

昭和 62 年 度

分離精製技術部会
報 告 書

昭和 63 年 3 月

新エネルギー総合開発機構
石炭技術開発室



010017691-6

目 次

分離精製技術部会 活動状況	i
1. 第1回 分離精製技術部会（昭和62年10月9日）	1
2. 第2回 分離精製技術部会（昭和63年2月10日）	81

昭和62年度 分離精製技術部会 活動状況

1. 部会の開催状況

今年度は、下記のとおり2回開催した。

	開催年月日	主要議題
第1回	昭和62年10月9日	1. 基盤研究の開発計画 (NEDO) 2. 61年度成果概要 (新燃組合) (1) 留分別・全留分一括アップグレーディング (2) 灯・軽油留分アップグレーディング (3) 中～重質留分アップグレーディング 3. 62年度研究計画 (1) 石炭液化油のアップグレーディング (新燃組合) (2) ヘテロ化合物等の分離技術と用途開発 (新日鐵化学㈱、㈱神戸製鋼所)
第2回	昭和63年2月10日	1. 62年度石炭液化油のアップグレーディング研究成果 中間報告 (新燃組合) 2. 62年度 ヘテロ化合物等の分離技術と用途開発 研究成果中間報告 (新日鐵化学㈱、㈱神戸製鋼所)

2. 主な審議内容

62年度から、従来から推進してきたアップグレーディング研究開発に加え、ヘテロ化合物の分離技術と用途開発も行うことになったため、従来のアップグレーディング部会を発展解消させ、新たに「分離精製技術部会」を設置した。

アップグレーディング関係については、従来同様にマイクロ反応装置・ベンチ反応装置による成果および用途開発の成果が報告された。またヘテロ関係については、調査の方向性やその結果が報告された。

(1) 第1回部会

ワンドアン炭液化油を用いてナフサ及び軽油のリフォーミングや水素化精製試験結果が報告されたほか、4種類の液化灯油（石油の混合比を変える）とベースになる石油灯油のストーブ燃焼試験結果が報告された。煙点を揃えれば燃焼状態等にはあまり差はないが、単味液化油ではストーブ芯へのタール状物質の付着が多くなることが明らかにされた。

また灯・軽油留分は、相当にシビアな（脱N率 99 %以上）精製を行わなければ煙点やセタン指数の JIS規格を満足しないことが明らかにされた。

中～重質留分のアップグレーディング研究では、触媒の選定、沸点別各留分のN, S, O含有量等について報告がされた。

ヘテロ化合物等の分離技術の研究については、分離・精製フローの概念（案）、その課題等について研究の方向性が明らかにされた。

（2）第2回部会

ワンドアン炭液化油のガソリンエンジン、ディーゼルエンジンを用いた各種の燃焼試験結果が報告された。

ガソリンは、オクタン価を揃えれば石油と液化油には殆ど差が無いが、灯・軽油は煙点・セタン指数等を揃えても燃焼状態（ディーゼルエンジン、ハウス用バーナー）には多少の差異が生じたことが明らかにされた。

またイリノイ炭液化油は、ワンドアン炭液化油よりも多少重質であり精製しづらいことも明らかにされた。

中～重質油留分のアップグレーディング研究では、マイクロ反応装置の改造（水素化分解指向になる）に時間が割かれているので、今までのデータの再整理結果や文献調査結果について報告がなされた。

更に豪州ヤルーン褐炭液化油についても初めて水素化精製を行ったが、運転初期段階の液化油であるため、その評価については今後の課題であることが分かった。

ヘテロ化合物の分離技術等については、分析方法の技術調査や各種の分離技術の実例（コールタールからの酸・塩基抽出）等を中心に報告がなされた。

以 上

昭和62年度第1回分離精製技術部会議事次第

昭和62年10月9日(金)
新エネルギー総合開発機構
28階 特別会議室

議 事	担 当	配布資料	時 間
1. 石炭技術開発室長挨拶			14:00 ~14:05
2. 委員紹介、部会長選出		62-1-1	14:05 ~14:10
3. 部会長挨拶			14:10 ~14:15
4. 今後の開発計画について	NEDO	62-1-2	14:15 ~14:30
5. 61年度石炭液化油のアップ グレーディング試験結果 について	(新燃組合)		
(1) 留分別・全留分一括	出光興産㈱	62-1-3	14:30 ~14:50
(2) 灯・軽油留分	日本鉱業㈱	62-1-4	14:50 ~15:10
(3) 中～重質留分	日本石油㈱	62-1-5	15:10 ~15:30
6. 62年度研究開発計画			
6.1 石炭液化油のアップグ レーディング	(新燃組合) 出光興産㈱ 日本鉱業㈱ 日本石油㈱	62-1-6	15:30 ~16:10
6.2 ヘテロ化合物等の分離技 術と用途開発	新日鐵化学㈱ ㈱神戸製鋼所	62-1-7	16:10 ~16:30
7. その他			16:30 ~

昭和62年度第1回分離精製技術部会 議事要旨

1. 日 時： 昭和62年10月9日（金）14:00～16:55

2. 場 所： 新エネルギー総合開発機構 28階 特別会議室

3. 出席者： (1) 委員

（敬称略） 中村（公資研）、長（東北大）、三木（化技研）、成田（北開試）、二木（東大）
原（横浜国大）、斉藤（東北大）

(2) 工業技術院 サンシャイン計画推進本部

三木

(3) 新エネルギー総合開発機構

上田、葉梨、川口、吉田、上原、増本、高安、下山、酒井、竹村

(4) 委託先

小田、家村（新燃組合）、志鷹、山口、小野、町田（出光）、小森、宮脇（日鉱）
山崎（日石）、石川、佐倉（新日化）、斉藤、美藤（神鋼）

(5) オブザーバー

佐藤、請川（公資研）、田辺（NCOL）

4. 挨拶

(1) 室長代理挨拶

(2) 委員紹介、部会長選出

各委員の紹介が資料62-1-1に基づき行われた後、委員の互選により、中村委員が部会長に選出された。

(3) 部会長挨拶

5. 議事内容

5. 1 今後の開発計画について

事務局より基盤研究の概要について、資料62-1-2に基づいて説明を行った。

5. 2 昭和61年度全留分及び留分別アップグレーディング試験結果について

出光興産㈱町田研究員より資料62-1-3に基づいて説明が行われた後、討議した。主なる討議内容は以下の通り。

Q) 液化油の脱N速度が石炭の種類により大分異なるが、これはN化合物の構造が異なるためなのか、或いは共存する物の種類・量が異なっているためなのか？

A) 脱N率が反応時間に対しカーブを描いていることを見ると、N化合物の質が異なっているためではないかと思われる。

Q) N化合物の相対濃度が異なっていることはないか？

A) そうとも考えられる。イリノイ炭液化油はN濃度が高いが、入口N濃度をワンドアン炭並にすれば、脱N率はもう少し良くなるかもしれない。

触媒上に付いているものなどから、「油の質が異なっている。」イメージを持っている。

Q) ストープ燃焼試験について、液化油単味の場合に、芯にタールが付着したのは、液化油の貯蔵性に由来すると考えられないのか？

A) 今のところ、精製灯油の貯蔵安定性試験では過酸化物しか測定していないので、明確なことは言えないが、ナフテン類の多いものが芯で重合をおこしてタールになるのではないかと考えている。

液化油は、暗い所でN₂ パージをして保存しておいたので、劣化によって起こったものではないであろう。

Q) 液化油をシビアに精製したほうが相溶性が悪いのは何故か？ 液化油中のラジカル物質の濃度との関係はないのか？

A) 反応条件をシビアにすると、飽和分が増加する一方で逆反応も起こるので、ある面では原料油に近くなっているからだとも考えられる。

Q) ファンタイプではなく普通のストーブを用いた理由は？

A) ファンヒータは、脱臭装置を付けるのが義務づけられているので、臭いが分からなくなるからである。

Q) 臭気のカウント方法は？ 良い悪いに係わらず臭ったということか？ 石炭を扱った人なら「良」と感じたということはないか？

A) 5人のモニターにより、悪いと感じたものをカウントしている。個人差があり、混合油は良し悪しまちまちだったが、単味液化油は全員が悪く感じたようだ。

Q) 石炭液化油（単味・混合油）をリフォーミングする場合、石油系に比べマイルドな反応条件でも良いか？

A) あまり大きくは変わらないのではないかと。反応器の設計条件が500～520℃なので、それ以上の温度では実験出来ない。

5. 3 昭和61年度 灯・軽油留分のアップグレーディング試験結果について

日本鉱業㈱小森主任研究員より資料62-1-4に基づいて説明が行われた後、討議した。主な討議内容は以下の通り。

Q) 煙点やセタン指数がN含有量（脱N率）との関係で整理されているが、何らかの関係があるのか？

A) 初めの内はあると思っていたが、煙点やセタン指数の改良は脱N率が100%近くにならないと起こらないので、この点からするとあまり無いだろう。むしろ f_a 値等で整理すべきであろう。基準をクリアするためには、この位の水素化深度が必要だとの見本のために脱N率で整理した。

ワンドアン炭液化油は f_a 値が0.4程度であり、イリノイ炭はもう少し高い。一方、石油の灯・軽油の f_a 値は0.1～0.2である。従って、基準値を満足させるためには f_a 値を0.1～0.2にしなければならないだろう。ただし組成面（基準値をクリアする）での制約は、石油をブレンドすることにより避けられる。

脱N率でデータを整理すれば、油の安定性の程度がわかる。精製スキムを考えた場合、浅い水素化深度でも可能である。

Q) それであればN含有量で評価しても良かったのでは？

A) 原料（混合比等）が異なれば、N含有量で評価した方が良いと思う。

Q) 熱安定テストでESRの測定を行っているが、この結果は何を意味するのか？

ラジカル数は、石油よりも液化油の方が多く、いずれも粗油よりも精製油の方が少ないのはわかるが、熱安定試験前後では液化油と石油とでは傾向が全く違う。

A) ESRは-10℃で測定している。熱安定性テストの前後で何らかの変化があるだろうとの予測で測定を実施した。

5. 4 昭和61年度 中・重質留分のアップグレーディング試験結果について

日本石油(株)山崎副主管研究員より資料62-1-5に基づいて説明が行われた後、討議した。

主な討議内容は以下の通り。

Q) イリノイ炭液化油のレジン分がワンドアン炭よりも多いのは、多環芳香族が多いからとのことだが、ヘテロ化合物は関係ないのか？

A) 62年度に調査する予定である。

Q) 各留出温度におけるN, S, Oの含有量は、蒸溜で細かくカットして調べたものか？

A) その通りである。TBPカットしたものである。

Q) イリノイ炭液化油を洗ったというが、液化油は一般的に軽い方は洗っても洗っても洗いきれないところがあるが、重い方はどうか？

A) イリノイ炭液化油はC1が多くてリアクターを閉塞させるので、やむをえず水洗している。ワンドアン炭の時はこういう現象はなかった。

5. 5 昭和62年度 ヘテロ化合物等の分離技術と用途開発の研究計画について

(株)神戸製鋼所の美藤主任研究員より資料62-1-7に基づいて説明が行われた後、討議した。

主な討議内容は以下の通り。

C) 大変良く調べておられる。液化油から素性の分かっているヘテロ化合物でも、いざ分離しようとする大変である。粗分離と精密分離によるシステム開発が重要である。色々なプロセスを検討すべきだろう。チームワークを組んで効率的にやっていただきたい。

NEDO) 平衡の問題が出ていたが、現在ではナフサを中心とした平衡生成油が世間に出ている。
今のところヘテロの研究は調査主体だから、公表されているデータを集めることになる
が、NEDOが色々文献やデータを保有しているので利用してもらいたい。

5. 6 昭和62年度 アップグレーディング研究計画について

資料62-1-6に基づいて各社の担当者が説明を行い、それぞれについて討議した。主な討議
内容は以下の通り。

(1) 出光興産㈱ 小野研究主任 資料62-1-6①

Q) セタン指数を55に揃えて実験を行うということだが、液化油を混合しても
セタン指数55=セタン価55 が成り立つか？

A) セタン指数が高いところでは合うものと思う。

(2) 日本鉱業㈱ 小森主任研究員 資料62-1-6②

(3) 日本石油㈱ 山崎副主管研究員 資料62-1-6③

Q) ワンドアン炭及びイリノイ炭の循環溶剤に金属成分が含まれているのは何故か？

A) よくわからない。

Q) 蒸溜は一定量ずつカットしたものか？

A) 一定温度でカットしている。

5. 7 その他NEDOより以下の説明を行った。

(1) 今年度から委員の委嘱期間は2年間である。

(2) 次回の部会は63年2月頃、63年度の第1回目の部会は5月頃開催したい。

以 上

分離精製技術部会の設置の目的について

今年度から、石炭液化製品の用途及び精製技術開発の一環として推進してきた石炭液化油のアップグレーディング及び石油混合技術の開発に加え、新たに、石炭液化油中のヘテロ化合物の分離技術と用途の開発研究を行うことに伴い、既存のアップグレーディング部会を発展解消させ、新たに、これらの共通事項を総合的観点から調査、審議する分離精製技術部会を設置し、効率的な部会運営をはかるものである。

