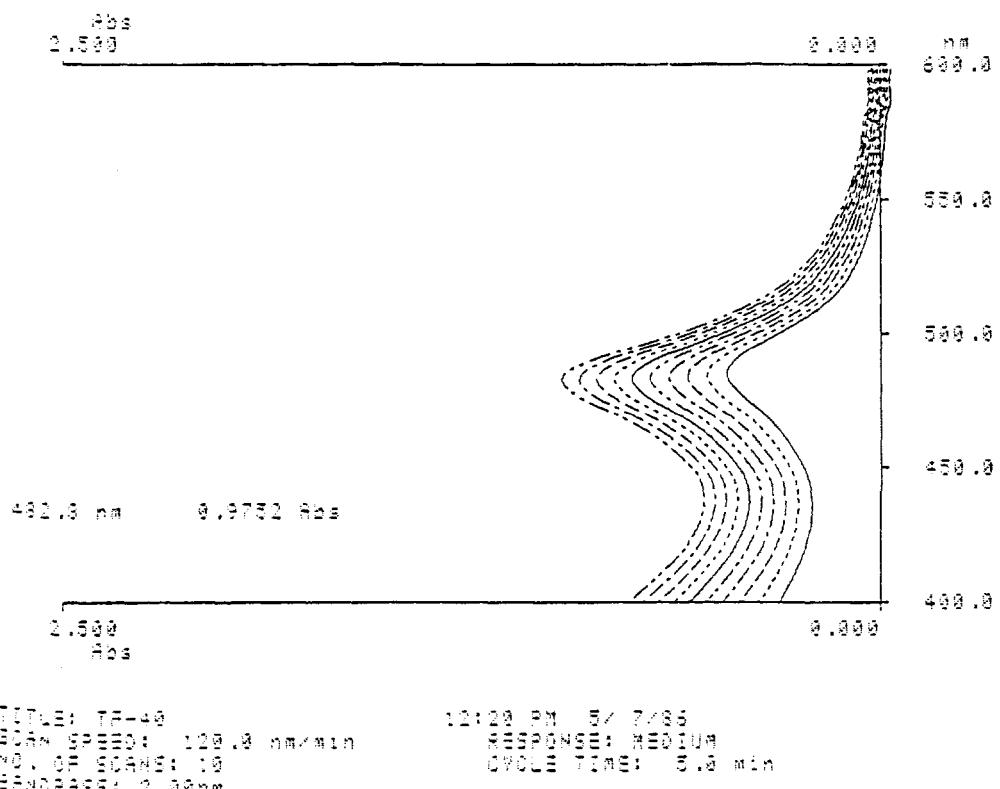


Fig. 2-3-1 原料粗液化油を 40 °C で酸化させた時の可視部における吸光度の経時変化

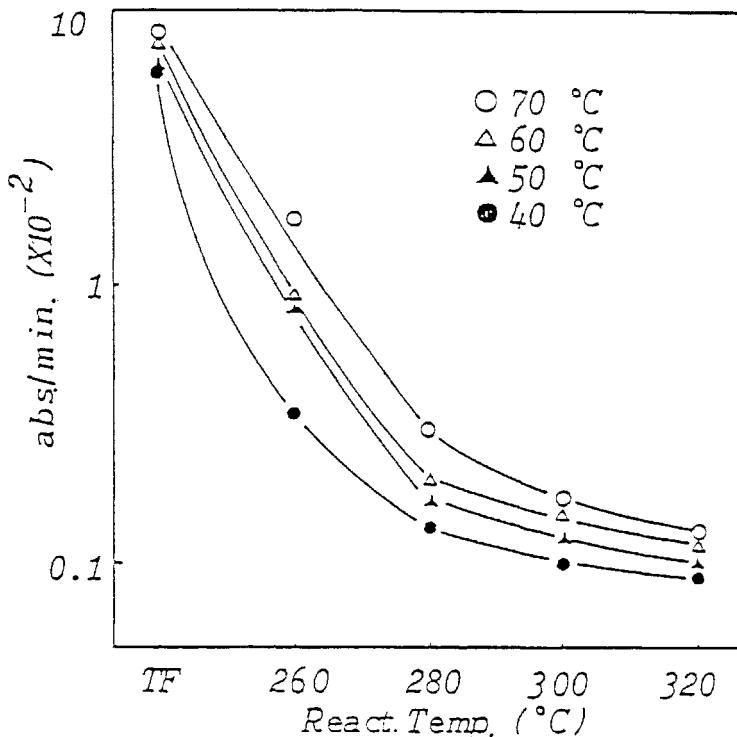


Fig. 2-3-2 Effect of reaction temperature on coloration of raw coal liquid and its hydrotreated oils (TF : raw coal-derived light oil)

油に比べ着色速度が $1/10$ 位になっていることがわかる。つまり温和な水素化処理条件下で得られた生成油でもその着色速度が大幅に小さくなることから、原料油中の窒素化合物の中で着色を促進する窒素化合物が水素化処理によって選択的に除去されていることが推測される。

前記のように、水素化処理反応温度が高いものほど着色速度が小さくなり、着色しにくくなることがわかった。ここでは、水素化処理反応圧力と生成油の色相安定性の関係を明らかにした。

生成油 (T-1, 5~7) の酸化温度 40, 50, 60, 70 °C における着色速度を測定した結果を図 2-3-3 に示す。図 2-3-3 より、一様に酸化温度が高いほど着色速度は高くなり、また、水素化処理反応圧力が高くなるほど着色速度は大幅に小さくなることがわかる。以上の結果と前記との結果を見た場合、原料油中の窒素化合物の中で着色を促進する窒素化合物が選択的に除去されるという傾向は、反応圧よりも反応温度に強く依存すると考えられる。

(2) 液化油の着色速度に対する添加物の影響

既節において水素化処理反応温度、反応圧力が高くなるほど水素化処理油が着色しにくくなることがわかった。ここでは酸化防止剤の 2, 6-Di-tert.-butyl-p-cresol (DBPC), ラジカル開始剤 α , α' -Azobis-iso-butyronitrile (AIBN), Methanolなどを水素化処理油に添加し、液化油の着色速度に及ぼす添加物の影響について検討した。

酸化温度 60 °C における原料油 (TF) 及び生成油 (T-1~4) に、添加物を添加した時の着色速度を測定した結果を図 2-3-4 に示し、生成油 (T-1, 5~7) に添加物を添加した時の着色速度を測定した結果を図 2-3-5 に示す。

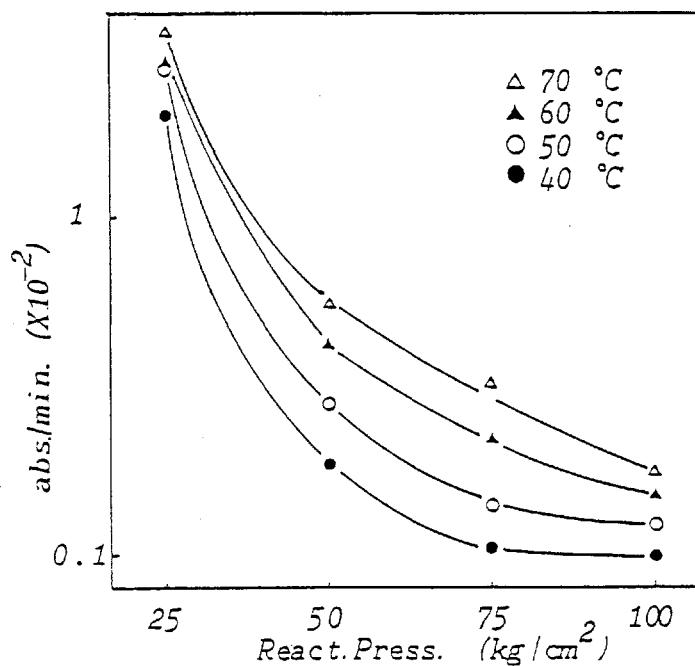


Fig. 2-3-3 Effect of reaction pressure on coloration of hydrotreated oils

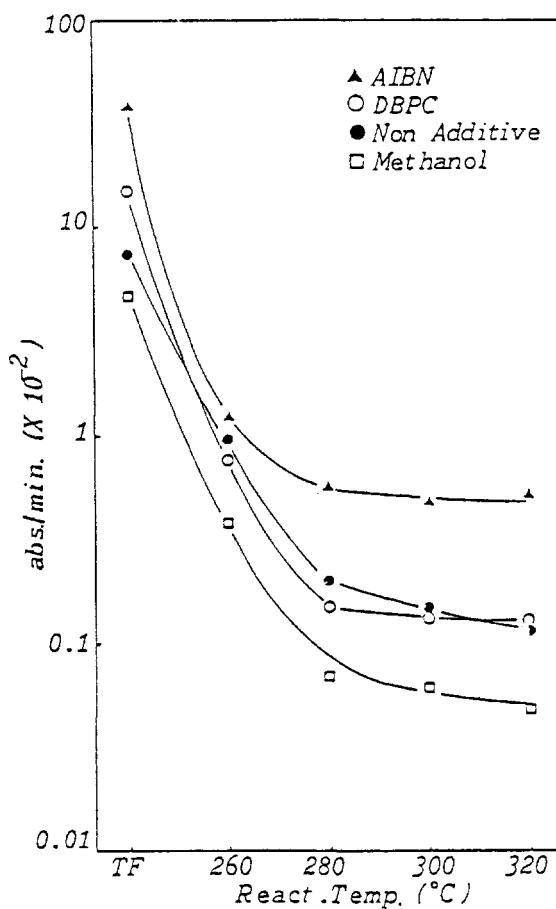


Fig. 2-3-4 Effect of additives on the coloration raw coal liquid and it's hydrotreated oil (TF : raw coal-derived light oil)

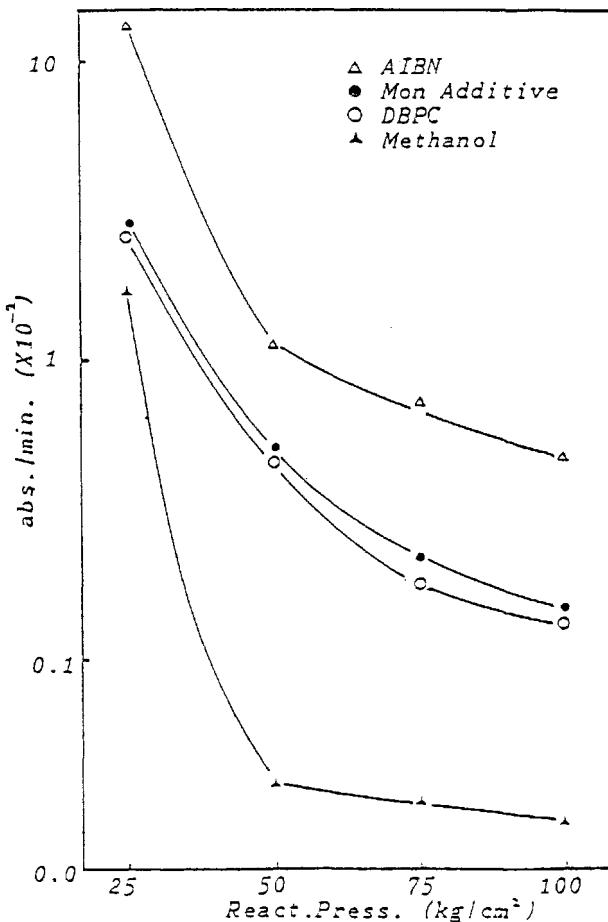


Fig. 2-3-5 Effect of additives on the coloration of hydrotreated oils during oxidation at 60°C

図2-3-4及び図2-3-5より、DBPC, AIBN, メタノールのいずれを添加しても反応温度、反応圧力の高い生成油ほどその着色速度は小さくなっていくことがわかる。

ラジカル開始剤（AIBN）を添加するとすべての液化油において着色を大幅に促進し、液化油の着色がラジカルによる空気酸化であることを示唆している。

メタノールは原料油および水素化処理油のいずれに対しても大きな着色抑制効果を示した。これは、着色原因と考えられる窒素化合物とメタノールが水素結合を形成し、窒素化合物の酸化を抑制するためでないかと思われる。

以上のことよりメタノールがわずかな添加量で大きな着色抑制効果を示すことがわかった。ここでは、各種アルコールを原料粗液化油に添加し、粗液化油の着色速度に及ぼす各種アルコールの添加効果について検討した。