6 2 年度分離精製技術部会委員名簿

所	属	氏 名
工業技術院 公害資源研究所 所長		中村悦郎
東北大学 薬学部 教授		長 哲郎
工業技術院 化学技術研究所 工業触媒部第3課 主任研究官		三木康朗
工業技術院 北海道工業開発試験所 資源エネルギー工学部 石炭工学課 主任研究官		成田英夫
東京大学 工学部 反応化学科 教授		二木鋭雄
横浜国立大学 工学部 化学教室 助教授		原 孝夫
東北大学 工学部 化学工学科 教授		斉藤正三郎
名古屋工業大学 工学部 応用化学科 教授		山田幾穂

共通基盤研究計画スケジュール

年度	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
研究項目	1 0.1t/d 小規模 プラントによる 研究(NEDOL法) 2 1.0t/d 中規模 プラントによる 研究(NEDOL法)				NEDO L法改善 設計	建設	建設	建設	建設	建設	建設	建設	建設	建設
2.50t/d 小規模プラント(PP) による研究(NEDOL法)					基本設計・詳細設計	建設	建設	建設	建設	建設	建設	建設	建設	建設
1 カンク用機器材料 の試作開発														
(1) 反応器材料の開発														
(2) 補強材料の開発														
(3) 機器の開発														
① 遠心式サイロ の開発														
② 円筒式サイロ の開発														
2 炭種選定調査 (1) 炭種選定 (2) 炭種選定														
(1) 炭種選定														
(2) 炭種選定														
3 石炭液化試験 装置の製作、取付														
(1) 炭種選定														
(2) 炭種選定														
4 石炭液化製品 の試作開発														
(1) 炭種選定														
(2) 炭種選定														
5 環境安全技術 の開発														
(1) 排水処理技術 の開発														
(2) 環境安全技術 の開発														

昭和62年度 共通基盤技術開発実行計画

昭和62年10月9日
石炭技術開発室

研 究 課 題	内 容	委 託 等 企 業	備 考
1. プラント用機器材料の試作開発 (1) 補機材料の開発 (新材料のインプラントテスト) (2) 機器の開発 (レットダウンバルブ等の開発)	①技術調査 ……有機・無機系材料、金属系新材 料、複合材 ②予備試験 ……材料特性試験、使用性能試験 ③インプラントテスト ……PSU インプラントテスト 計画立案 ①スラリー摩耗・キャビテーション試験 ②高速水スラリー噴射試験 ③構造・製作適用試験	三井石炭液化 (株) 新日本製鉄 (株) 日本コークス (株) 三井石炭液化 (株) 東洋エンジニアリング (株) 山武ハルセル (株)	
2. 炭種選定調査 (1) 炭種調査 ①液化試験 ②資源調査 (2) 中国炭液化性能試験	(a)炭質調査 ……イリノイ炭田等 (約40炭種) 工業分析、元素分析、組織分析 (b)液化試験 ……オートクレーブ、チュービング法 (約20炭種) アラサ、インドネシア 炭田の賦存状況現地調査 中国炭の液化特性を明らかにし、炭種選定の基礎資料を得る	(財) 石炭技術研究所 電源開発 (株) 出光興産 (株) 日商岩井 (株) 三井造船 (株)	請負契約
3. 石炭液化製品の用途及び精製技術の開発 (1) 石炭液化油のアップグレードイン グおよび石油混合技術の開発	①マイケル反応装置研究 ……褐炭PP油、イリノイ炭 (PDU) ②精製油の性状評価 …… ” ” ③ベンゾフラン 研究 ……アノドン 炭 (PDU) ④実用性能試験 …… カリン・ディーゼル 台上試験	新燃料油開発技術研究組合 出光興産 (株) 日本鉱業 (株) 日本石油 (株)	

研 究 課 題	内 容	委 託 等 企 業	備 考
(2) ヘテロ化合物等の分離技術と用途 の開発	分離技術の調査・評価と分離プロセス計画の検討	新日鐵化学(株) (株)神戸製鋼所	
4. 液化プロセス評価手法の開発 (石炭液化プロセス等のデータの収集・ 処理システム等の開発)	①トータルシステムの概念構想の策定 ②一般情報検索システムの概念設計	(財) エンジニアリング振 興協会	
5. 環境保全技術の開発 (環境安全性評価試験)	①瀝青炭PDU 油の毒性試験 (経口反復投与等) ②褐炭PP油の変異原性試験	(株) 三菱化成安全科学研 究所 (財) 化学品検査協会	

昭和62年度第1回分離精製技術部会資料

「留分別アップグレーディング研究」
の結果及び進捗状況について

昭和62年10月9日

新燃料油開発技術研究組合

袖ヶ浦研究室（出光興産㈱）

目 次

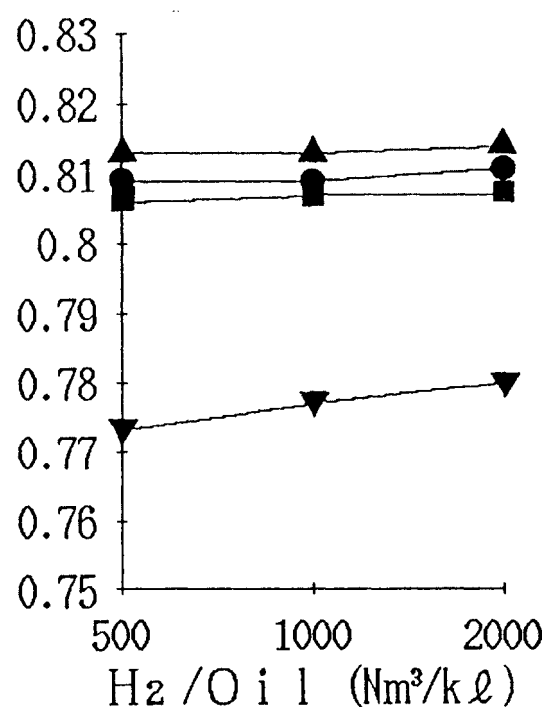
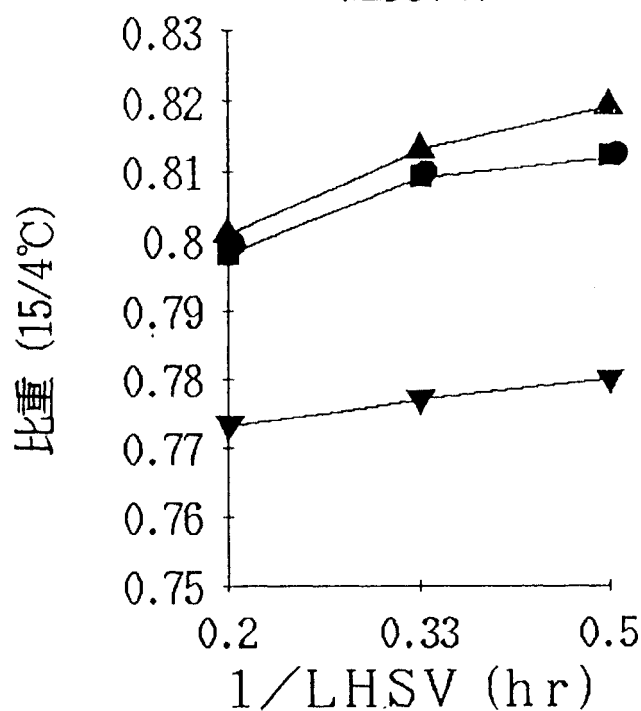
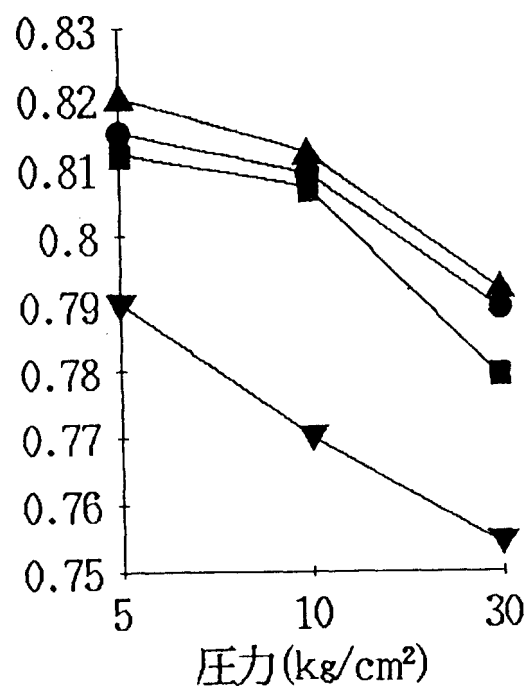
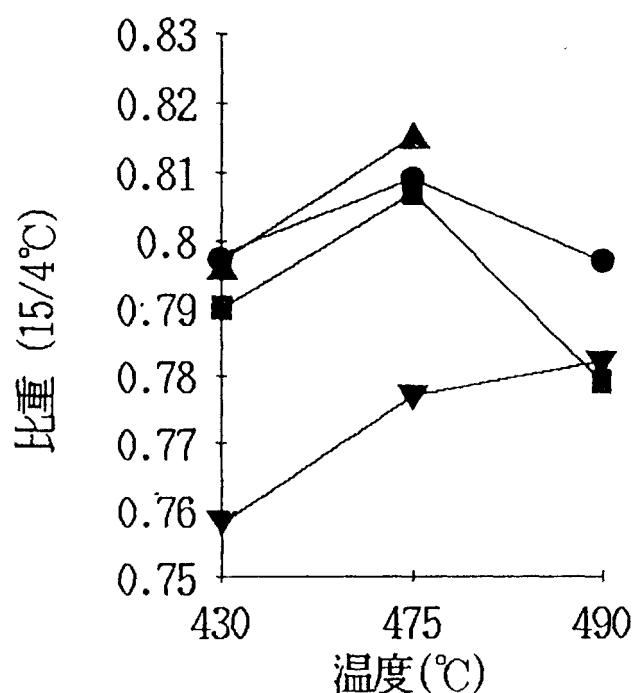
	ページ
1 進捗状況	16
2 ナフサ リフォーミング ーワンドアン炭ー	17~19
3 軽油 水素化精製 ーイリノイ炭、褐炭ー	20~23
4 重質軽油 相溶性試験	24~25
5 灯油 燃焼試験	26~33
6 まとめ	34

液化油精製実験進捗状況

62. 10. 9

想定したケース	サンプルの種類	留 分	ワンドアン		イリノイ	ヤルーン
			活性	寿命	活性	活性
新設設備で シビアーな精製	液化油100%で精製	ナフサ 水素化 リフォーミング 灯油 軽油 H V G O	済	×	未	未
			済	×	×	×
			済	済	済	済
			済	済	済	済
			済	×	未	未
マイルド精製油 を製油所で精製	液化の水添工程か らの油を使用して 混合精製	ナフサ 水素化 リフォーミング 灯油 軽油	済	済	×	×
			未	×	×	×
			済	×	×	×
			済	済	済	済
製油所直接持込	混合精製	ナフサ 水素化 リフォーミング 灯油 軽油	済	×	未	未
			済	×	×	×
			済	済	済	済
			済	済	済	済
全留分での輸送	全留分一括精製	全留分	未	×	未	未

液化油ナフサ(ワンドアン) のリホーミング



標準条件

温度: 475°C

圧力: 10 kg/cm²

LHSV: 3.0 1/hr

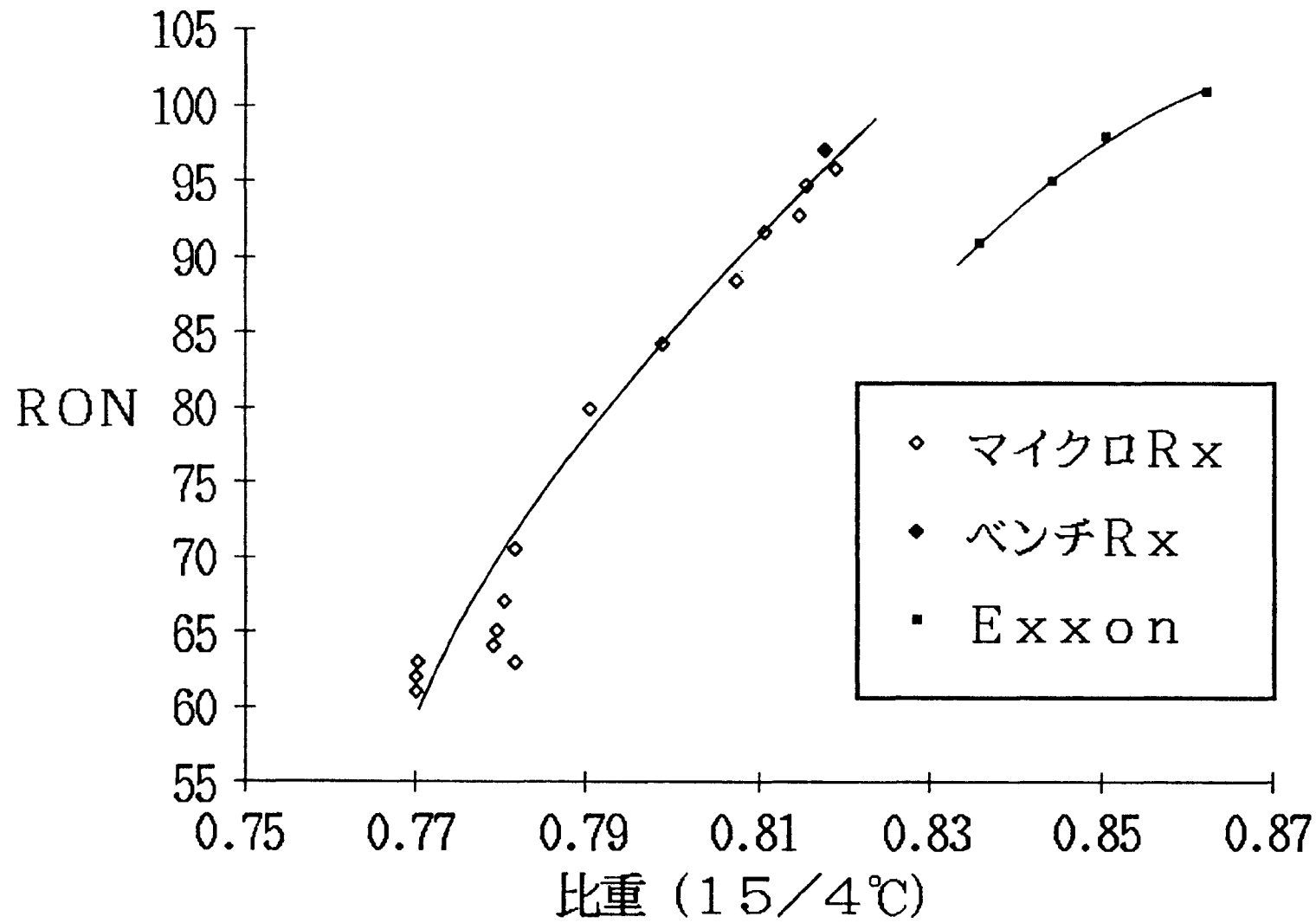
H₂ / Oil: 1000 Nm³/kl

触媒

液化油単味: ▲ A-11, ● A-12, ■ A-13

液化油混合: ▼ A-11

液化油ナフサ単味改質油のRONと比重



液化ナフサ接触改質における
組成とオクタン価

実施場所	液化ナフサ 混合割合	反 応 温 度 (℃)	圧 力 (Kg/cm ²)	組 成 (%)			RON
				パラフィン	ナフテン	アロマ	
袖ヶ浦 研究室	単味 (100%)	Rx 1 495 Rx 2 505	10	22	3	75	97
	20 (vol%)	Rx 1 495 Rx 2 500	10	31	1	68	95
EXXON ナフサ リフォーミ ング	単味	Base	Base	15	25	60	91
		Base+22	Base	17	17	66	95
		Base+46	Base	15	9	76	98
		Base+80	Base	15	6	79	101

液化粗ナフサ性状一覧表

	入 手 時 期	61 / 1	61 / 11	62 / 5
	蒸 留 時 期	61 / 3	61 / 12	62 / 6
	蒸留における得率vol%	24.0	18.4	9.8
由 来	原 料 石 炭	ワンドアン	イリノイ	ヤルーン
	粗油サンプル箇所	液化系	液化系	一次液化系
	比 重 15/4°C	0.7910	0.8085	0.8149
	実在ガム mg/100ml	74.0	—	36 / 36
	色 相 (ASTM)	—	71.5	—
	FIA S (vol%) O A	78.0 10.4 11.6	71.5 11.4 17.1	46.6 25.8 27.6
	C wt% H wt% N ppm S ppm O wt%	83.7 13.1 1800 1000 3.4	84.8 12.7 2264 3100 2.6	83.3 12.0 1700 1440 4.2
	蒸留 IBP GCD	34 67 93 100 111 112 115 118 119 121	34 69 97 103 113 114 116 117 118 119	30 58 86 97 108 123 136 144 157 166 188 203

液化粗灯油性状一覧表

	入 手 時 期	61 / 1	61 / 11	62 / 5
	蒸 留 時 期	61 / 3	61 / 12	62 / 6
	蒸留における得率vol%	45.0	42.6	26.2
由 来	原 料 石 炭	ワンドアン	イリノイ	ヤルーン
	粗油サンプル箇所	液化系	液化系	一次液化系
	比 重 15/4°C	0.9093	0.9361	0.9870
	実在ガム mg/100ml	76.0	20.0	31 / 31
	煙 点 mm	9.8	8.5	6.5
	HPLC S (wt%) 1A 2AN 2AB PP	45.0 42.9 9.4 2.7 18.6	33.1 52.7 11.3 2.9 —	10.1 34.6 55.3 <0.1
	C wt% H wt% N ppm S ppm O wt%	86.5 10.8 1750 270 2.6	85.6 10.6 3671 200 2.8	86.4 8.3 7300 1060 4.1
	蒸留 IBP GCD	122 175 187 199 200 209 222 223 225 226 227 228 230 231	111 173 184 194 203 211 222 223 225 226 227 228 230 231	129 175 181 202 220 221 222 223 224 225 226 227 228 230 231

注1. HPLC (高速液体クロマトグラフィー) による組成
 2AN: ナフタレン タイプ, 2AB: ビフェニル タイプ
 PP: 極性物質
 数値はPPを除いて100%として表示

液化粗軽油性状一覧表

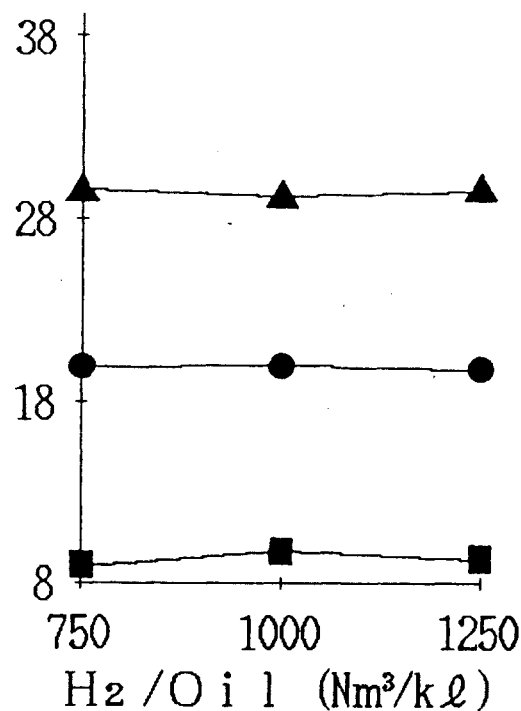
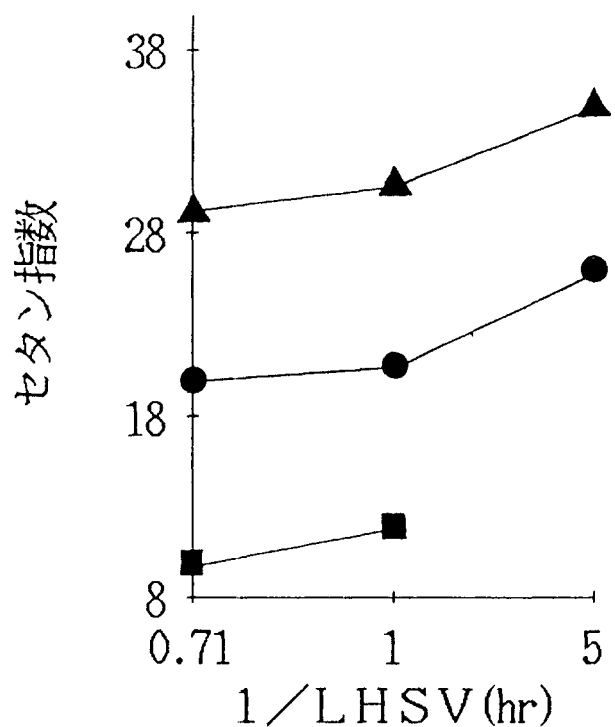
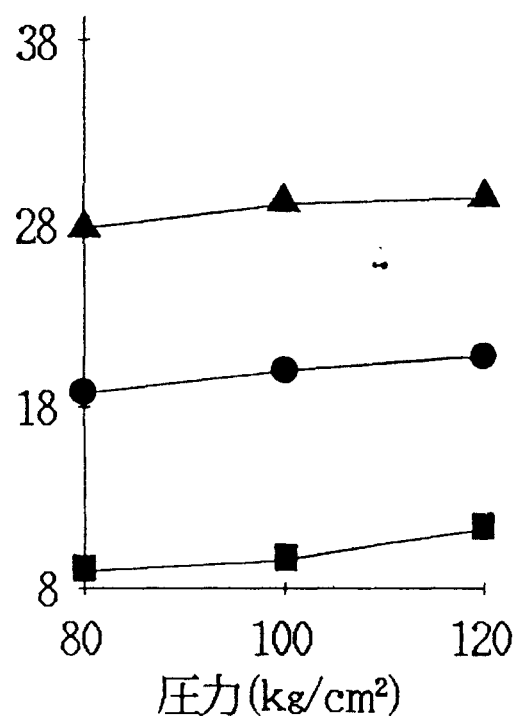
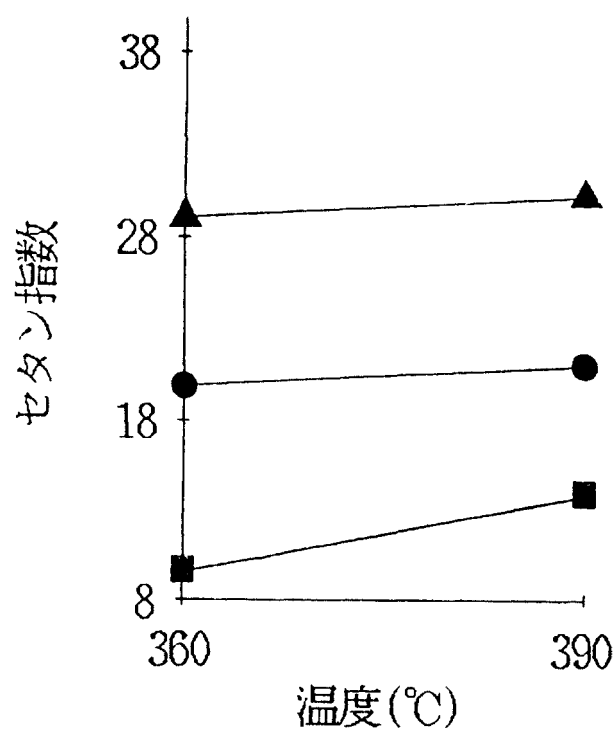
由 来	入 手 時 期	61/ 1	61/11	62/ 5
	蒸 留 時 期	61/ 3	61/12	62/ 6
	蒸留における得率vol%	24. 0	30. 4	47. 3
	原 料 石 炭	ワンドアン	イリノイ	ヤルーン
	粗油サンプル箇所	液化系	液化系	一次液化系
	比 重 15/4°C	0. 9421	0. 9872	1. 0443
	流 動 点 °C	-12. 5	<-35. 0	-15. 0
	動 粘 度(30°C) cSt	5. 307	7. 569	8. 253
	セタン指数	24. 8	12. 0	計算不能
	HPLC S (wt%) 1A 2AN 2AB 3A	37. 4 33. 1 19. 9 5. 1 4. 4	20. 0 35. 0 29. 1 8. 4 7. 5	7. 3 10. 5 4. 3 <0. 1 17. 9
	C wt% H wt% N ppm S ppm O wt%	87. 9 10. 9 1380 56 1. 2	88. 6 9. 5 3345 1000 1. 3	88. 2 7. 5 5720 2060 3. 0
	蒸留 IBP	166	167	166
	GCD	200	225	223
	100	228	244	231
	200	255	261	255
	300	277	271	277
	400	288	288	276
	500	288	299	284
	600	300	297	285
	700	308	300	271
	800	322	333	333
	900	333	333	333
	950	333	333	333
	970	333	333	333
	EP	337	380	397

注1. HPLC (高速液体クロマトグラフィー) による組成
 2AN: ナフタレン タイプ, 2AB: ビフェニル タイプ
 PP: 極性物質
 数値はPPを除いて100%として表示

液化粗重質軽油性状一覧表

由 来	入 手 時 期	61/1	61/11	62/5
	蒸 留 時 期	61/3	61/12	62/6
	蒸留における得率vol%	7. 0	8. 6	16. 6
	原 料 石 炭	ワンドアン	イリノイ	ヤルーン
	粗油サンプル箇所	液化系	液化系	一次液化系
	比 重 15/4°C	1. 0416	1. 0961	1. 0841
	流動点 °C	27. 5	12. 5	30. 0
	残留炭素 wt%	2. 08	2. 65	1. 32
	組 成 TLC-FID			
	Sat	11. 0	1. 2	5. 0
	Aro	77. 6	77. 0	75. 1
	Res	11. 1	21. 4	19. 7
	Asp	0. 3	0. 4	0. 2
	C wt% H wt% N ppm S ppm O wt% diff	89. 7 8. 5 4370 500 1. 2	88. 9 7. 0 7220 2200 3. 0	88. 4 7. 0 7550 2890 3. 2
	蒸留 IBP	176	232	225
	GCD	266	298	273
	100	299	324	293
	200	333	349	308
	300	355	362	327
	400	363	375	342
	500	377	388	355
	600	388	401	366
	700	399	418	377
	800	411	440	388
	900	433	449	411
	950	461	474	444
	970	476	509	455
	EP	517	532	526