図2-3-6に、酸化温度60°Cにおいて原料粗液化油に、Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanolを添加した時の着色速度を測定した結果を示す。図2-3-6より明らかなように、各アルコールを添加することによって原料油の着色速度は小さくなり、着色抑制効果があることを示している。その中でもメタノールがわずかな添加量で一番大きな着色抑制効果を示している。

従って液化油の着色速度に及ぼすアルコールの着色抑制効果は、アルコールの炭素数が少ないほど

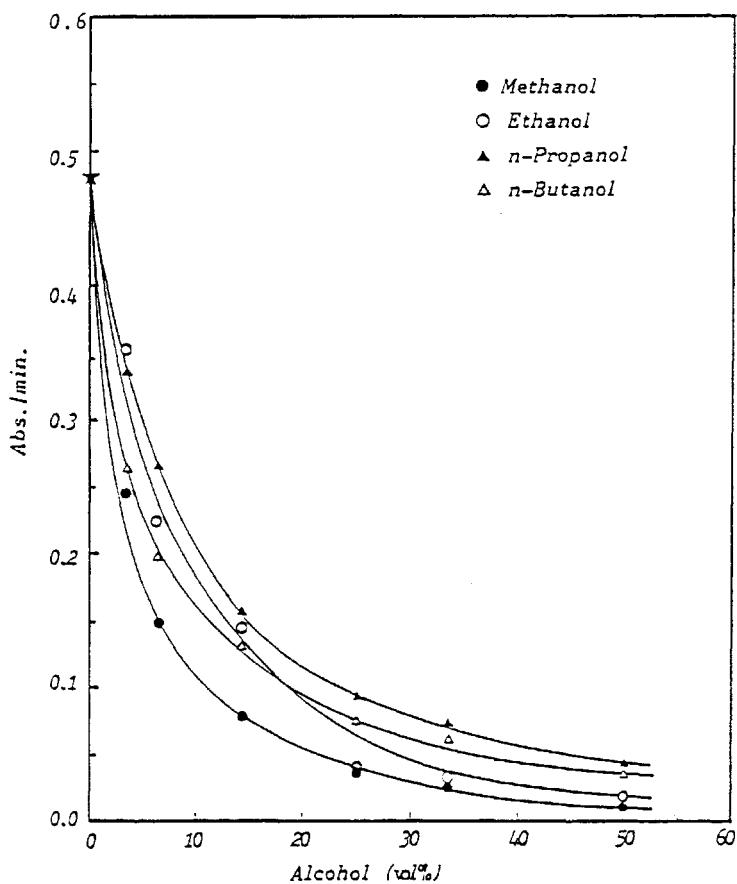


Fig. 2-3-6 Effect of Alcohol Concentration on the coloration of Coal-Derived Light Oils

大きくなり、また、同一炭素数のアルコールでは、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノールで着色抑制効果が異なることから、アルコールの構造ともなんらかの関係があるようと思われる。

ここでは、原料粗液化油に光をあて、光酸化における添加物の効果について検討した。

図2-3-7に400 nmの光照射において、原料粗液化油にメタノールを添加した時の着色速度を測定した結果を示す。前節までの結果から、酸化温度が高いほど液化油の着色速度が大きくなることがわかったが、光を照射しない時の着色速度が 4.86×10^{-2} abs/min であるのに対し、400 nmの光を照射した時の着色速度が大きくなることから、液化油が光によっても酸化され着色することがわかる。図2-3-7より、メタノールを添加すると、着色速度が大幅に小さくなり光酸化の場合でもメタノールが液化油の着色を抑制していることがわかる。

(3) 液化油の酸化における分子量分布と吸光度の経時変化

液化油の着色が液化油中の窒素化合物の酸化によると考えられるが、どの位の分子量で、どの程度の酸化によるかなどは不明であった。ここでは、G. P. C. を用いて実験を行なった。

図2-3-8は、原料粗液化油を60℃で酸化させた時の分子量分布と400 nmにおける吸光度の経時変化を示している。図2-3-9は、生成油T-4を60℃で酸化させた時の分子量分布と400 nmにおける吸光度の経時変化を示している。図2-3-10は、生成油T-1を60℃で酸化させた時の

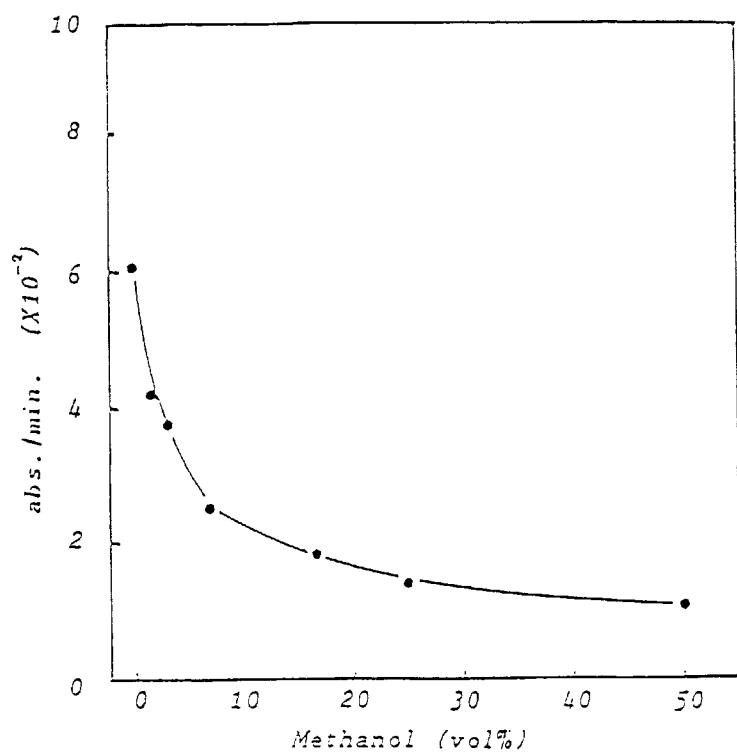


Fig. 2-3-7 Effect of methanol concentration on coloration during the irradiation (400nm) of raw coal-derived light oil

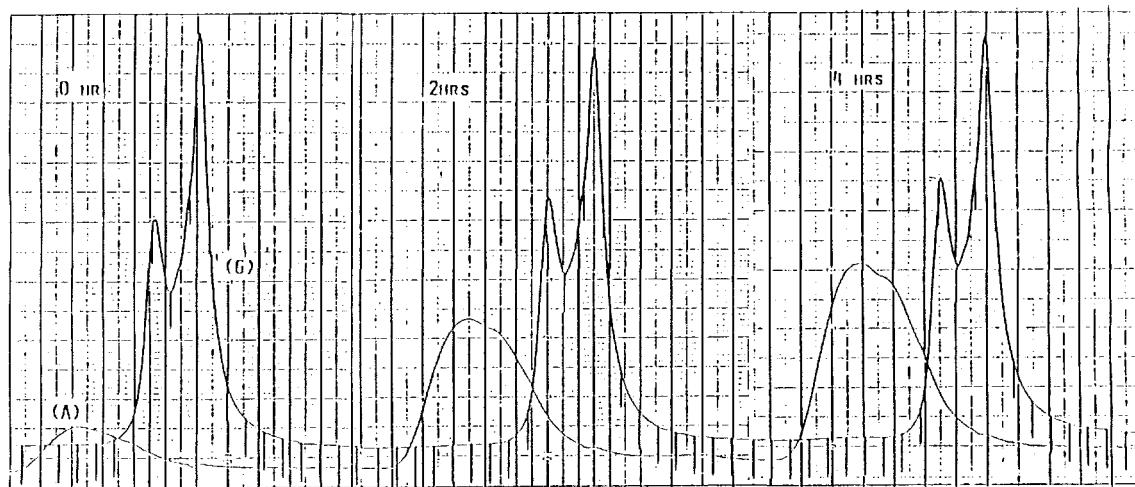


Fig. 2-3-8 Gel Permeation Chromatogram of Raw Coal Liquid during Oxidation at 60°C measured by (A) Absorption at 400nm and (G) Refactive Index

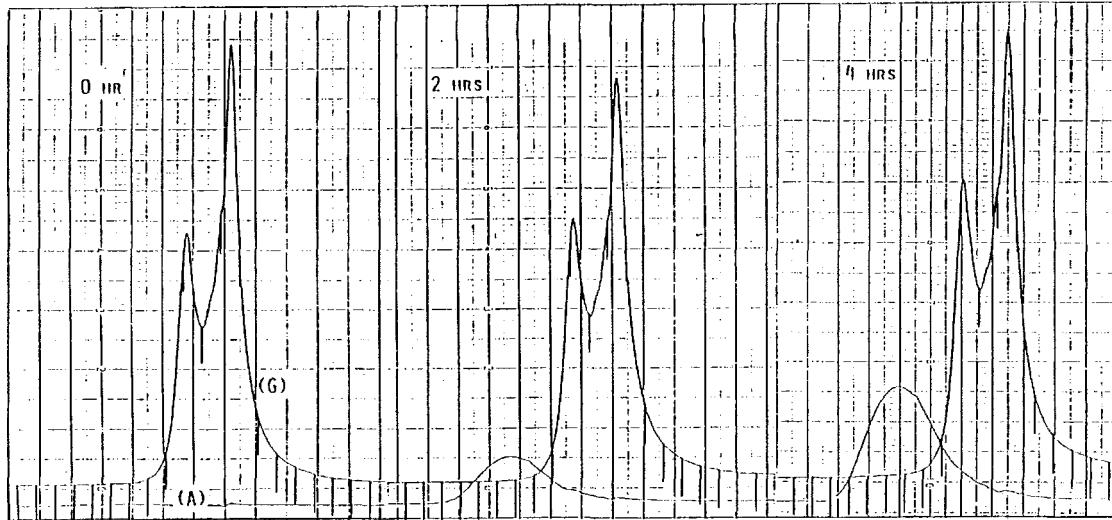


Fig. 2-3-9 Gel Permeation Chromatogram of Coal Liquid hydrotreated at 260°C, 100 kg/cm² detected by (A) Absorption at 400 nm and (G) Refractive Index

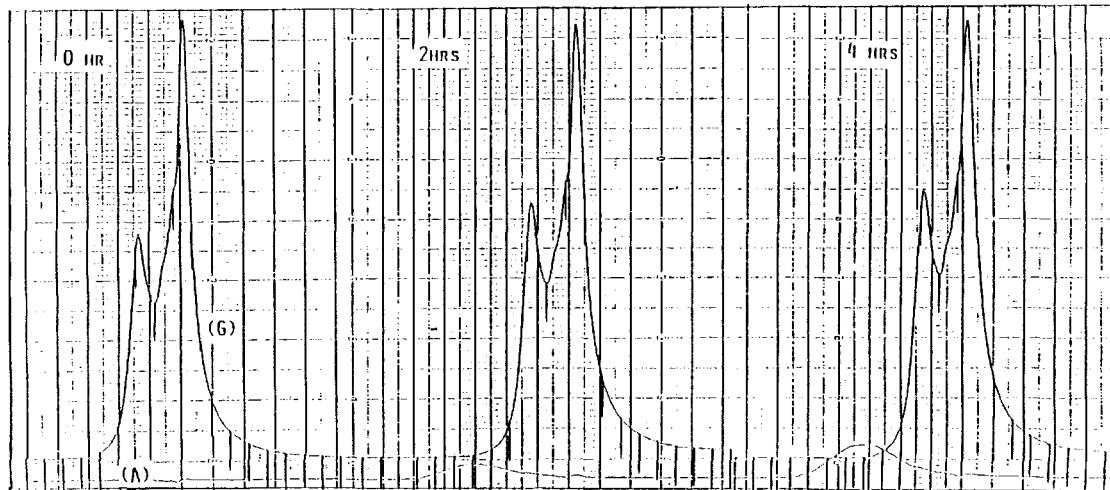


Fig. 2-3-10 Gel Permeation Chromatogram Coal Liquid hydrotreated at 300°C, 100 kg/cm² detected by (A) Absorption at 400 nm and (G) Refractive Index