液化油軽油単味精製油のセタン指数



標準条件

温度: 360°C

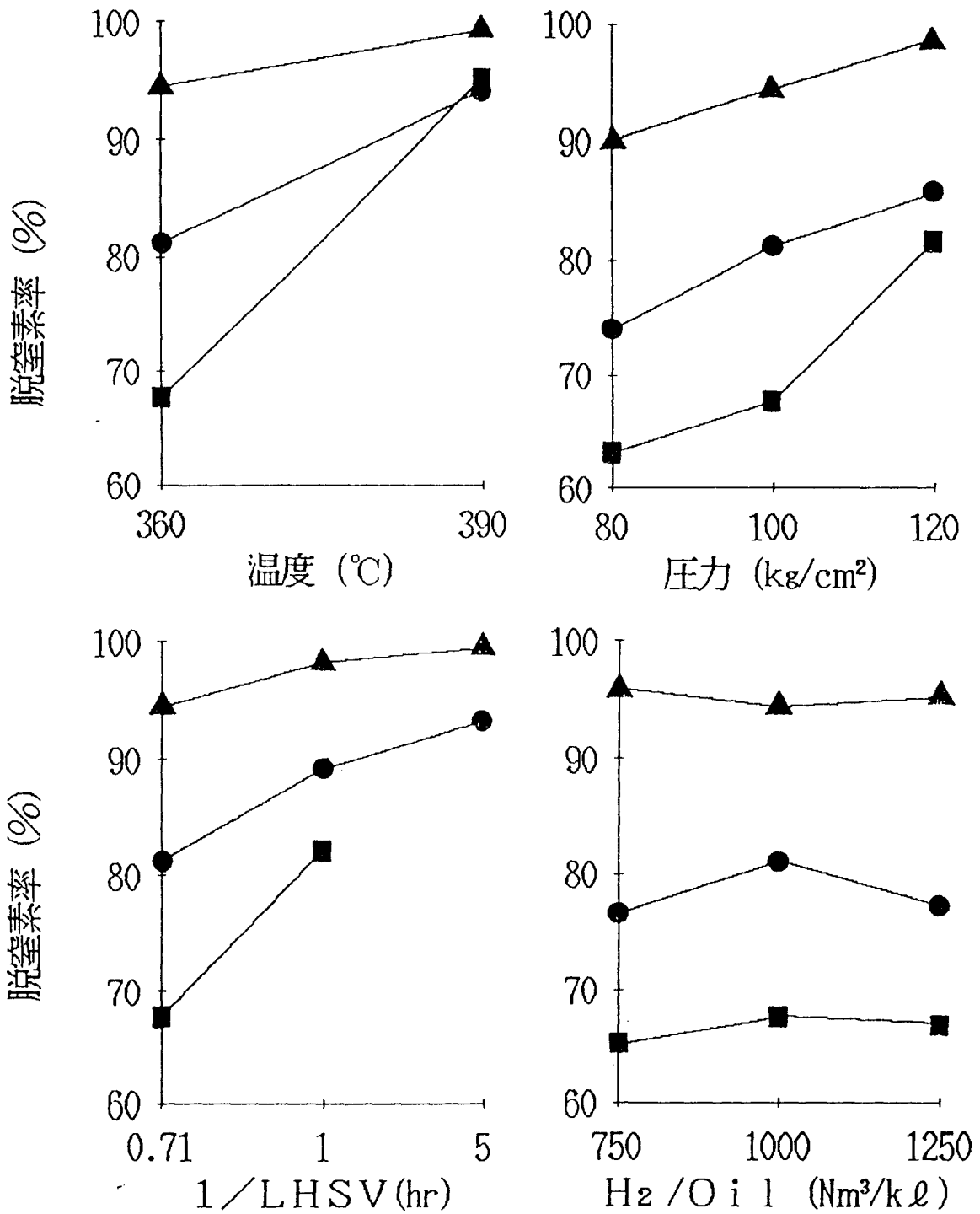
LHSV: 1.4 1/hr

圧力: 100 kg/cm²

H₂/Oil: 1000 Nm³/kℓ

▲: ワンドアン軽油 ●: イリノイ軽油 ■: 褐炭軽油

液化油軽油単味精製油の脱窒素率



標準条件

温度 : 360°C

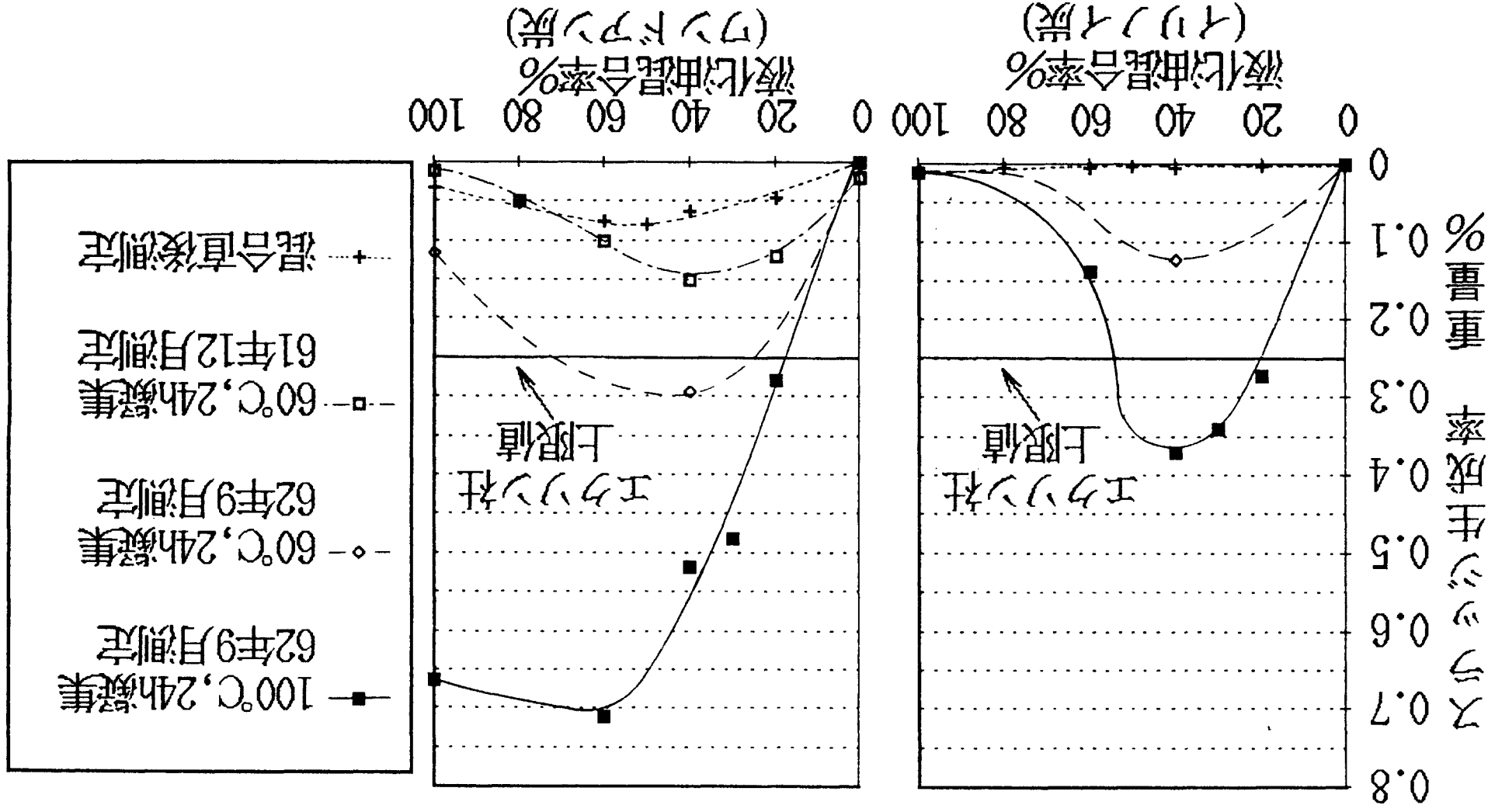
LHSV : 1.4 l/hr

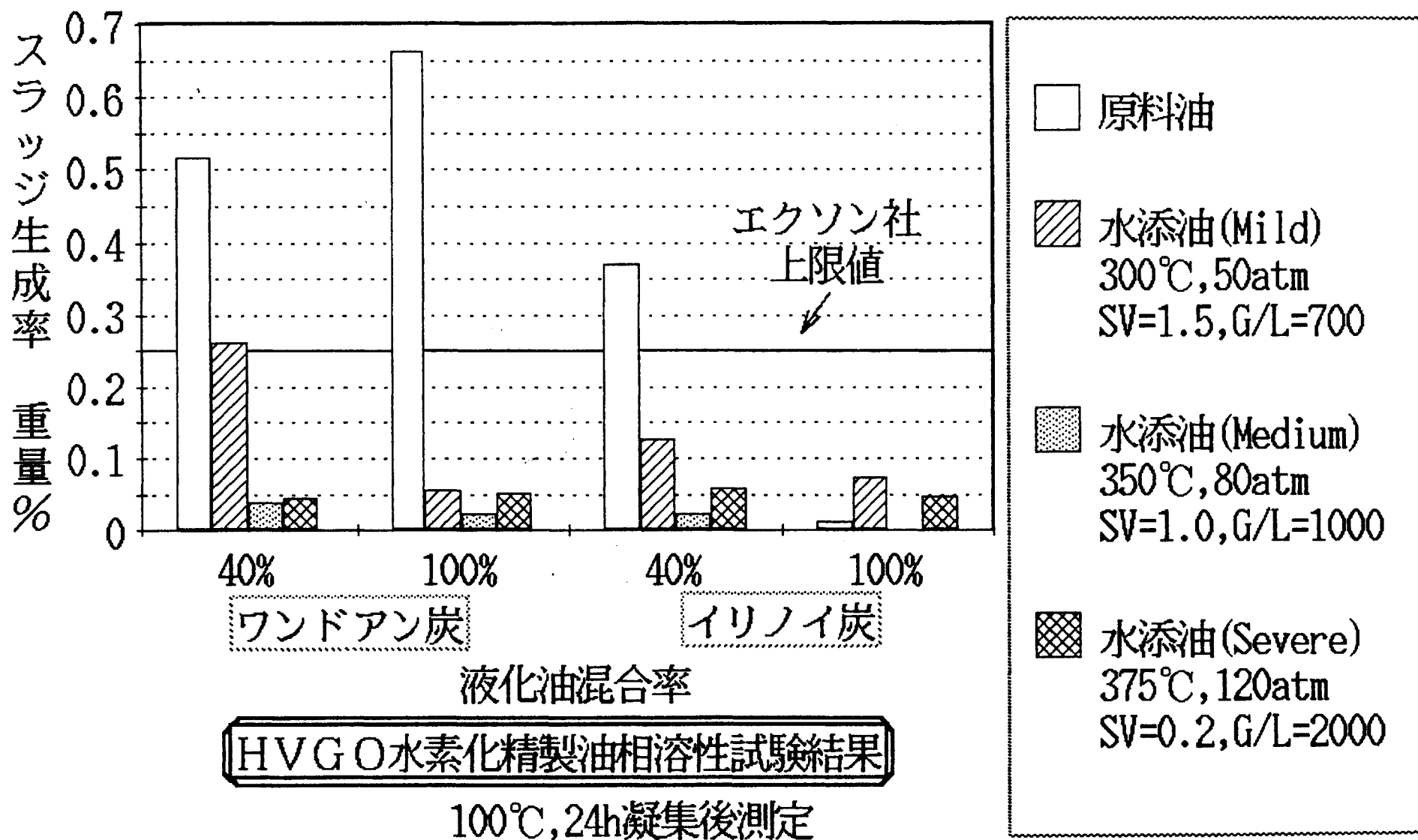
圧力 : 100 kg/cm²

H₂/Oil : 1000 Nm³/kg

▲ : ワンドアン軽油 ● : イリノイ軽油 ■ : 褐炭軽油

液化油(HVGO原料油)と石油(HGO)の相溶性試験



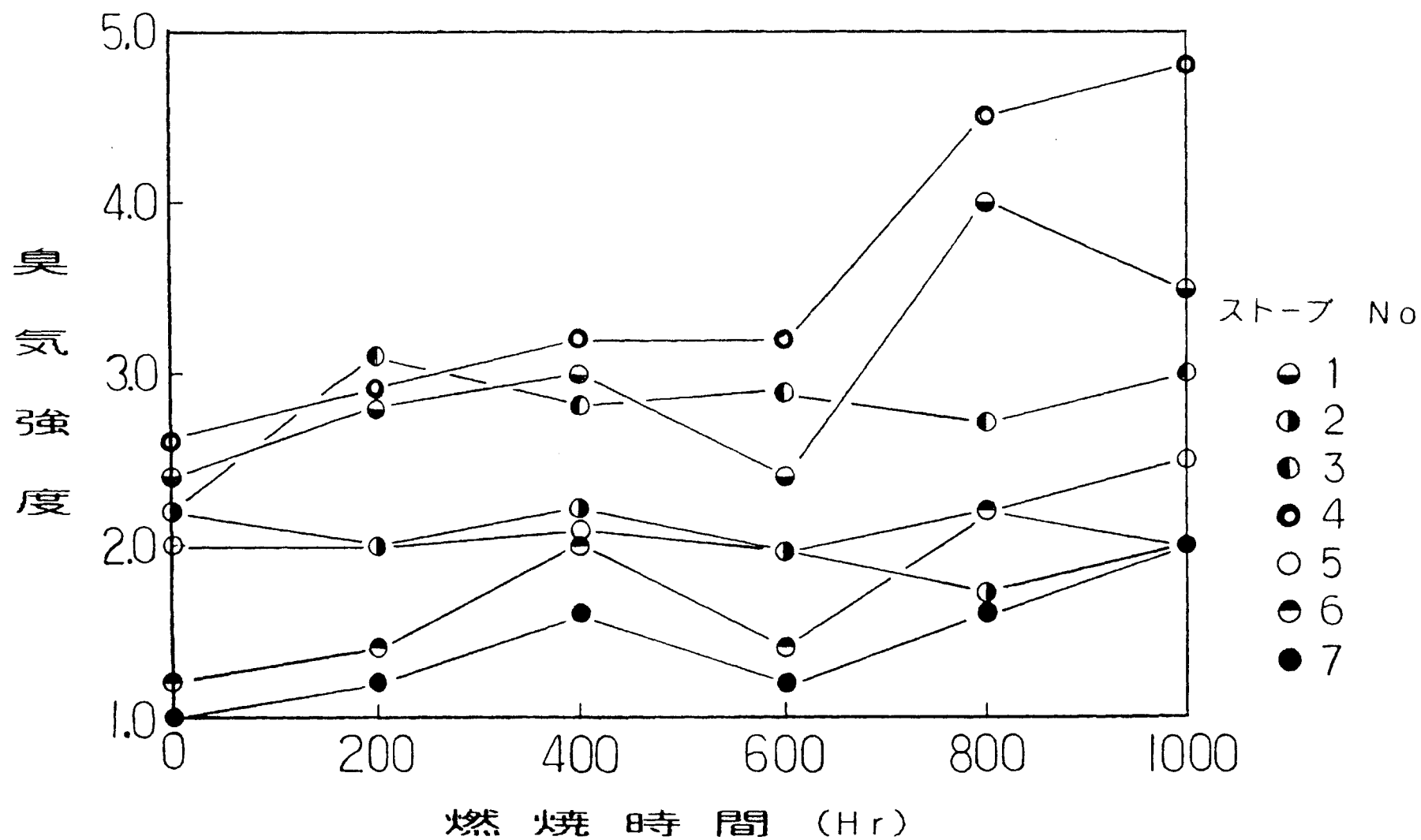


ベンチプラント反応条件

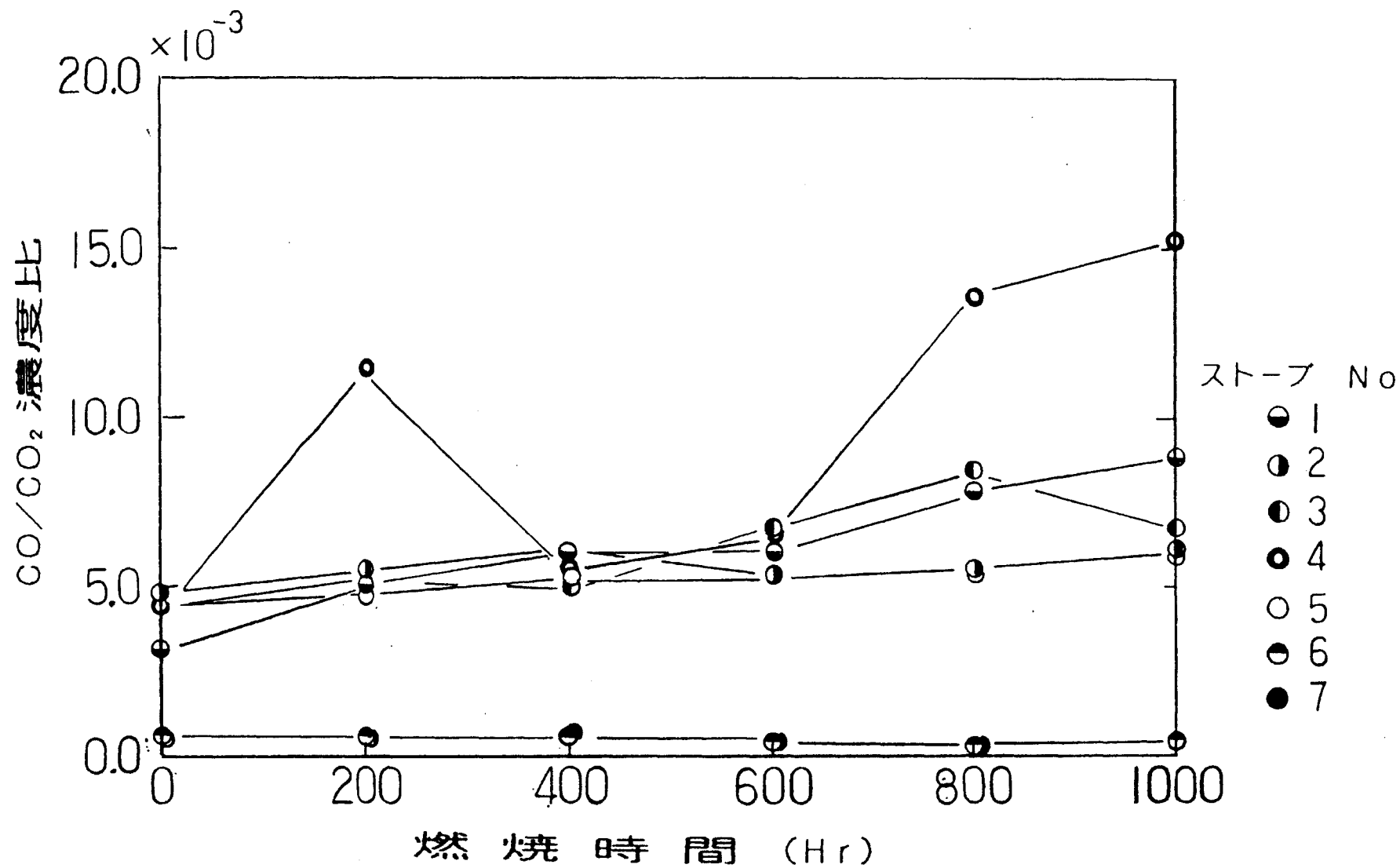
油種	混合割合 (vol%)	運転方法	温度 (°C)	圧力 (Kg/cm ² G)	LHSV (h ⁻¹)	触媒名	触媒容量 (cc)
灯油	単味	単味H/T	365	120	0.68	A-4	1500
	10	マイルドH/T	350	40	2.0	A-1	1000
ナフサ	単味	シビア-H/T	350	60	3.16	A-1	1000
	20	マイルドH/T	320	30	2.46	A-1	500
ナフサリフ オーミング	単味ナフサ		500	10	1.46	A-11	500
	混合ナフサ		500	10	2.0	A-11	864
軽油	単味	シビア-H/T	360	150	0.30	A-4	2000
	20	マイルドH/T	350	50	1.30	A-5	1200

液化灯油ストーブ燃焼試験サンプル性状

サンプル No	1	2	3	4	5	J I S 1 号 灯 油 規 格
	由 来	混 合 水 添 油	1 0 % 混 合 油	2 0 % 混 合 油	単 味 水 添 油	石 油 系 ベ ー ス
ストーブ No 芯上下式ストーブ 石油ファンヒーター	1 6	2	3	4	5 7	
比 重 15/4°C	0. 8 0 7 1	0. 7 9 6 2	0. 8 0 3 7	0. 8 5 1 0	0. 7 8 9 8	
引火点 °C	6 2. 0	4 4. 0	4 5. 5	4 7. 0	4 6	4 0 以上