分子量分布と 400 nm における吸光度の経時変化を示している。図 2-3-11 は、生成油 T-5 を 60 °C で酸化させた時の分子量分布と 400 nm における吸光度の経時変化を示している。図 2-3-12 は、原料粗液化油と三種類の生成油を 60 °C で 0 時間酸化させた時の分子量分布と 400 nm における吸光度を示している。図 2-3-13 は、原料粗液化油と三種類の生成油を 60 °C で 4 時間酸化させた時の分子量分布と 400 nm における吸光度を示している。

各図とも左側が高分子側、右側が低分子側である。図中 (G) の線が分子量分布 (A) の線が 400 nm における吸光度を示す。図 2-3-8 から明らかなように、2 時間、4 時間と時間がたっても分子量分布に大きな変化は見られないが、吸光度が高分子側で大きく増加しているのがわかる。このことは、TF 中の高分子化合物のわずかな酸化によってきわめて色の着きやすいことを示している。同様なことが図 2-3-9～11 より T-4, T-1, T-5, の生成油についても言える。

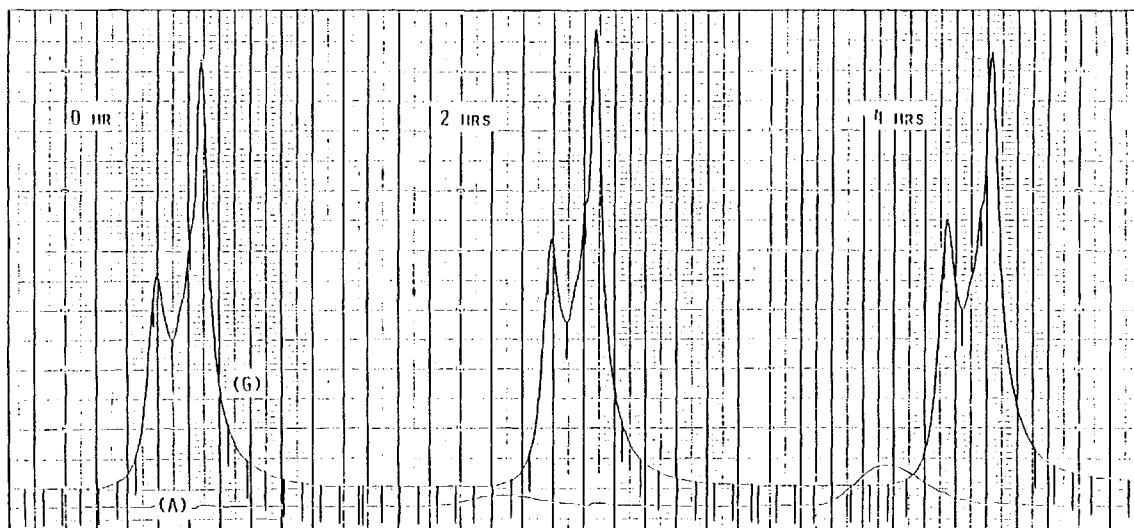


Fig. 2-3-11 Gel Permeation Chromatogram of Coal Liquid hydrotreated at 300°C, 50 kg/cm² detected by (A) Absorption at 400 nm and (G) Refractive Index

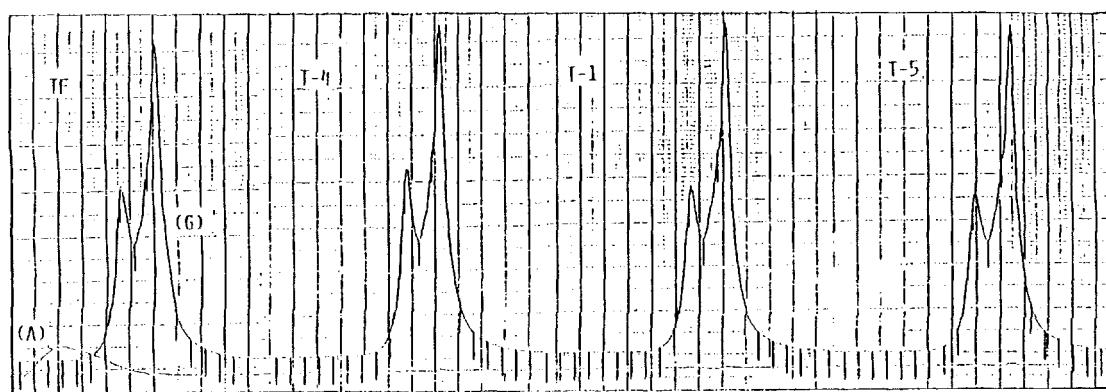


Fig. 2-3-12 Gel Permeation Chromatogram of Raw Coal Liquid and Hydrotreated Oils detected by (A) Absorption at 400 nm and (G) Refractive Index

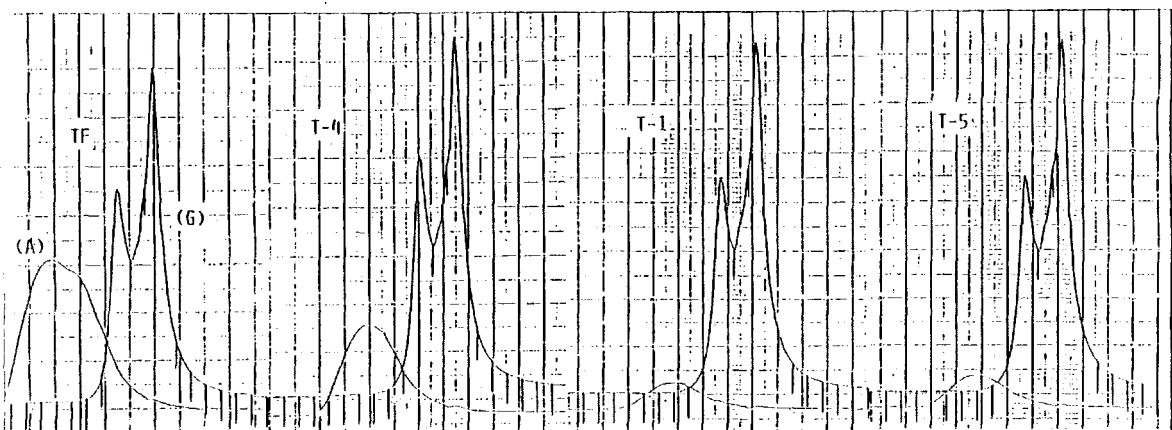


Fig. 2-3-13 Gel Permeation Chromatogram of Raw Coal Liquid and Hydrotreated Oils after 4 hrs' Oxidation detected by (A) Absorption at 400 nm and (G) Refractive Index

図2-3-12より酸化0時間のものを比べると、原料油と生成油の分子量分布に差はほとんど見られず、水素化処理における軽質化がほとんど起こっていないことがわかる。しかし、酸化0時間において、生成油には原料油に見られる400 nmにおける吸収がまったく見られず、生成油が水素化処理によって無色透明のきれいな油になっていることがわかる。

図2-3-13より酸化4時間のものを比べると、分子量分布に大きな変化は見られないが一様に吸光度が増加し着色したことがわかる。しかし、原料油に比べ生成油の吸光度の増加量ははるかに小さくなっているおり、色が着きにくくなっていることを示している。つまり、水素化処理を行なうことによって液化油の色相安定性が向上することがわかり、また、水素化処理反応条件のシビアなものほど色相安定性がなくなることがわかる。

(4) 液化油中の窒素化合物のモデル物質の赤外吸収スペクトルに対する添加物の影響

これまでに、メタノールなどアルコールが着色抑制効果を示し、フェノールなどは逆に着色促進効果を示すことを明らかにした。ここでは、これら添加物の効果の原因を究明するために、液化油の窒素化合物のモデル物質としてN,N'-diphenyl-p-phenylenediamineを用いて、赤外吸収スペクトルを測定し、若干の知見を得た。

図2-3-14は、N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine 0.04 mol/1ベンゼン溶液の赤外吸収スペクトルである。図2-3-15は、N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine 0.04 mol/1ベンゼン溶液に、メタノールを添加した時の赤外吸収スペクトルである。

最も大きな着色抑制効果を示すメタノールの赤外吸収スペクトル(図2-3-15)を見ると図2-3-14には見られる3400 cm⁻¹付近の芳香族アミンのN-H振縮振動がメタノールを加えることにより消えていることがわかる。また、1510 cm⁻¹付近と1300 cm⁻¹付近のピークも少し小さくなっている。他のアルコールの赤外吸収スペクトルを見るとエタノール、n-プロパノール、n-ブタノールもメタノール同様3400 cm⁻¹付近、1510 cm⁻¹付近や1300 cm⁻¹付近のピークは、小さくなっている。し

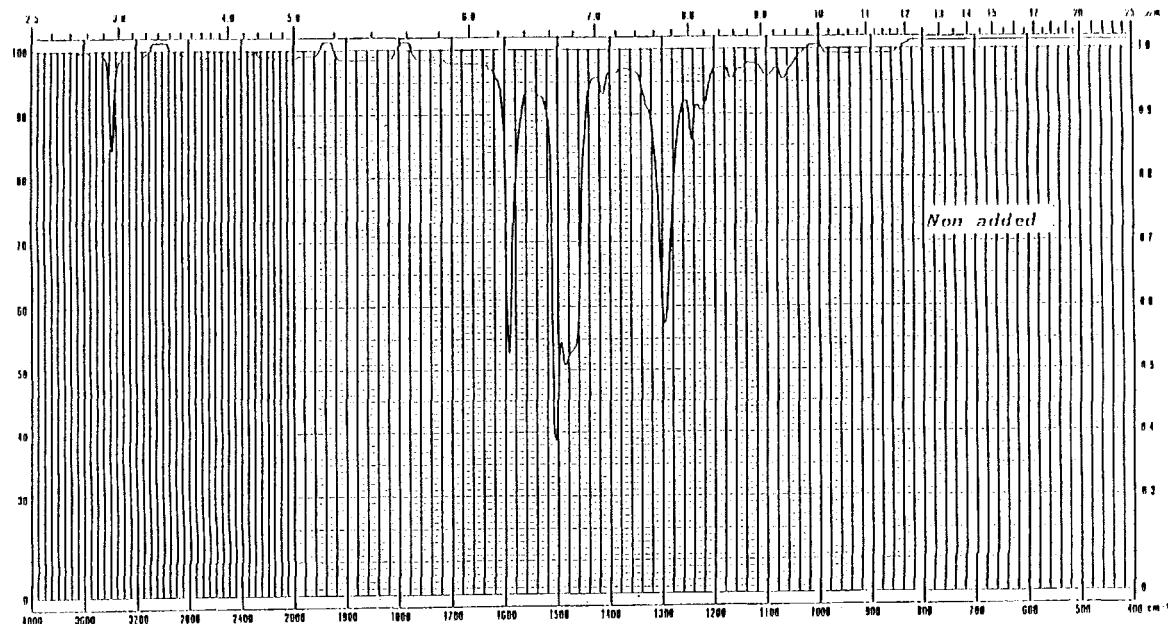


Fig. 2-3-14 1R Spectrum of N, N'- diphenyl-p-phenylenediamine

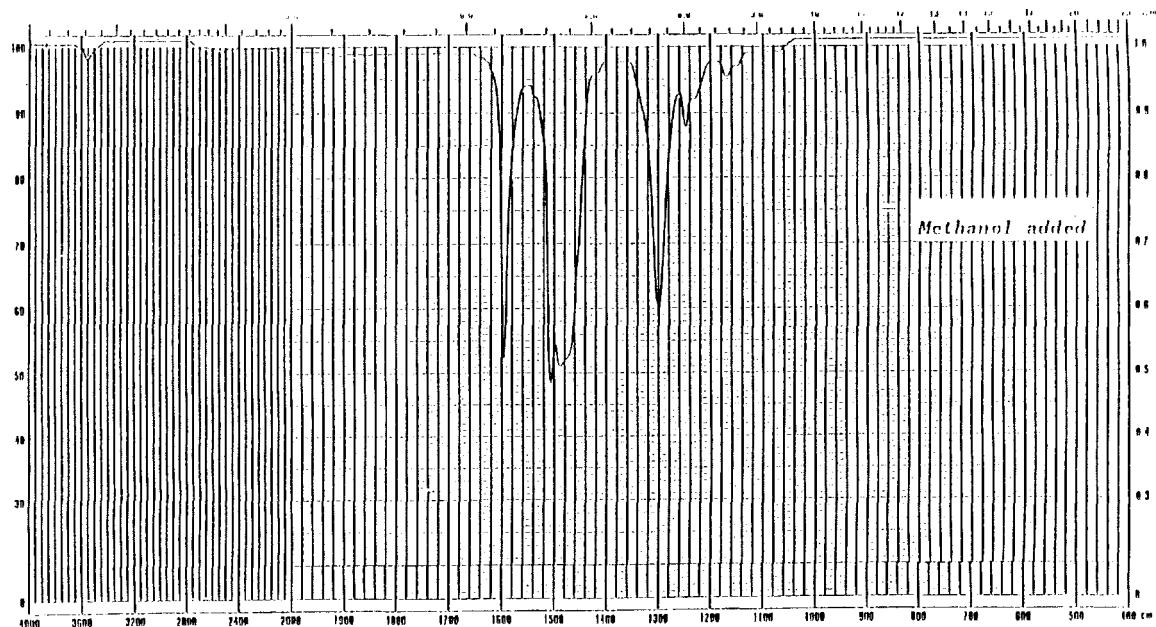


Fig. 2-3-15 Effect of Methanol on 1R Spectrum of N, N'-diphenyl-p-phenylenediamine

かし、その減少のしかたはメタノールに比べて小さく、それはアルコール中の水素結合の量と良い相関が認められる。

一方、着色を促進するフェノールやテトラリンについて見ると、フェノールはアルコールの時のように 3400 cm⁻¹ 付近や 1300 cm⁻¹ 付近のピークはわずかに小さくなっているが 1590 cm⁻¹ 付近のピークが大幅に小さくなっている。また反対に、二本にわかれていた 1500 cm⁻¹ 付近のピークが一つになり大幅に大きくなつた。

テトラリンでは 3400 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} 付近や 1300 cm^{-1} 付近のピークは N, N'-diphenyl-p-phenylenediamine の赤外吸収スペクトルと比べてほとんど差はないが 1510 cm^{-1} 付近のピークが大幅に大きくなっている。

1-ナフトールでは、 1510 cm^{-1} 付近と 1490 cm^{-1} 付近の二本のピークがいずれも大きくなっている。他のピークにはほとんど差は見られなかった。

着色を抑制するアルコール類を添加すると 3400 cm^{-1} 付近と 1510 cm^{-1} 付近のピークが小さくなり、着色を促進するフェノール、テトラリンなどを添加すると 1510 cm^{-1} 付近と 1490 cm^{-1} 付近のピークが大きくなることがわかった。

アルコールを添加することによって 3400 cm^{-1} 付近の芳香族アミンの N-H 振縮振動のピークが消えるということは芳香族アミンの -NH と、メタノールなどアルコールの -OH の間に水素結合が形成されるということを示していると考えられる。このことから、アルコールの着色抑制効果は、液化油の着色の原因であると考えられる窒素化合物とメタノールなどのアルコールが水素結合を形成することにより、窒素化合物の酸化が立体障害により抑制されるためと推定される。

一方フェノール、テトラリンなどの着色を促進する添加物では赤外吸収スペクトルの傾向がともに類似しているが、液化油の着色促進機構については明らかでない。しかしながら、液化油中にはフェノール等の酸素化合物が多量に含まれており、今後の検討が必要である。

2.3.4 まとめ

- (1) Ni-Mo-Al₂O₃ 系工業用触媒を用いて、粗液化油の水素化処理実験を行ない、反応条件と生成油の性状の関係を明らかにした。
- (2) 石炭液化油軽質油留分は極めて着色しやすく、温度、酸素分子、光、ラジカルの存在により着色が促進される。酸素非存在下では着色は顕著に抑制された。
- (3) 水素化処理を行なうことにより液化油の色相安定性は向上し、反応条件がシビアなほどその傾向は強くなった。
- (4) 水素化処理油の色相安定性がわずかな脱窒素率でも向上することから、水素化処理により着色を促進する窒素化合物が選択的に除去されていると考えられる。
- (5) 液化油はわずかな酸化によって着色し、特に高分子側ほどその傾向が顕著である。
- (6) 液化油はアルコールを添加することによって着色が大きく抑制される。アルコールが液化油中窒素化合物の N-H 結合と水素結合を形成するためと考えられる。
- (7) 液化油それ自身、あるいは共存する油の酸化により着色が進む。
- (8) 酸化防止剤は、生成油に対しては若干の着色抑制効果を示したが、粗液化油では逆に促進した。

3. 生成物の利用の研究

3.1 石炭液化油ナフサ留分のガソリン乗用車用燃料としての排出物質による評価

3.1.1. 目的および経緯

石炭液化油は、石油代替燃料として広範に研究されてきたが、これまで液化反応に関係した研究が多く、液化油の利用についてはこれからの進展に待たれるところが多い。液化油の利用に関する研究の内、自動車用燃料としての研究に関しては、中質留分をディーゼル機関用燃料として利用した研究が報告されている^{1)~5)}が、軽質留分をガソリン機関用燃料として使用できるかについて検討した報告は少なく、さらに、実車を運転して、排出物質の面から自動車用燃料としての可能性を評価した報告はほとんど見あたらない^{1)~2)}。

石炭液化油のナフサ留分は、炭種、液化法等により生成油の組成は大幅に異なっている^{6), 7)}。また、一次液化油には、ヘテロ化合物、芳香族化合物がきわめて多く含まれているため、燃料として使用するためには二次水素化処理を施すことが必要となる。そのため、炭種、液化プラントあるいは二次処理法の異なる液化油のナフサ留分に関して、ガソリン乗用車を使用して排出物質を測定して自動車用燃料としての適合性を評価することは、今後の液化油の利用の方向、ならびに自動車用燃料として要求される性状を明らかにするために有用な情報を与えてくれるものと考えられる。なお、液化油のナフサ留分は、ガソリンに比較すると重い留分が多いなど自動車用ガソリンの日本工業規格のJIS K 2202-1980と大幅に異なるが、石炭液化油に関する開発研究の現段階においては、液化油のナフサ留分について自動車用燃料としての可能性を評価することが有意義と考えられる。

本研究は、亜歴青炭および褐炭を処理した一次液化油のナフサ留分、ならびに褐炭の一次液化油ナフサ留分の水素化処理油のそれをiso-オクタンと混合して、オクタン値が一定となるように調製した燃料によりガソリン乗用車を運転し、排出規制対象成分である一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物について排出重量を測定した結果について報告する。

3.1.2 実験

(1) 石炭液化油のナフサ留分

供試ナフサ留分は、オーストラリアのワンドアン炭（亜歴青炭）のNEDOL法による一次液化油のナフサ留分（SN）⁶⁾、ビクトリア炭（褐炭）の直接液化法による一次液化油のナフサ留分（BN）⁷⁾、およびナフサ留分BNの水素化処理油（BNH）⁸⁾の3種類である。処理油BNHの水素化処理の条件は、反応温度350°C、LHSV = 1 hr⁻¹、水素圧力100 kg/cm²である。3種類のナフサ留分の性状を表3-1-1に示す。

(2) 供試燃料

3種類のナフサ留分をiso-オクタンと混合してリサーチ法オクタン値が90~92の混合燃料（A、B、C）を調整した。混合割合とその性状を表3-1-2に示す。なお、混合燃料A、BおよびCの性状

Table 3-1-1 石炭液化油ナフサ留分の性状

Base sample	Coal derived naphtha		Hydrotreated naphtha
	SN	BN	BNH
Specific gravity (20/4°C)	0.8077	0.8712	0.8241
RON* ¹⁾	63.4 * ²⁾	87.4 * ²⁾	62.7 * ²⁾
Distillatin (°C)			
10% evaporated	107.0	115.0	117.5
50% evaporated	156.5	169.5	167.0
90% evaporated	189.5	233.5	226.0
Elementary analysis			
C (wt %)	86.23	84.92	87.77
H (wt %)	13.1	11.05	13.15
N (wt %)	0.27	0.48	0.05
O (wt %)	0.33	3.55	—
fa* ³⁾	—	0.393	0.261

* 1) Research octane number

* 2) Extrapolated value

* 3) Aromaticity from aromatic carbon content by ¹³C-NMR

Table 3-1-2 試験燃料の混合割合と性状

Test fuel	A	B	C	G	S
Base sample	SN	BN	BNH	G* ¹⁾	n-Heptane
(vol %)	25	70	28	100	9
iso-Octane (vol %)	75	30	72	0	91
Specific gravity (20/4°C)	0.7216	0.8163	0.7311	0.7348	0.6921
RON	90.9	91.2	90.5	90.1	91.0

* 1) Commercial gasoline

は、自動車用ガソリンの日本工業規格JIS K 2202-1980には適合していない。表において、Gは市販のレギュラーガソリン、Sはn-ヘプタン9 vol%とiso-オクタン91 vol%とを混合したオクタン価91の標準燃料である。

(3) 実験装置および方法

試験車は、1985年式の2000ccクラスの国産ガソリン乗用車（4速自動変速付き電子制御燃料噴射方式直列6気筒、出力：130 PS / 5400 rpm、車両重量：1250 kg、排気対策：三元触媒方式、累積走行距離：約10000 km）である。

排出重量は、運輸省「ガソリン自動車10モードおよびアイドリング排出ガス試験方法」（TRIAS 23-1980）に準拠して、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）の測定を行ったのに加えて、「ガソリン自動車10モード燃料消費試験方法」（TRIAS 5-2-1980）によ

り燃量消費率の測定も行った。さらに、20km/h, 40km/h, 60km/hという定速時における排出重量も測定した。定速時の排出重量の測定に際しては、試験車を十分暖気してから、所定の速度で5分間運転した後、10分間希釈排気ガス試料をバッグに採取した。

実験に使用したシャシーダイナモーターは、2ローラー方式のクレイトン社製ECE-50型水動動力計式シャシーダイナモーターである。CVS装置は、堀場製作所製CVS55T型定容量試料採取装置であり、全ガス流量9Nm³/minで使用した。ガス濃度の分析には、堀場製作所製MEXA8220型自動車排出ガス測定装置を使用した。

3.1.3 結果および考察

燃料消費率、CO、HCおよびNO_xの排出重量の測定結果を図3-1-1～3-1-4に示す。図における点線は、10モード規制値の許容限度を示し、エラーバーは10モード試験における測定の最小値と最大値を示す。混合燃料Bについては、燃料量が少なかったため、60km/h定速時の測定は行わなかった。

図3-1-1から、全般に褐炭液化油のナフサ留分を含む混合燃料Bの燃料消費率が低く、標準燃料Sのそれが高いことが分かる。混合燃料Bの燃料消費率が低かった原因としては、液化油ナフサ留分の性状の差よりも、混合燃料のリサークルオクタン値をそろえたため、混合燃料Bのナフサ留分の混合割合が70vol%と高くなり、加速、定速などの運転に際し、多くの燃料を必要にしたことが考えられる。このことは、試験時における吸入負圧の記録をみると、スロットル開度が大きくなっていることからも確かめられた。