反 応	中 性			中 性		中 性
煙 点	2 3. 0	2 4. 5	2 5. 0	2 3. 0	2 5. 0	2 3 以上
実在ガム mg/100ml	< 1			< 1		
銅板腐食 (50°C 3h)	1			1		1 以下
色 相 (セイボルト)	+ 3 0			+ 3 0		+ 2 5 以上
組成 飽 和 分 (wt%) 1 環芳香族	7 2. 7 2 5. 9	7 5. 8 2 2. 6	7 9. 8 1 9. 4	9 3. 5 6. 2	7 4. 2 2 4. 7	
2 環芳香族 (2AN)	0. 9	1. 3	0. 8	0. 3	1. 1	
2 環芳香族 (2AB)	0. 5	0. 3	< 0. 1	< 0. 1	< 0. 1	
3 環芳香族	< 0. 1	< 0. 1	< 0. 1	< 0. 1	< 0. 1	
分 N ppm	< 1	< 1	< 1	1	< 1	
S ppm	2	4 3	3 9	3	8 0	1 5 0 以下
析 蒸留 I B P / 5	1 7 5 / 1 9 0	1 5 0 / 1 6 5	1 5 0 / 1 6 8	1 7 2 / 1 9 2	1 5 8 / 1 7 0	
エングレー 1 0 / 2 0	1 9 4 / 2 0 1	1 7 0 / 1 7 9	1 7 3 / 1 8 1	1 9 8 / 2 0 4	1 7 4 / 1 8 0	
3 0 / 4 0	2 0 7 / 2 1 2	1 8 6 / 1 9 3	1 8 9 / 1 9 6	2 1 1 / 2 1 7	1 8 6 / 1 9 2	
結 5 0 / 6 0	2 1 9 / 2 2 6	2 0 0 / 2 0 8	2 0 4 / 2 1 2	2 2 2 / 2 2 8	2 0 0 / 2 0 8	
7 0 / 8 0	2 3 4 / 2 4 2	2 1 7 / 2 2 8	2 2 1 / 2 3 1	2 3 6 / 2 4 4	2 1 6 / 2 2 6	9 5 % 留 出 温 度
9 0 / 9 5	2 5 3 / 2 6 2	2 4 0 / 2 4 8	2 4 3 / 2 5 2	2 5 4 / 2 6 3	2 3 9 / 2 4 9	2 7 0 以下
果 9 7 / E P	2 6 6 / 2 7 2	2 5 4 / 2 6 0	2 5 8 / 2 6 2	2 6 8 / 2 7 7	2 5 6 / 2 6 3	

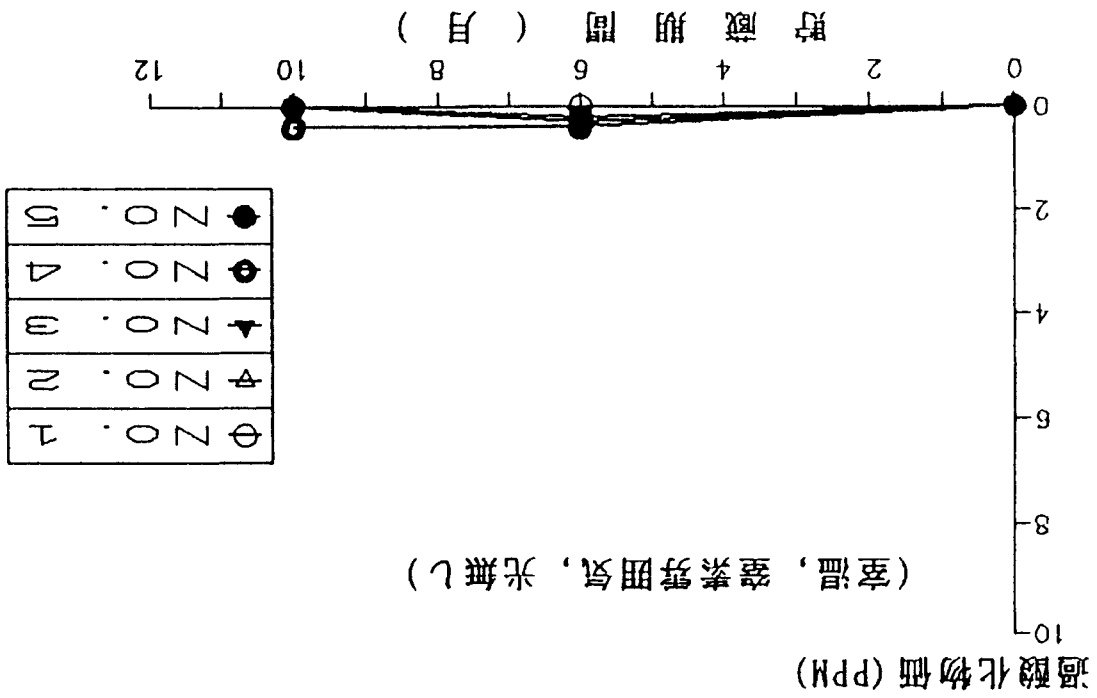
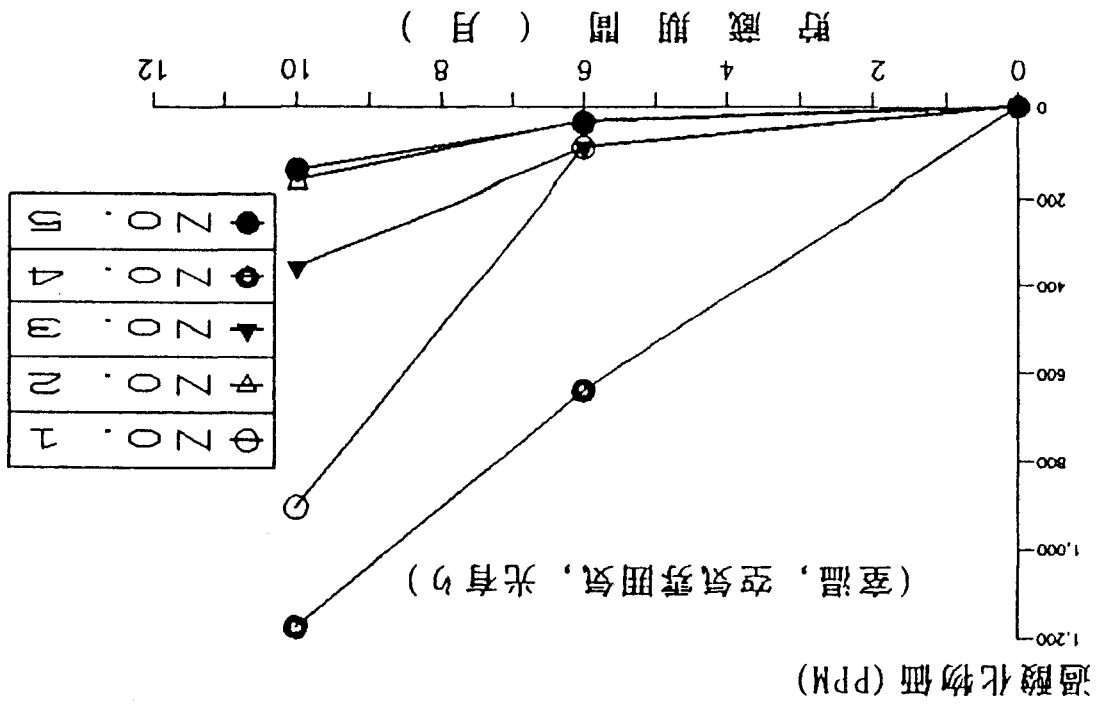