図3-1-2から、混合燃料AおよびCのCO排出重量は、市販ガソリンGに比較して若干高めと

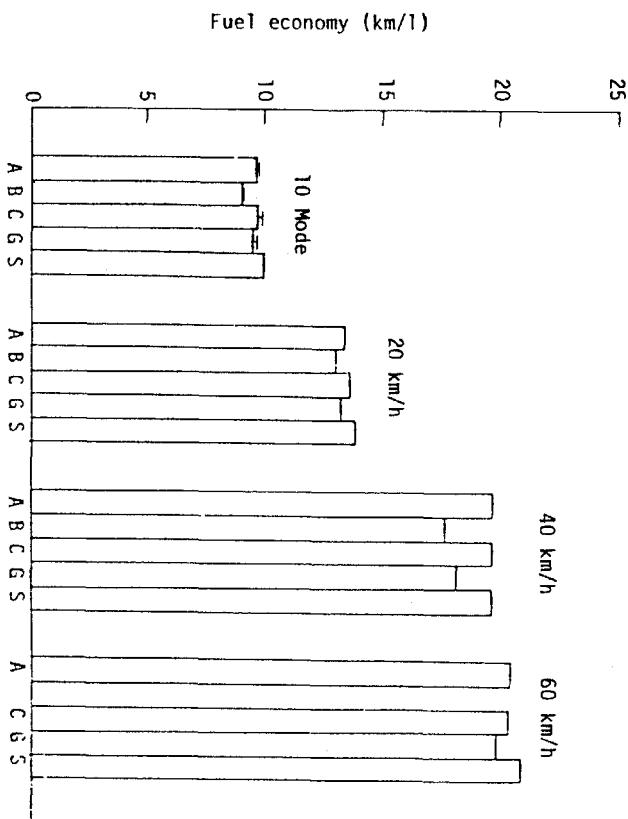


Fig. 3-1-1 燃料消費率の測定結果

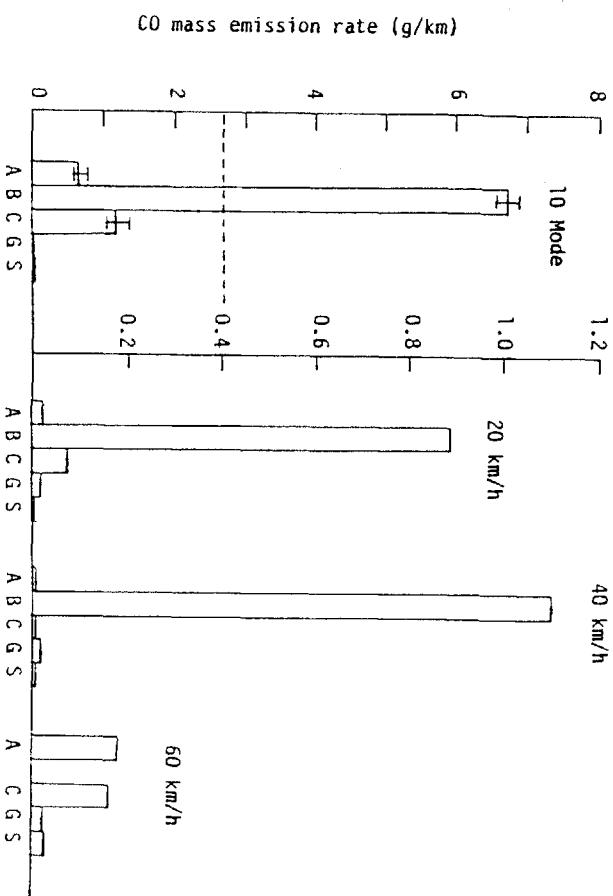


Fig. 3-1-2 一酸化炭素排出重量の測定結果

なったが、十分に10モード規制の許容限度内に入っていた。これに対し、混合燃料BのCO排出重量はかなり大きくなつたが、これは前述した燃料の供給量の増加が、試験車の空燃比制御の範囲を越えたため、三元触媒が十分に作用しなくなつたことが原因と考えられる。定速時の結果についてみると、20km/hにおいては10モードと同様な傾向が得られたが、40km/hにおいては、混合燃料Bと他の混合燃料の結果との差が、さらに大きくなっていることが認められる。

図3-1-3のHC排出重量については、10モード試験ではCO排出重量の結果と同様な結果が認められたが、定速時の結果については、燃料ごとの差は小さくなつていた。

図3-1-4から、10モードにおける全ての混合燃料のNO_x排出重量は許容限度内にあるが、混合燃料Bと市販ガソリンGの結果が許容限度にかなり近くなつた。混合燃料Bについては、前述したように燃料の供給量が多くなつたことから、空燃比制御が正常に作動しなかつたこと、ならびに表3-1-1からナフサ留分BN中の窒素含有量が大きかったことが原因として考えられる。市販ガソリンGについては、他の燃料の結果と比較して、20km/hおよび40km/h定速時の結果が10モード試験時におけるほど大きくなつないことを考慮すると、試験車のトランジット運転時の空燃比制御が正常に作動していなかつたことも推察される。

本実験は、機関の十分な暖気が規定されている10モード、および20km/h、40km/h、60km/h定速といつう運転条件で実験を行つたため、機関の始動性については特に考慮していなかつた。しかし、ベース試料がナフサ留分で、通常のガソリン留分に比較して、重い留分を多く含んでいたため、機関の始動性については問題を生じるものと推察される。

本実験に使用したナフサ留分の性状については別に報告されており^{6), 7), 8)}、これに基づいて実験結果について、若干考察を加えてみる。

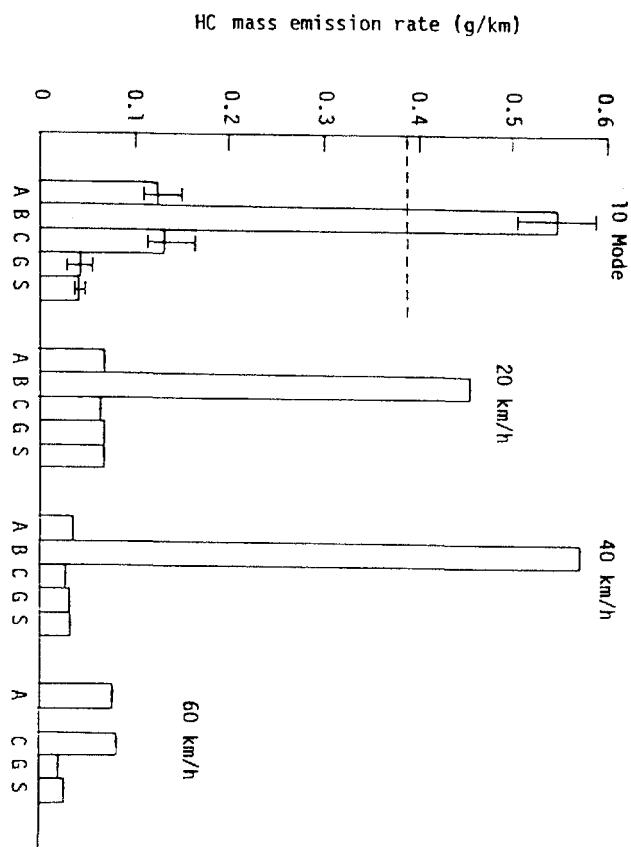


Fig. 3-1-3 炭化水素排出重量の測定結果

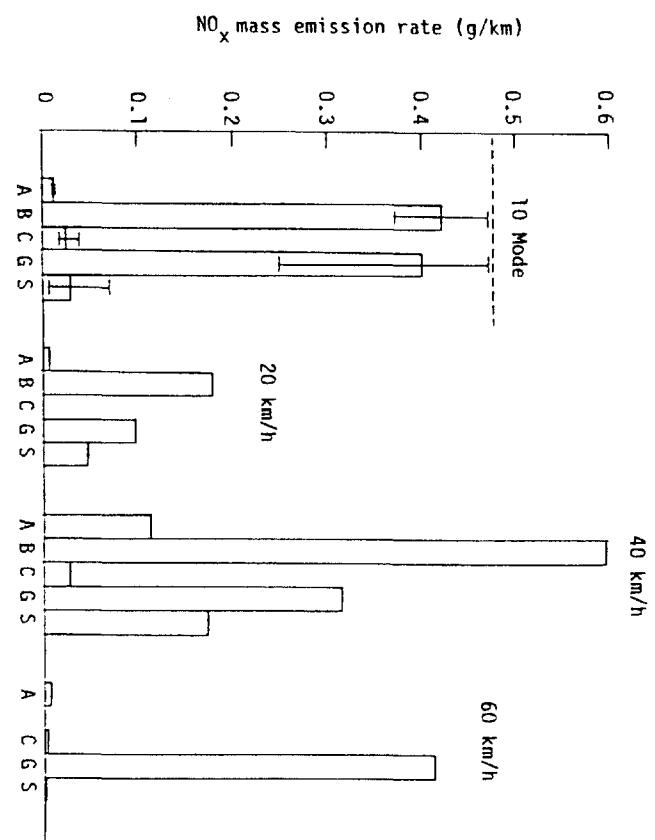


Fig. 3-1-4 硝素炭化物排出重量の測定結果

表3-1-1に示すように、褐炭の液化油のナフサ留分BNに比較して高くなつた原因としては、ナフサ留分BNではナフサ留分SNに比べて、炭化水素組成として鎖長の短いアルキルベンゼン類が多くn-パラフィン類が少なかったことが考えられる。このように、ナフサ留分の炭化水素組成の相違がオクタン価の差に表れ、これが、混合燃料の調製におけるナフサ留分の混合割合の差となって、

燃料Bのナフサ留分BNの混合割合が70vol%と他の燃料に比べて大きくなり、結果として、燃料Bの排気特性を悪化させたものと考えられる。したがって、混合燃料Bに関しても、ナフサ留分の混合割合を他の燃料と同程度にすれば、混合燃料AおよびCと同様な排出重量になったものと推察される。しかしながら、斎藤らが報告⁷⁾しているように、ナフサ留分BNでは、フェノールなどの含酸素化合物を10vol%以上含んでおり、このまま自動車用燃料として使用するには、安定性、腐食性などからみて問題があり、オクタン価は低下するものの、水素化処理などを施すことは必要と考えられる。

3.1.4 まとめ

石炭液化油のナフサ留分について、iso-オクタンと混合して供試燃料を調製し、ガソリン乗用車を使用して排出物質を測定したところ、以下の知見を得た。

褐炭の一次液化油を70 vol %含む混合燃料については、COおよびHCの排出重量が10モード規制の許容限度を越えていた。これは、他の燃料に比べてナフサ留分の混合割合がきわめて多かったためであり、混合割合を少なくすれば、10モード規制の許容限度は満足できるものと推察された。亜歴青炭の一次液化油のナフサ留分、および褐炭の液化油のナフサ留分の水素化処理油をそれぞれ25 vol %および28 vol %含む混合燃料については、10モード規制の許容限度を満足していた。しかしながら、これらについても自動車用ガソリンと比較すると軽質分が少なく、重い留分が多いため、始動性等に問題が生ずるものと推察されたが、自動車用ガソリンと同様な蒸留範囲に入るように留分の調整を行えば、問題は解決できるものと考えられる。

3.1.5 文 献

- 1) Jankowski, A., Doehler W. and Graeser, V., *Fuel*, 61, 1032 (1982)
- 2) Armstrong, L., *Fuel*, 61, 1051 (1982)
- 3) Bykowski, B. B. and Baines, T. M., SAE Paper 820771 (1982)
- 4) 近藤輝男, 請川孝治, 松村明光, 小口勝也, 青山兵五郎, 大内日出夫, 中村悦郎
石油誌, 27, (3), 247 (1984)
- 5) 大井明彦, 青山兵五郎, 小渕存, 松村明光, 大内日出夫, 燃協誌, 65, (3), 212 (1986)
- 6) 昭和57年度サンシャイン計画補助事業, 新エネルギー総合開発機構委託成果報告書「石炭液化製品の用途および精製技術」, 燃料協会 (1983)
- 7) 斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 公害資源研究所彙報, 16, (2), 1 (1986)
- 8) 斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 白石稔, 山田能生, 伊牟田和敏, 日本化学会第52春季年会講演予稿集Ⅱ, 3M01, 952, (1986)

3.2 石炭液化残渣の利用

3.2.1 目的および経過

石炭液化技術においては、石炭からより多くの液化油を経済的に製造することが目的であるが、その際に多量の灰分を含む液化残渣が原料石炭の20~30%程度副生する。石炭液化残渣は重質な芳香族成分に富んだ炭化水素化合物（タール）及びチャー、灰分、触媒などの混合物である。石炭液化の経済性及び炭素資源の有効利用を考える場合、この液化残渣の付加価値を向上させる処理法を開発することは重要な意義がある。

液化残渣の利用として水素ガス製造を目的としたガス化がまず考えられ、H-Coal 法やSRC 法の液化残渣のガス化試験が実際に行われている^{1~3)}。また、橋本らは液化残渣からの水素製造を目的とした水蒸気ガス化の基礎研究を行っている⁴⁾。しかし、灰分の多い粘ちよう物質であり、さらに反応性が低いことなどから石炭のガス化と比べると不利と考えられる。一方、重質タール分を何らかの方法で抽出したり、簡便な処理法で分解抽出できれば、プロセス全体としては液化油の収率の向上、特に溶剤成分の増収に結びつくと考えられ、さらに素材、材料などへの利用も期待できる。図3-2-1 はNEDOL法を参考に液化残渣の熱分解によって期待できる液化油、溶剤等の増収を試算した例である。ここで、石炭から50%の液化油を製造した際に得られる液化残渣（灰分及び触媒を14%含む）からタール留分30%が得られると仮定した。タール留分30%のうち約半分は溶剤として使用可能と考えられる。60%のチャー、石灰分等が生成するが、そのうち20%弱は液化残渣の熱分解用熱源として使用する。この試算によると液化残渣の熱分解によってプロセス全体としての液化油収率は約15%の増収が期待できることになる。