ストーブ着火時の臭気強度



ストーブ着火時のCO/CO₂濃度比

図. 精製灯油の貯蔵安定性



まとめ

1. ナフサ留分（ワンプドアン）のリホーミング
○RONは市販の改質触媒にて、液化油単味で
97、混合で95に達した。
2. 軽油留分（ワンプドアン、イリノイ、褐炭）の
水素化精製
○セタン指数は、ワンプドアン、イリノイ、褐炭
の順の成績であった。
○脱窒素率も同様の活性序列であるが、反応条
件を苛酷にすればその差は縮まる。
3. H V G O（ワンプドアン、イリノイ）相溶性試験
○粗油では両者共に、未処理で相溶性に問題は
ないが、加熱処理すると相溶性は悪化する。
○しかし、水素化精製処理をすると相溶性は大
幅に改善される。
4. 灯油（ワンプドアン）の燃焼試験
○混合精製油では問題なかった。
○単味精製油では芯へのタールの付着が著しく
燃焼不良を起した。

昭和 6 2 年度第 1 回分離精製技術部会資料

6 1 年度
石炭液化油のアップグレーディング試験結果
について

－中間留分（灯油、軽油）のアップグレーディング 研究－

昭和 6 2 年 1 0 月 9 日

新燃料油開発技術研究組合

戸田研究室 （日本鉱業）

研究開発計画図

小項目及び細分	58	59	60	61	62	研究の目標
1. 中間留分の一括 777グレードイング技術 (1) 777グレードイング技術		装置設計建設 運転開始 触媒の選択	水素化精製条件の検討 触媒の寿命テスト (液化油単味)	混合油の水素化精製 触媒の寿命テスト (液化油/石油)	777度液化油の水素化精製 水素化精製	
2. 石油との混合処理に 関する検討			粗油の相溶性 精製油の相溶性 石油製品との 混合油の 製品評価	混合比と品質特性 燃料油としての 評価試験	777の評價 性能向上の検討	
3. ま と め					最適シフトの検討 (出光、日石と共同)	

水素化精製の方法

液化油	—	直留軽油	水素化精製	蒸留	灯油留分
(灯/軽;60/40vol.)					軽油留分

水素化精製条件

- (1) 反応圧力 ; 40,80,120 kg/cm²G
- (2) 反応温度 ; 340,360,380,400°C
- (3) LHSV ; 0.25~ 6.0 hr⁻¹
- (4) H₂/Oil ; 1,000 Nl/l

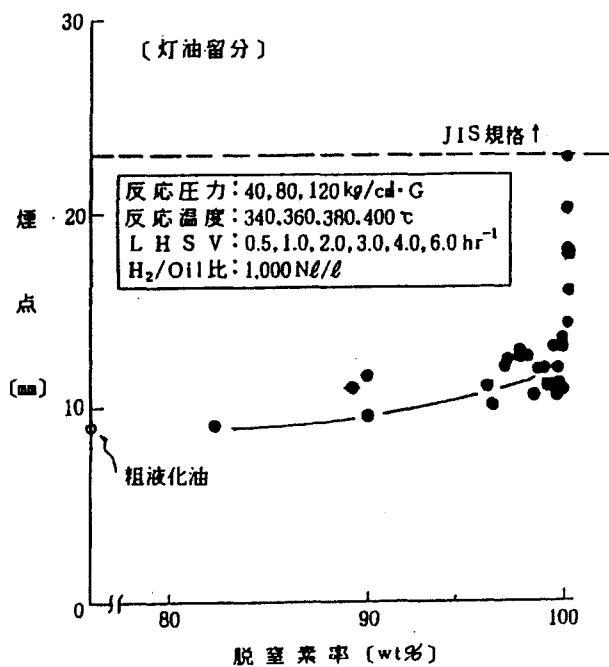


図 脱窒素率と煙点との関係について

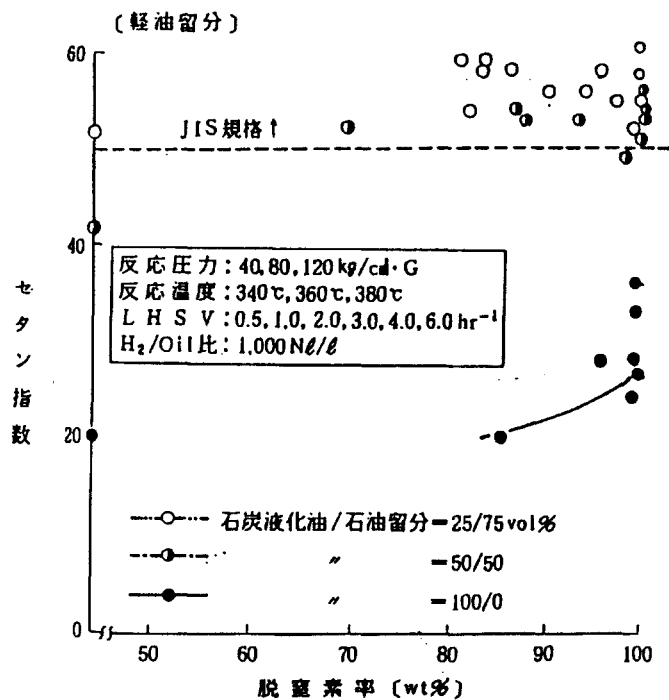


図 軽油留分の脱窒素率とセタン指数の関係

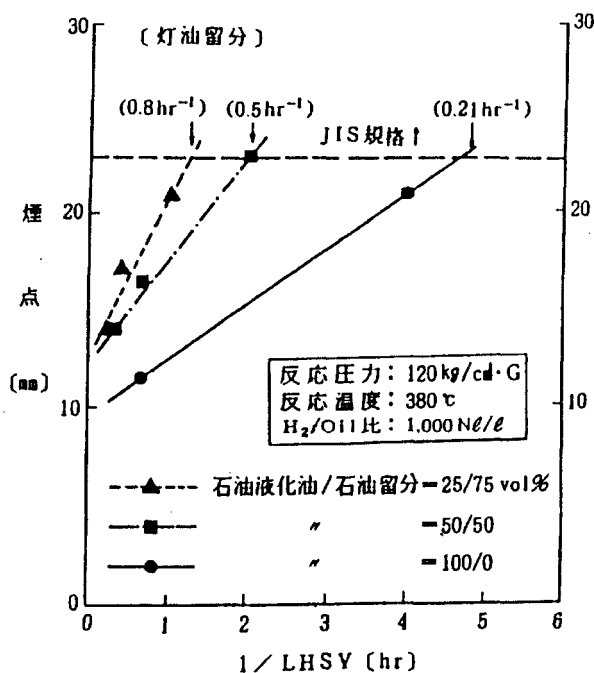


図 灯油留分の接触時間に対する煙点の変化

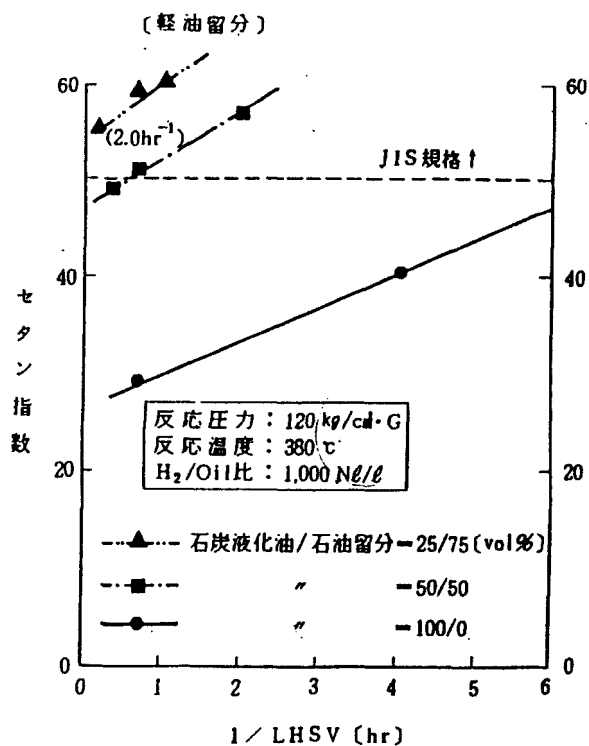


図 軽油留分の接触時間に対するセタン指数の変化

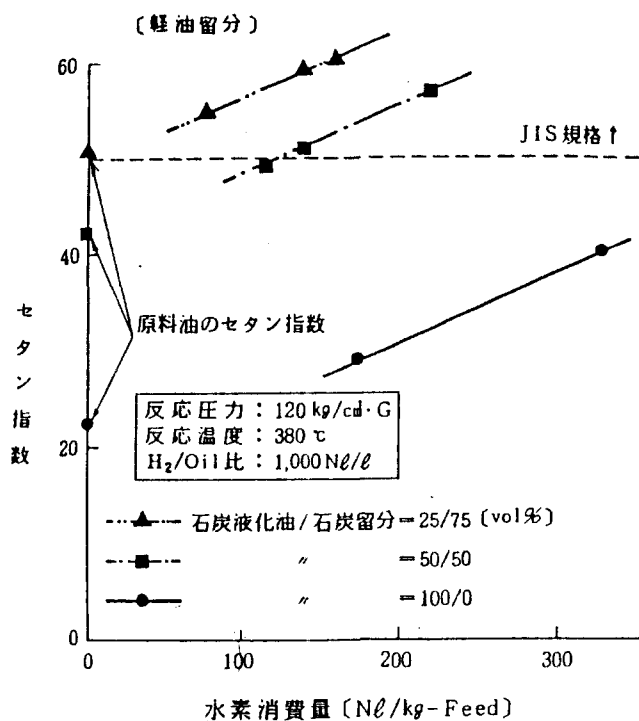


図 軽油留分の水素消費量に対するセタン指数の変化

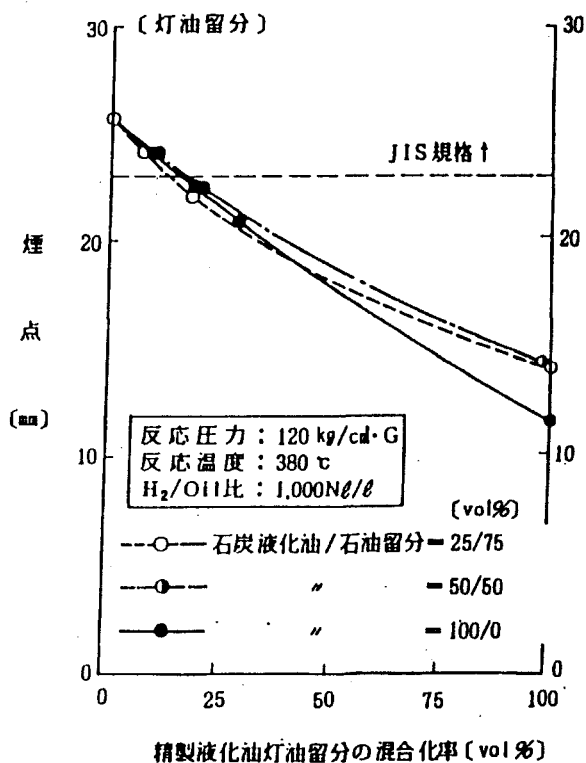


図 精製液化油灯油留分と石油製品灯油の混合油の煙点

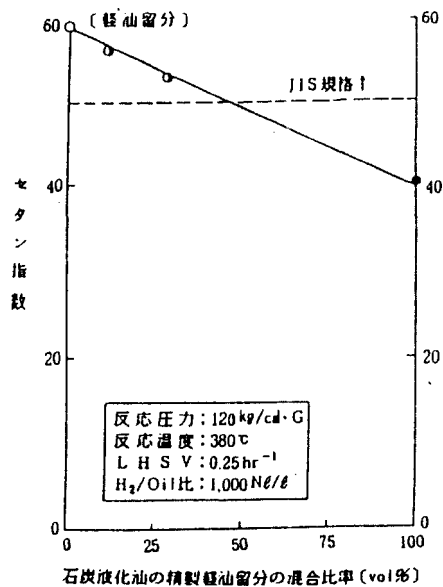
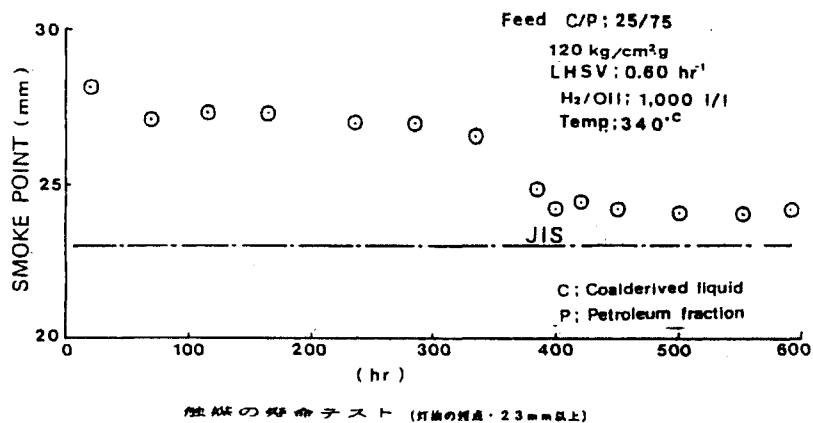


図 液化精製軽油留分と石油軽油の混合油のセタン指数



熱安定性試験

1 サンプル

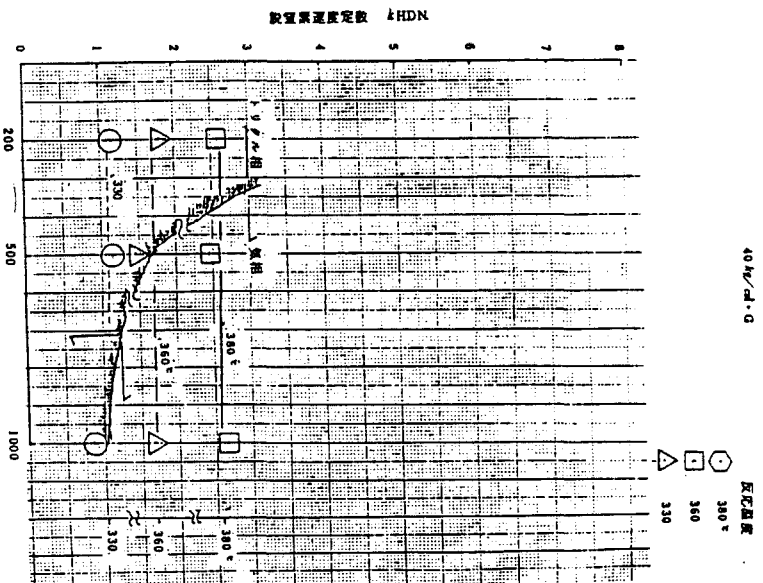
- | | | |
|-----|------------|-------------|
| (1) | 液化油軽油 (粗油) | (N 2200ppm) |
| (2) | " (精製油) | (N 0.5ppm) |
| (3) | 石油直留軽油 | (N 150ppm) |
| (4) | " 精製軽油 | (N 50ppm) |

2 熱安定テスト (300°Cスラッジ量測定)

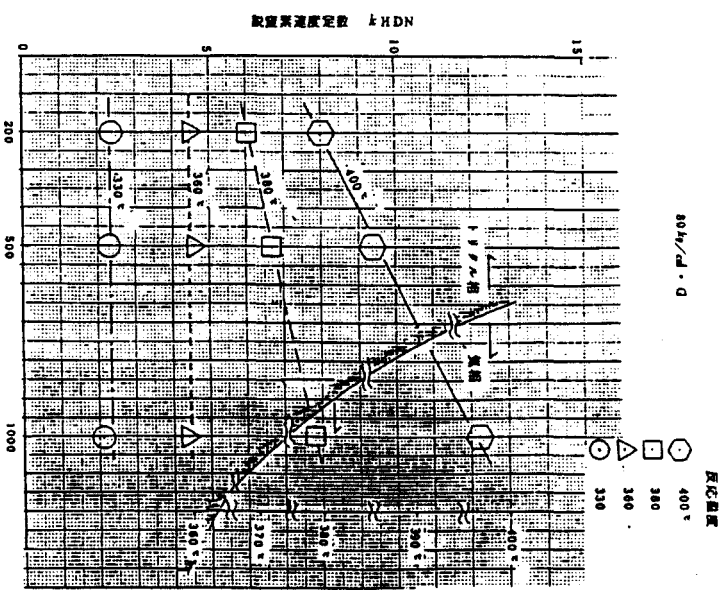
3 熱安定テスト前後のサンプルについてESRにて スピン数を測定

表 軽油留分の熱安定テストおよびE S R測定結果

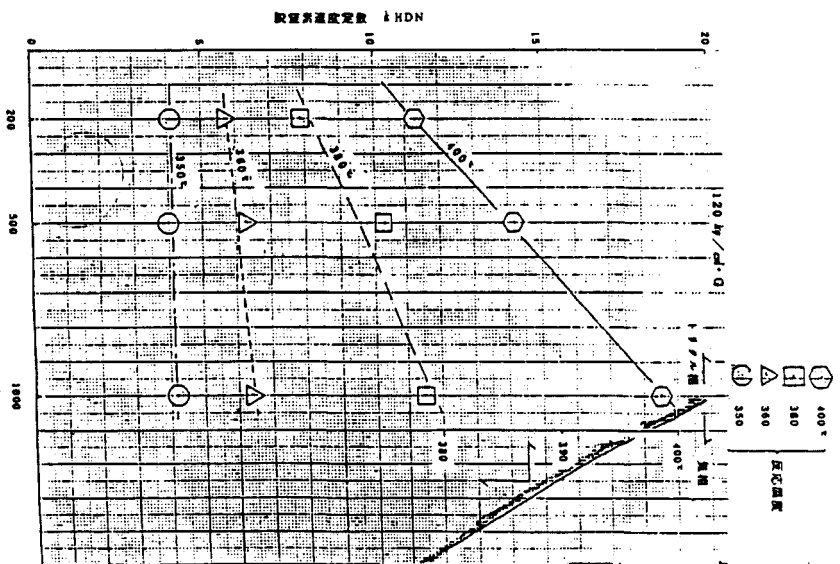
項 目	熱安定テスト (スラッジ mg/100 ml)	E S R 測定 (スピン数)	
		熱安定 (前)	熱安定 (後)
液化油 軽油 (粗 油)	10.1	43.0×10^{14}	29.0×10^{14}
(精製油)	0.55	4.9×10^{14}	1.5×10^{14}
石 油 直 留 軽 油	1.23	0.21×10^{14}	0.51×10^{14}
精製 軽 油	0.017	0.041×10^{14}	0.54×10^{14}



図一 水質/オイル比と設置系速度定数



図一 水質/オイル比と設置系速度定数



図一 水質/オイル比と設置系速度定数

昭和62年度第1回
分離精製技術部会
資料

「中重質油のアップグレーディング法の研究」の
昭和61年度研究成果

昭和62年10月9日

新燃料油開発技術研究組合

横浜研究室

(日本石油株式会社)

中重質油のアップグレーディング法の研究

中重質油とは沸点範囲が約 200 ～ 500℃の留分の液化油のことであり、軽油留分と重質軽油留分を混合するかあるいは液化装置から循環溶剤を抜き出すことで得られる。中重質油のアップグレーディングには既設の石油精製設備を用いて水素化精製した後分留して軽油および重油を製造する方法、水素化分解してガソリンを製造する方法などがある。**6**年度は以下の項目を実施した。

- (1) ワンドアン炭中重質油を用いて市販の 8 種類の触媒を評価して、中重質油の一括水素化精製に適した触媒を選定した。
- (2) ワンドアン炭中重質油を用いて選定した触媒 (Ni-Mo / アルミナ系) の性能を評価した。
- (3) 原料油および精製油について性状および構造を把握した。
- (4) 水素化分解実験の原料油の製造を開始した。

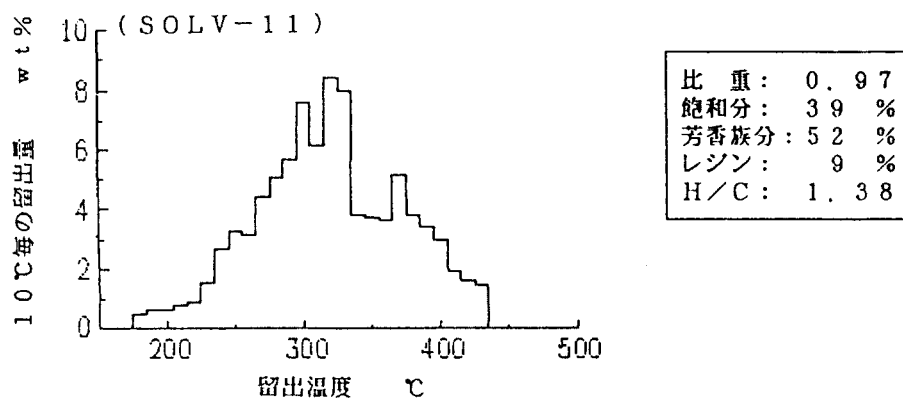


図 留油量分布 (ワンドアン炭液化油)

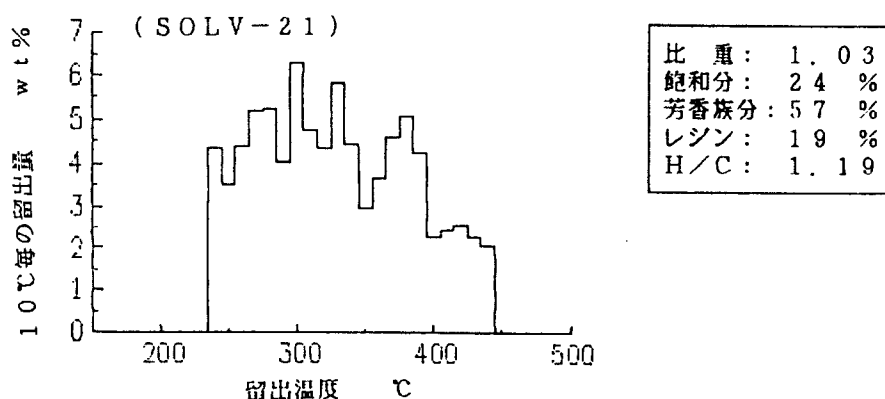


図 留油量分布 (イリノイ炭液化油)

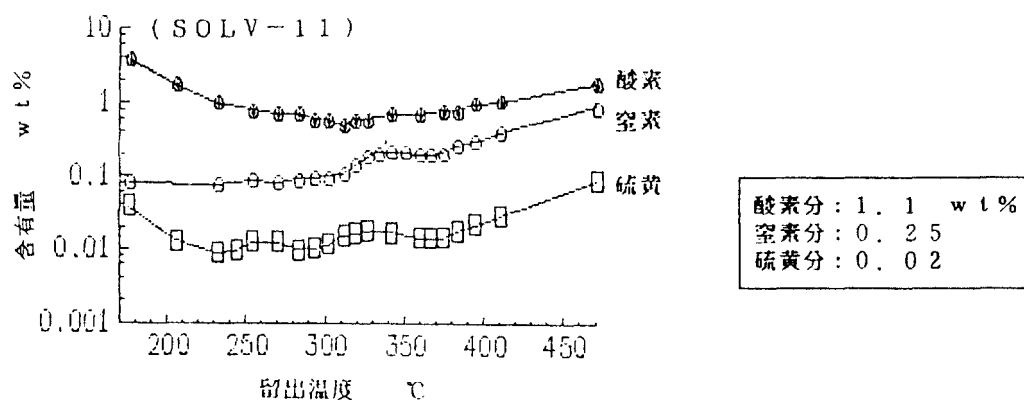


図 酸素、窒素、硫黄の分布 (ワンドアン炭液化油)