液化残渣の利用に関する研究はほとんどされていない。わずかに伊牟田ら⁵⁾の各種石炭から得た液化残渣の分析値の報告や鉱物を含んだSRC（溶剤精製炭）のコークス製造用バインダーとしての評価⁶⁾についての報告がある。また、最近、持田⁷⁾は二段階水素化処理による脱窒素反応がより重質な液化蒸溜残渣について有効か否かを検討し、触媒の活性低下が著しいことを報告している。

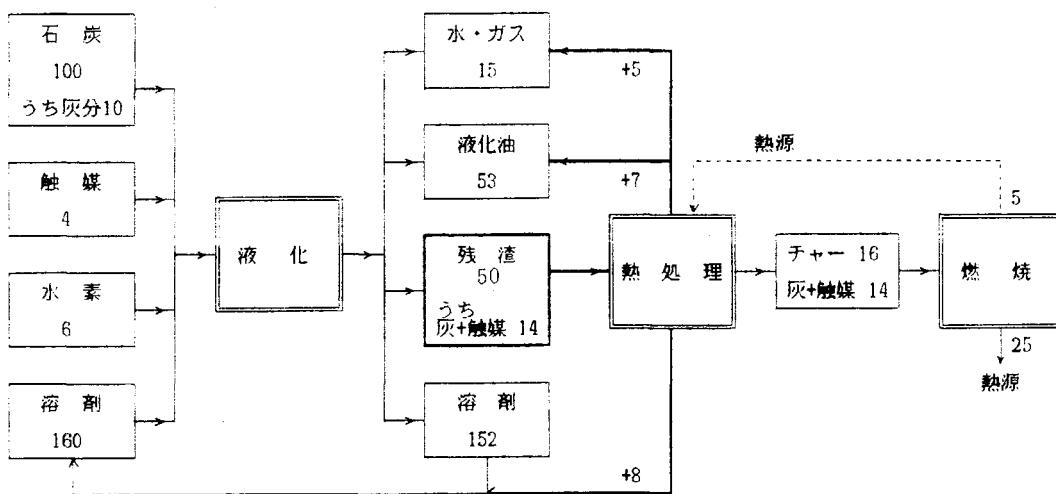


Fig. 3-2-1 石炭液化残渣の熱分解による油分の回収

本研究は、熱分解法によるタル分の回収とその性状評価及び生成するチャー、灰分の処理法を見出し、石炭液化残渣の有効利用を図ることを目的としている。ここでは異なる液化プロセスから得られた3種の液化残渣及び液化残渣の出発原料石炭について性状、溶剤分別及び熱分解特性に基づくキャラクタリゼーションを行い、その利用のための基礎試料を得た。

3.2.2 実験

(1) 試料

使用した石炭液化残渣料は現在サンシャイン計画のもとに研究開発が進められているPDUから得られたものであり、Sはワンドアン炭を原料として住友金属工業(株)の1t/d液化試験プラントの水蒸気蒸溜塔から得られる残渣である。Kはビクトリア褐炭を原料として神戸製鋼(株)の0.1t/d液化試験プラントから得られた液化油の沈降分離残渣である。NはイリノイNo.6炭を原料として日本钢管(株)の2.4t/d液化試験プラントの真空蒸溜塔から得られた残渣である。全てのプロセスで鉄系触媒が3～5%程度添加されている。

各液化残渣の原料及び残渣の低温灰(LTA)を参考資料として用いた。LTAはヤマト科学(株)製プラズマ・リアクター・PR-503を用い、酸素プラズマで処理して減量がほぼなくなるまで反応させて得た。

(2) 分析および試験方法

各残渣及び各残渣の原料石炭の工業分析はFisher(株)製490型Coal Analyzer、元素分析は柳本(株)製C、H、N CORDERを用いて行った。

各残渣の溶剤分別試験はJIS法に準拠し、クックスレー抽出器を用い、まずピリジン抽出を行いPS(ピリジン可溶)分とPI(ピリジン不溶)分に分別し、PI分をキノリンで抽出した。

各試料を15～50mg秤量し、理学電気(株)製TG-DTA高温型熱天秤を使用し、重量減少率を測定した。熱天秤からの生成ガスは柳本(株)製G-180型ガスクロマトグラフィーのサンプラーに導入し、30°C毎にガス組成を分析した。

3.2.3 結果および考察

(1) 工業分析および元素分析

表3-2-1に各液化残渣とその原料石炭の工業分析の結果を示す。表中、S-Wは残渣Sの出発原料である豪州亜歴青炭(ワンドアン)、K-Vは残渣Kの出発原料である豪州ビクトリア褐炭(モーウェル)及びN-Iは残渣Nの出発原料である米国亜歴青炭(イリノイNo.6)を示す。

液化残渣3試料中Kの水分%が最も多く、約5%であり、後述のように同試料の熱天秤によるTG曲線(0～100°C間の減量曲線)の結果とも良く対応している。液化残渣のVM(揮発分)値は19d.f%～48d.f%であり、原料石炭のVM値は36d.f%～52d.f%である。液化残渣S及びKのVM値は原料石炭よりも低いが、液化残渣NのVM値は原料石炭よりも大きい。無灰ベースで比較してもS、KのVM値はS-W、K-Vのそれより約10%低いが、NのVM値は原炭に比較して約20%高くなっている。

Table 3-2-1 残渣及び原料石炭の分析値

Sample	Moisture (%)	Poroximate Analysis (dry %)					
		VM	Ash	FC	C	H	Others
S	0.3	19.2	38.2	42.6	88.2	4.9	1.4
K	4.8	28.9	24.3	46.8	85.9	5.0	1.6
N	0.3	48.4	21.9	29.7	86.5	6.3	1.6
S-W	7.0	45.5	6.9	47.6	76.2	5.8	1.1
K-V	6.1	51.6	1.0	47.4	64.7	3.9	1.0
N-1	4.7	36.0	11.9	52.1	78.5	5.6	1.8
							14.1

る。このように、液化残渣の VM 値が原料石炭の VM 値と大きな差異があるのは、液化プロセスの相違による液化収率又は残渣の分離法の相違と密接に関連しているものと推察される。

(2) 残渣中の鉱物

各残渣の低温プラズマ処理時間に伴う重量変化の様子を図 3-2-2 に示す。いずれも 70 時間程度処理すると減量がほぼなくなり、S, K, N の減量率はそれぞれ約 38, 66, 62 であった。N については、174 時間処理したが減量は 67% にとどまった。

各残渣の LTA についての粉末 X 線回折图形を図 3-2-3 に示す。これからも明らかなように S については石英 (SiO_2)、カオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、方解石 (CaCO_3)、石膏 (CaSO_4) が存在し、黄鉄鉱も若干存在している可能性がある。K についてはカオリナイト、黄鉄鉱がはっきりと認められたが、石英については余り明確ではなかった。また、N 中には石英、カオリナイト、方解石が存在したが、石膏、黄鉄鉱については存在の可能性はあるが明確ではなかった。

(3) 溶剤分別

表 3-2-2 に液化残渣を溶剤分別した結果を示す。液化残渣 K と N の PS 収率は 70% 強、液化残

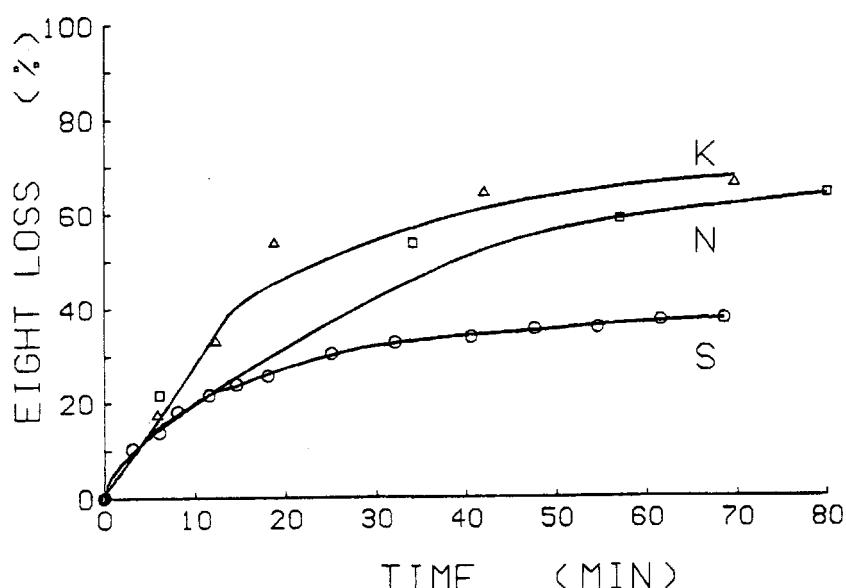
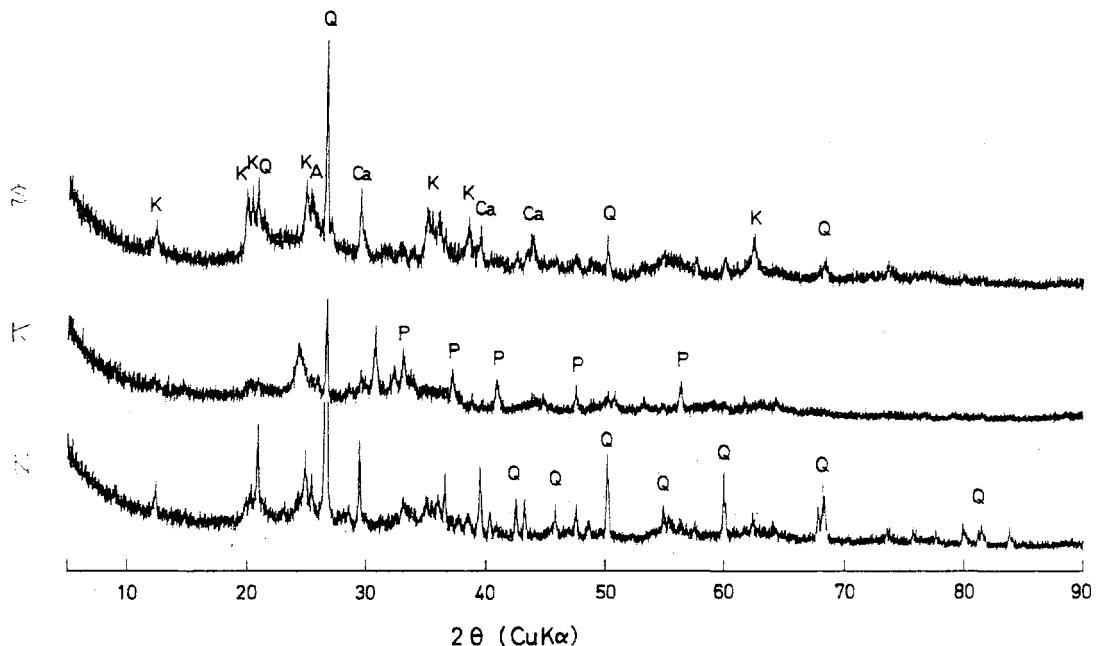


Fig. 3-2-2 残渣の低温灰化時間に伴う重量減少



Q : 石英, K : カオリナイト, A : 石膏, Ca : 方解石, P : 黄鉄鉱

Fig. 3-2-3 低温灰のX線回折図形

Table 3-2-2 残渣の溶剤分別結果

Sample	Yield (%)		
	PS	P I • QS	Q I
S	38.0	1.8	60.2
K	71.7	0.2	28.1
N	70.6	0.4	29.0

渣Sのそれは他の2試料に比較して低く40%弱である。PI・QS分は3試料とも極めて収率が低い。また、各液化残渣試料のPI分のAshはS, K, Nでそれぞれ約60%, 73%, 69%であったので、無灰に換算したQI分はそれぞれ約23, 7, 9%となる。これらの値及び工業分析の結果から液化残渣Sは液化反応あるいは残渣分離が他に比較してかなり厳しい条件下で得られたものと推定できる。

(4) 熱分解特性と発生ガス

図3-2-4に液化残渣の熱天秤によるTG曲線を示した。約1000°Cにおける熱分解残渣量はS, K, Nでそれぞれ約77, 66, 45%である。試料Sが比較的高温度から熱分解が進行するのに対し、試料K及びNでは比較的低温度から熱分解が進行することが認められる。特に試料Kについては水又は溶剤による減量が大きく、工業分析の水分値とも良く対応している。減少率の極大はS, K, Nでそれぞれ420, 400, 380°Cになっており、かつS, Kについてはより高温まで減少が続いている。

一方、原料石炭のTG曲線を図3-2-5に示す。ここで、原料石炭のTG曲線と前述の液化残渣

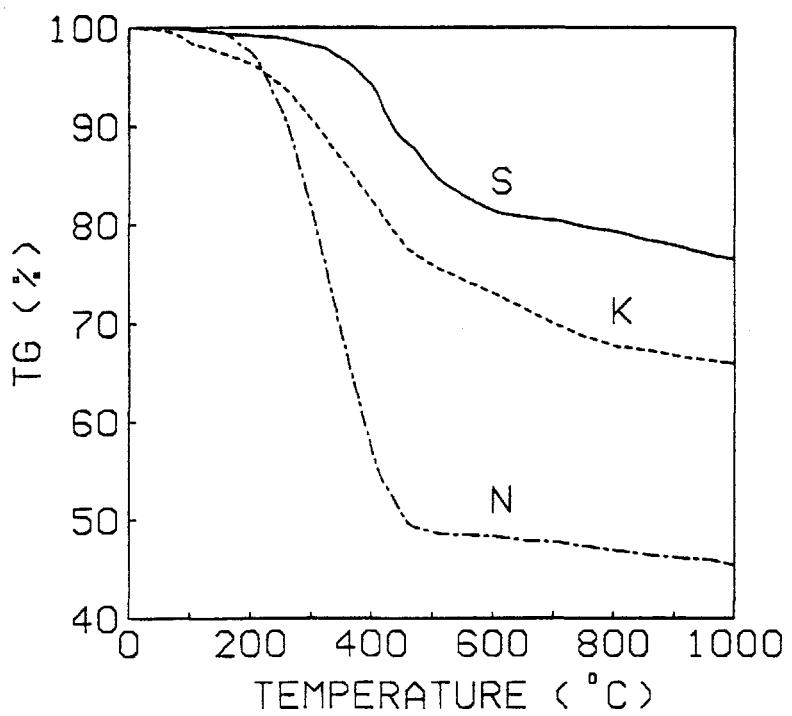


Fig. 3-2-4 残渣の熱重量減少曲線

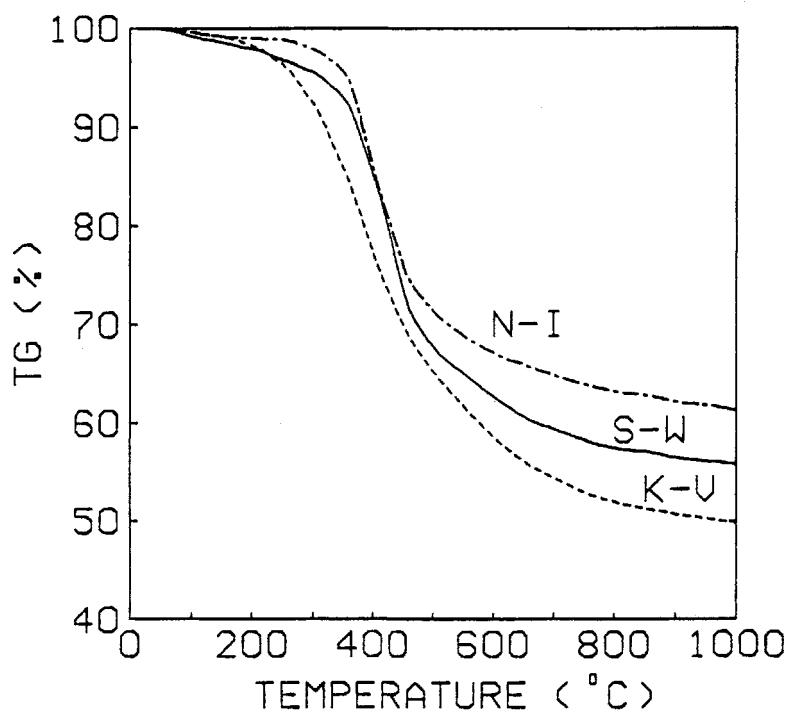


Fig. 3-2-5 原料石炭の熱重量減少曲線

のTG曲線を比較した場合、試料間の差異は原料石炭よりも液化残渣試料が大きいことがわかる。液化残渣Nはその原料石炭（イリノイNo.6）よりも重量減少率が大きく、かつより低温から減少し始めている。他の2試料については各原料石炭よりも液化残渣試料の重量減少率が低い。これらも液化プロセスの相違による液化収率、液化残渣の分離法の相違が反映されたものである。すなわち、残渣中のタール量、灰分量、さらに分離操作上の制約からある程度の溶剤を含有させることなどに密接に関係しているものと思われる。

LTGのTGの結果では他試料より高温の400°Cから急激に重量減少が起り、100°CでのS-LTA N-LTA、K-LTAの残渣はそれぞれ84、78、57%であった。カオリナイト10%，方解石10%，石膏10%黄鉄鉱35%の混合物を1000°Cまで加熱すると残量は約80%になる。これから推定するとK-LTAの鉱物組成が他と異なっているが、炭素分がまだ十分除去されていないことが考えられる。

原料石炭のガス生成曲線は、大内ら^{8,9)}、山下ら¹⁰⁾、京谷ら¹¹⁾の結果と大略一致している。本実験で使用した試料についてはS-WとN-Iがやや類似している。すなわち、各原料石炭ともH₂は400°C近辺から生成が始まり、700°C近辺に生成量の極大が認められる。またH₂生成量は発生ガス組成中最も多い。CH₄の生成する温度は各試料にはほぼ共通しており、その極大発生温度は3石炭とも500°C近辺である。ただしK-Vは他の2試料に比較してCH₄生成量が少なく、500°C近辺のピークはブロードである。CO及びCO₂生成曲線には炭種による差異が認められ、生成量はK-Vで多く、N-Iで少ない。COは各試料とも250～1000°C間で発生が認められ、S-Wで400及び700°Cで生成速度のピーク、K-Vで約600°C近辺に大きなピークが認められる。CO₂は他のガス組成に比較して生成量が少なく、800°C以上では生成しない。しかしK-Vでは300°C近辺に比較的大きなピークが認められる。CO、CO₂発生挙動の炭種による相違はそれれ含有されている酸素の量と結合状態及び鉱物による影響を反映したものと考えられる。

図3-2-6～8に液化残渣のガス生成曲線を示す。原料石炭の結果と同様に、S、Nが類似した分解ガス発生挙動を示した。H₂の生成速度についてはS及びNで原料石炭よりやや高温の800°C近辺のピークのほかに、新たに400°C近辺に大きなピークが現われた。一方、KのH₂の生成速度は700°C近辺のピークのみで原料石炭とほぼ一致している。400°C近辺のH₂のピークは一般の石炭やタールの熱分解では認められず^{8,9)}、恐らくナフテン環から離脱した水素と思われる。CH₄の生成速度のピーク位置は各液化残渣試料とも約400°Cにあり、試料間に差異は認められない。また、このCH₄の生成速度のピーク位置は原料石炭のそれと一致しているが、発生量は試料Kを除いて半分以下になっている。これは石炭液化反応における脂肪族側鎖や架橋の分解による脱メタン反応により、液化残渣中にそれらが少なくなったためであろう。液化残渣3試料のうち、Nが最もCOの生成速度が低い。Kの場合、700°C近辺にCOの生成速度が最大となりその後生成速度が減少するが、900°C近辺から再び生成速度増大の傾向が認められた。CO₂の生成量についてもS、Nで非常に少ないが、KのCO₂の生成速度は比較的大きく、600°C近辺にピークが認められる。元素分析の結果からはKが他試料に比較して酸素が極端に多いことはないが、KのCO、CO₂生成量が他より多い原因については現時点では明らかでない。

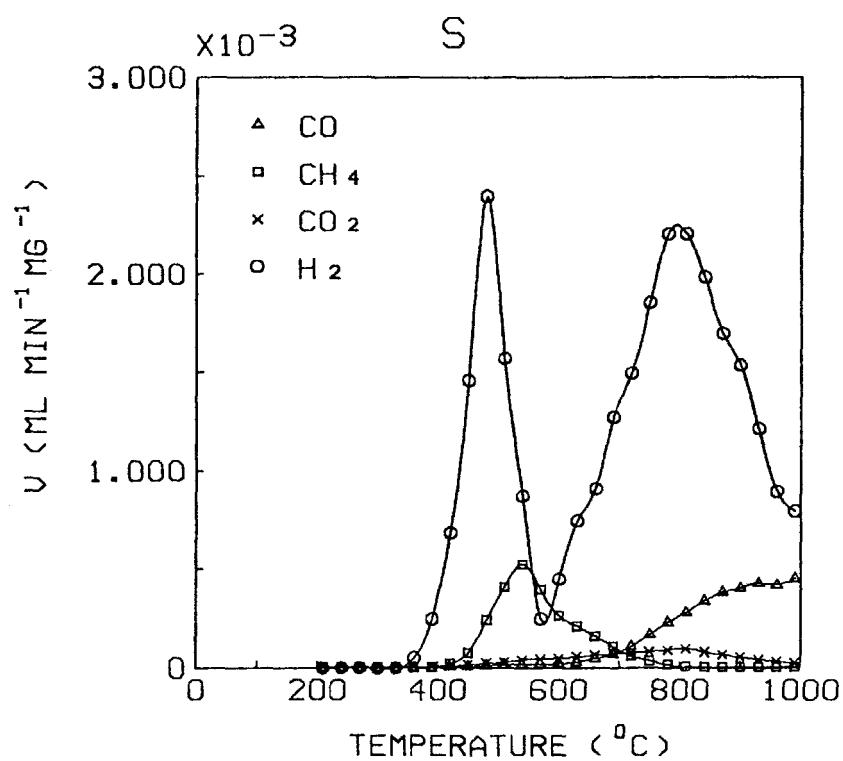


Fig. 3-2-6 残渣Sの熱分解ガス生成曲線

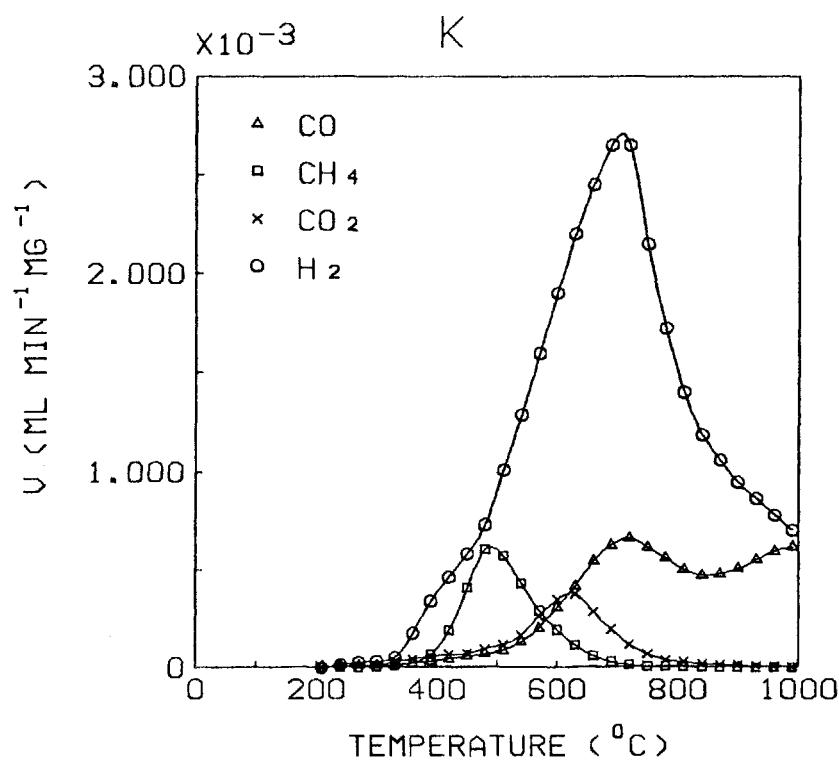


Fig. 3-2-7 残渣Kの熱分解ガス生成曲線

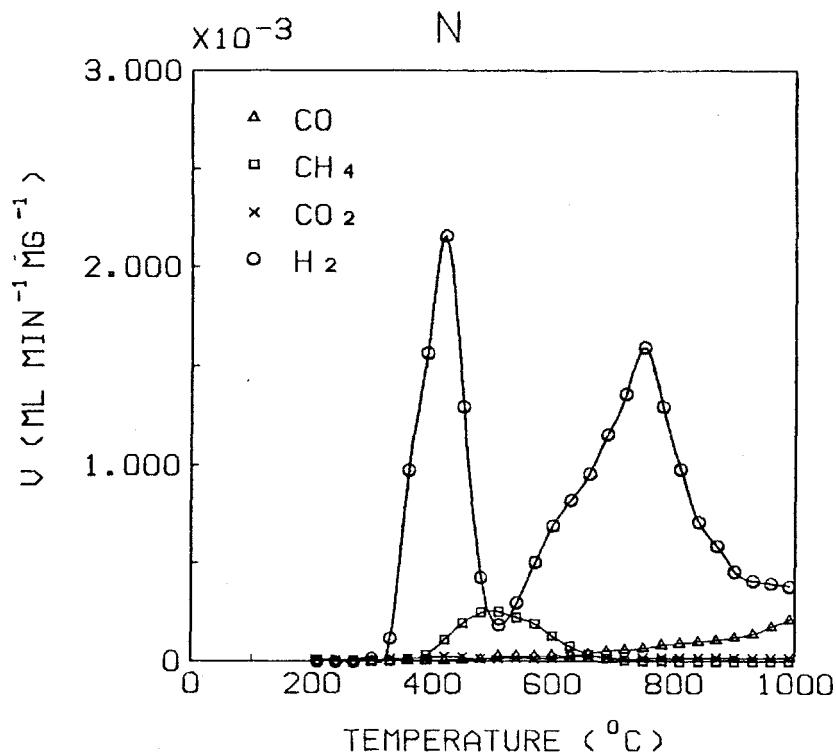


Fig. 3-2-8 残渣Nの熱分解ガス生成曲線

LTAの熱分解に伴うガス発生量は比較的少ないが、K-LTA及びN-LTAにおいてはCO₂の発生極大が750°C認められた。

これらのガス分析の結果から液化残渣及びその原料石炭を室温～1000°Cまで加熱処理したときのガス生成量を求める表3-2-3のようになる。C₂以上のガスの生成もあるが、比較的少量であるので熱分解の概略を知るにはここで分析したものでよい¹⁰⁾。表3-2-3によると液化残渣は各試料とも生成ガスの大部分(75～85%)がH₂であり、CO, CH₄, CO₂の順に減少する。また、生成ガス量は残渣3試料中Kが最も多く、Nが最も少ない。原料石炭では、ピクトリア褐炭のCO及びCO₂生成量が多いのが特徴的であるが、H₂生成量は3試料ともほぼ同じ値で0.135～0.141 cc/mgである。また、液化残渣試料のH₂の生成量は試料N以外は原料石炭のH₂生成量よりも多く、残渣中の灰分を考慮する

Table 3-2-3 1000°Cまでの加熱によって生成するガス量

Sample	CO (cc/mg)	CH ₄ (cc/mg)	CO ₂ (cc/mg)	H ₂ (cc/mg)
S	0.020	0.015	0.006	0.160
K	0.048	0.018	0.015	0.171
N	0.008	0.009	0.003	0.115
S-W	0.056	0.030	0.020	0.141
K-V	0.109	0.018	0.052	0.135
N-I	0.032	0.031	0.010	0.137

とこのことはさらに顕著になる。

以上のことから、石炭液化残渣より無灰ベースで少なくとも25%以上のタール留分と水素に富んだガスが5%以上得られることが知られた。

3.2.4 まとめ

液化残渣の無水ベースの灰分は22~38%，無水無灰ベースの炭素，水素はそれぞれ86~88%，5~6%であるが，それらからガス3~12%，及びチャー・灰分45~77%が得られた。窒素ガス雰囲気下で加熱する際にワンドアン炭を原料とした液化残渣S及びイリノイNo.6炭を原料とした液化残渣Nについては，800°C近辺におけるH₂の生成速度の極大の他に400°C近辺にもH₂の生成速度が最大になることが認められた。モーエル炭を原料とした液化残渣Kはガス生成量が比較的多く，特にCO，CO₂の生成が多いが，これは原料石炭を反映した結果であろう。これらのデータからも液化残渣の有効利用は今後石炭液化の全プロセスやその経済性を考察する際考慮しなければならない課題であると考えられる。

3.2.5 文 献

- 1) A. M. Robin, Gasification of residual materials from coal liquefaction, U. S. DOE FE - 2247 - 20 (Feb. 1979)
- 2) B. Cornils, J. Hibbel, P. Ruprecht, J. Langhoff, R. Duerrfeld, Fuel Process. Technol., **9**, 251 (1984)
- 3) R. Duerrfeld, J. Langhoff, B. Corrils, J. Hibbel, P. Ruprecht, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem., **38**, 265 (1985)
- 4) 橋本健治, 三浦考一, 中井昭暢, 第22回石炭科学会議論文集, 187 (1985)
- 5) 伊牟田和敏, 山川敏雄, 大内公耳, 塚田鋼二, 諸富秀俊, 志村勝, 宮津隆, 燃協誌, **58**, 754 (1979)
- 6) 小池俊夫, 山口直治, 第17回石炭科学会議発表論文集, 95 (1980)
- 7) 持田勲, 昭和60年度サンシャイン計画成果報告石炭エネルギー, P.27
- 8) 大内公耳, 本田英昌, Fuel, **38**, 429 (1959)
- 9) 大内公耳, 本田英昌, 燃協誌, **40**, 845 (1961)
- 10) Y. Yamashita and K. Ouchi, CARBON, **47**, (1982)
- 11) T. Kyotahi, S. Karasawa and A. Tomita, Fuel **65**, 1466 (1986)

4. 今後の課題

4.1 石炭液化反応に関する基礎研究

- (1) 各種液化および二次水素化処理条件下での重質生成物の反応挙動の解明。
- (2) 石炭液化重質成分の熱分解、水素化分解反応の特徴の検討。
- (3) 石油系重質溶剤を液化反応系に添加した場合の反応挙動の検討。

4.2 生成物の改質の研究

- (1) 石炭の品位の違いによる液化油重質成分の改質反応性の検討。
- (2) 液化油の貯蔵安定性、色相安定性などの評価方法の確立。
- (3) 液化油中の多環芳香族およびヘテロ化合物の分離と有効利用についての検討。

4.3 生成物の利用の研究

- (1) エンジン用燃料としての液化油の評価および石油との混合効果などの検討。
- (2) 液化蒸留残渣からの生成油の回収、性状の検討。

5. 研究発表

- 1) 石炭液化油ナフサ留分の水素化処理反応
斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 白石稔, 山田能生, 伊牟田和敏
日本化学会第52春季年会（京都） 1986. 4
- 2) 石炭液化油溶剤成分の水素化処理反応
佐藤芳樹, 山本佳孝, 斎藤郁夫, 白石稔, 伊牟田和敏
日本化学会第52春季年会（京都） 1986. 4
- 3) 石炭液化油の改質反応生成油組成に与える二硫化炭素の添加効果
佐藤芳樹, 白石稔
日本化学会第52春季年会（京都） 1986. 4
- 4) 石炭液化油の劣化と安定化(4)軽質油成分の着色
神谷佳男, 二木鉄雄, 請川孝治, 松村明光, 近藤輝男, 中村悦郎
日本化学会第52春季年会（京都） 1986. 4
- 5) 窒素, 酸素, ヘテロ化合物の水素化反応に及ぼす炭化水素溶媒の影響
近藤輝男, 請川孝治, 松村明光, 小口勝也, 中村悦郎
日本化学会第52春季年会（京都） 1986. 4
- 6) 石炭液化油の水素化処理－溶剤水添処理工程前後における循環溶剤留分の反応性の比較
松村明光, 小口勝也, 佐藤信也, 近藤輝男, 請川孝治, 中村悦郎
日本化学会第52春季年会（京都） 1986. 4
- 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
中村悦郎, 請川孝治
石油学会誌, 29(3), 187 (1986)
- 8) 石炭液化－石炭液化から自動車用燃料まで－
佐藤芳樹
サンシャインジャーナル, 7(4), 11 (1986)
- 9) 鉄系触媒での重質溶剤による石炭液化反応
斎藤郁夫
「石炭液化技術開発」合同研究成果発表・討論会 1986. 7
- 10) 石炭液化反応と生成物の改質利用の研究
請川孝治, 近藤輝男, 松村明光, 小口勝也, 高橋忠雄, 中村悦郎
「石炭液化技術開発」合同研究成果発表・討論会 1986. 7
- 11) The Catalyst and Coal-Ash Balances in the Direct Liquefaction of Coal
in a Tubular Reactor and plugging of the Reactor 稲葉敦, 山川敏雄,

- International Chemical Engineering, 26(3) 479, 1986. 7
- 12) 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
　請川孝治, 近藤輝男, 松村明光, 小口勝也, 中村悦郎
　ペトロテック, 9(8), 692 (1986)
- 13) 褐炭液化油ナフサ留分の性状分析
　斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏
　公害資源研究所イ報, 16(2), 1 (1986)
- 14) Experimental Study on the Liquefaction of Canadian Coals
　佐藤芳樹
　Joint-Technical Meeting for JAPAN-CANADA Coal Liquefaction
　Cooperation 1986. 9
- 15) 石炭とビチューメンの複合処理
　斎藤郁夫
　CPC 研究会（東京） 1986. 9
- 16) 太平洋炭とヤルーン炭の液化におけるボトムリサイクル効果
　伊牟田和敏, 斎藤郁夫, 佐藤芳樹
　第23回石炭科学会議（福岡） 1986. 10
- 17) 石炭液化反応における重質水添溶剤の循環効果
　佐藤芳樹, 山本佳孝, 三木啓司, 斎藤郁夫
　第23回石炭科学会議（福岡） 1986. 10
- 18) 油溶性有機Mo錯体を用いた石炭の液化(I)-太平洋炭の液化-
　斎藤郁夫, 山本佳孝, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏
　第23回石炭科学会議（福岡） 1986. 10
- 19) 石炭液化残渣の利用 - 残渣のキャラクタリゼイション -
　丸山勝久, 吉田毅, 山口潔, 白石稔, 伊牟田和敏
　第23回石炭科学会議（福岡） 1986. 10
- 20) 石炭液化油中・重質油留分の改質反応に与える二硫化炭素の添加効果
　佐藤芳樹, 山本佳孝, 三木啓司, 斎藤郁夫, 白石稔
　第23回石炭科学会議（福岡） 1986. 10
- 21) 硫化モリブデン触媒による SRC-II の水素化
　斎藤篤, 小原寿幸, 山田宗慶, 天野果, 山本佳孝, 佐藤芳樹
　第23回石炭科学会議（福岡） 1986. 10
- 22) 石炭液化油軽質油留分の色相安定性
　田原伸治, 吉富末彦, 請川孝治, 近藤輝男, 松村明光, 中村悦郎
　第52回日本化学会秋季年会（名古屋） 1986. 10

23) 石炭液化反応の基礎

佐藤芳樹

最近の化学工学'86 (東京) 1986. 11

24) 石炭液化反応の基礎

佐藤芳樹

「最近の化学工学(38)」 1986. 11

25) 粒子状物質中の可溶成分および多環芳香族炭化水素の分析法について

小淵存, 大塚慶一, 青山兵五郎, 大井明彦, 大内日出夫

公害, 21(6), 387 (1986)

26) 太平洋炭一次抽出液の Ni-Mo/Al₂O₃による二次水素化処理

三木啓司, 佐藤芳樹, 伊牟田和敏, 山田能生, 白石稔, 山川敏雄

燃料協会誌, 66(2), 149 (1987)

27) 各種石炭の液化特性ならびに液化油の改質反応挙動に関する研究

佐藤芳樹

燃料協会第60回総会(東京) 1987. 2