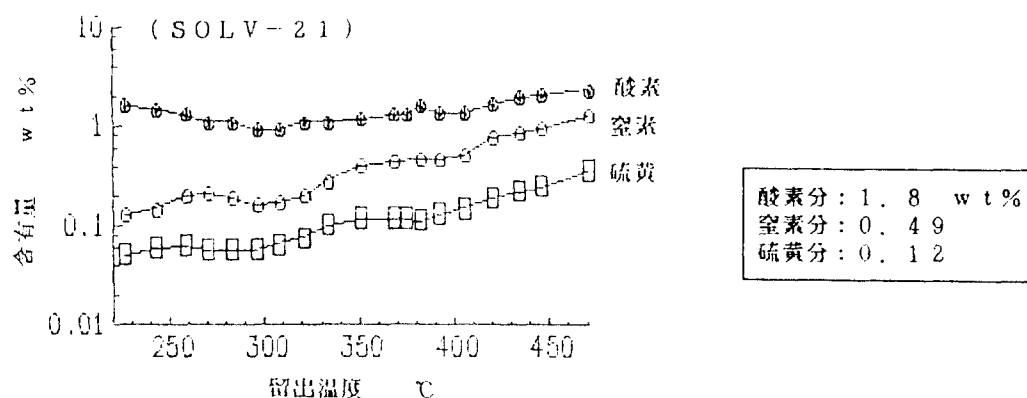


図 酸素、窒素、硫黄の分布 (イリノイ炭液化油)

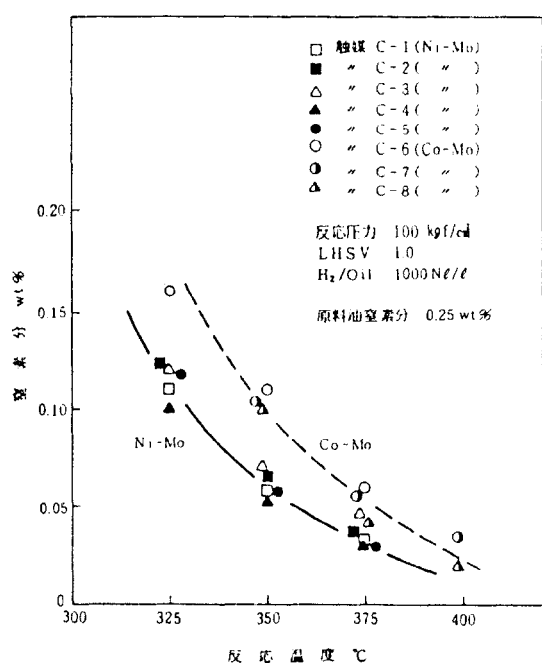


図 反応温度と精製油の窒素分の関係

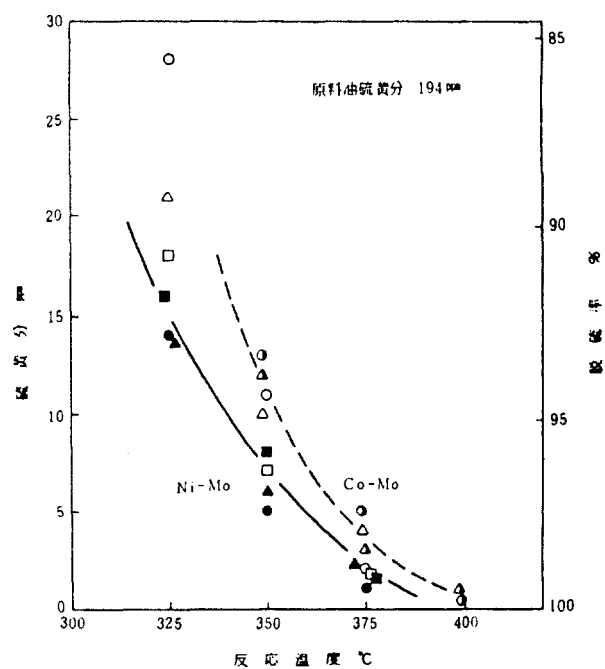


図 反応温度と精製油の硫黄分の関係

図 中重質油の留出量分布

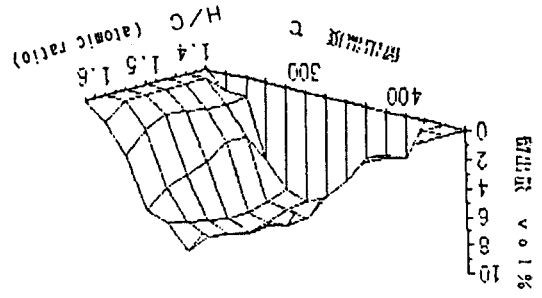


図 重質軽油の留出量分布

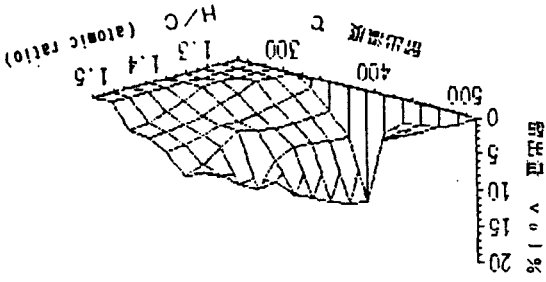


図 H/C と比重の関係

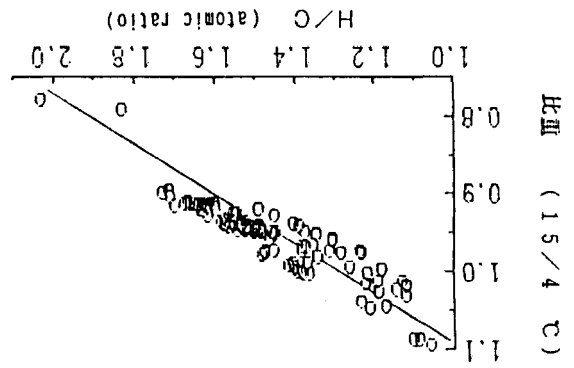


図 H/C と水素消費量の関係

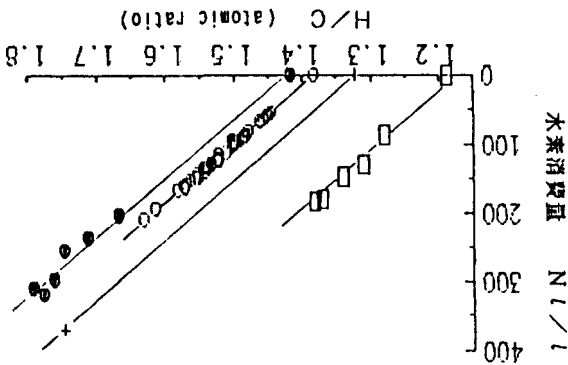


図 H/C と芳香族分率の関係

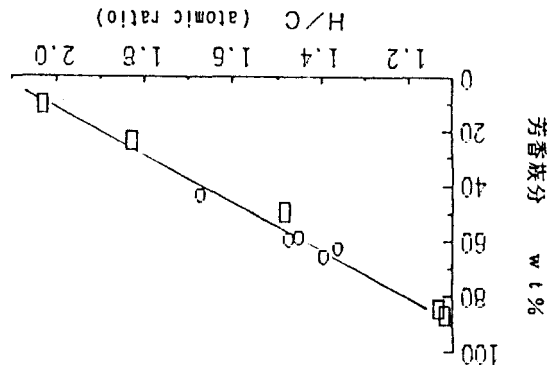


図 H/C と芳香族炭素分率の関係

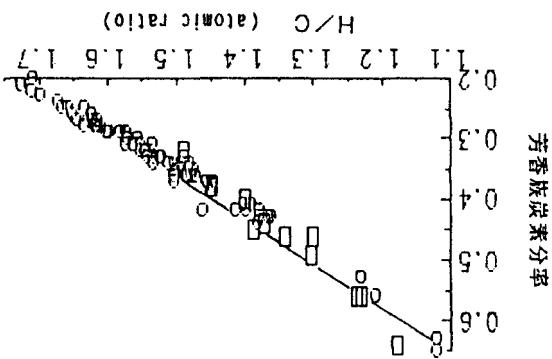


図 中重質油の水素化精製

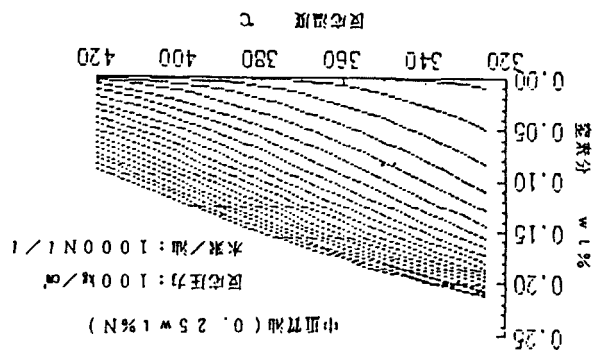
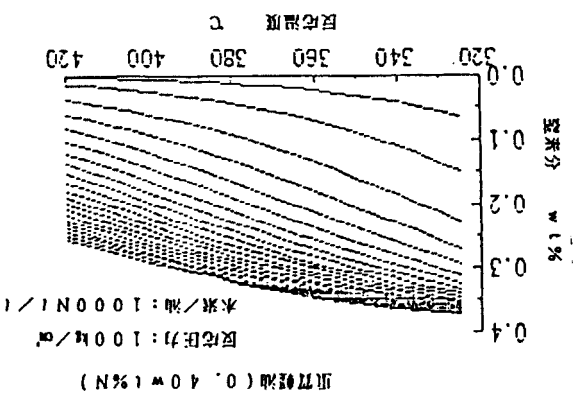


図 重質軽油の水素化精製



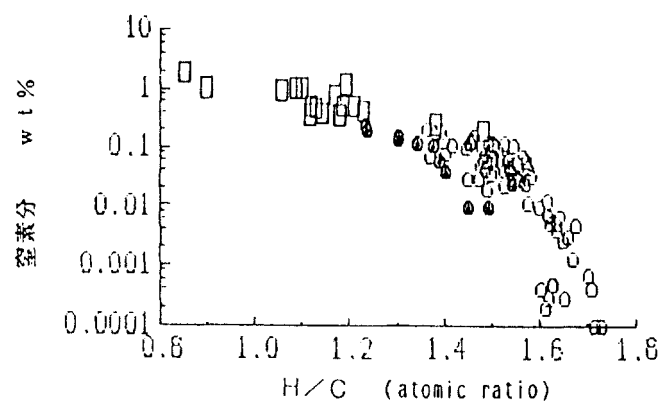


図 H/Cと窒素分の関係

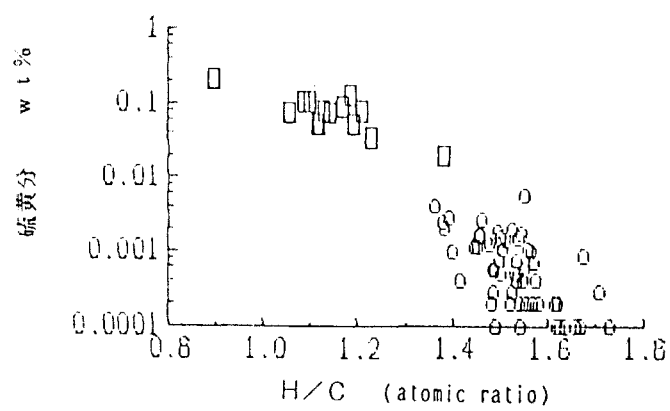


図 H/Cと硫黄分の関係

昭和62年度第1回分離精製技術部会

石炭液化油中のヘテロ化合物の分離技術と用途の開発

昭和62年度研究開発計画の概要

昭和62年10月9日

新日鐵化学株式会社

株式会社神戸製鋼所

石炭液化油中のヘテロ化合物の分離技術と用途の開発

研究開発計画の概要

1. はじめに

石炭液化プロセスによって得られる液化油には、石炭組成及びその構造が大きく反映するため、石油と比較して一般に酸素、窒素、硫黄等のヘテロ化合物並びに芳香族化合物を多量に含有している。これら液化油を石油代替の輸送用燃料として利用するためには、液化油のナフサ留分の接触水素化反応が必要となるが、この水素化精製の際にヘテロ化合物はそれぞれ水、アンモニア、硫化水素として除去されるために、必然的に高価な水素の消費量が増大することになる上、化学原料として利用可能なヘテロ化合物を失ううえ、精製液化油の収率減となる。

液化油中のヘテロ化合物は化学原料として有用なものが多く、また合成によっては得難い物質も多く存在すると予想されている。例えば、既に新エネルギー総合開発機構から、燃料協会に対して委託された「石炭液化油の原料化の可能性及びその技術開発に関する調査」（昭和59年度から昭和61年度まで、以下「調査」と呼ぶ）には、液化油の組成分析、分離技術の可能性などについて詳細な報告がなされており、ヘテロ化合物にも異性体が多く存在することが指摘されている。

本研究では、先の調査結果を踏まえつつ、これらヘテロ化合物を接触水素化反応の前にあらかじめ分離することによって、水素消費量の低減を図り、さらに分離したヘテロ化合物の有効利用を図ることにより、石炭液化プロセスの経済性向上の可能性を検討するために、より具体的には、ヘテロ化合物分離技術の可能性を探ることを目的とする。

2. 「石炭液化油の原料化の可能性及びその技術開発に関する調査」の概要

本研究の開始に先立ち、先に実施された「調査」結果を検討しておくことが重要である。本「調査」では、液化油の組成について幅広く調査した上、タール工業において実施されているヘテロ化合物の分離技術を中心に調査を行った。その結果、液化油にはフェノール類が十数%も含まれているため従来のアルカリ抽出技術での対応は難しいという観点から、より近代的かつスマートな分離技術の可能性を探ることが必要であると結論されている。以下にその概要を記す。

1) 液化油の組成分析

液化油として、H-Coal、EDS、SRC-I及びII、新IG、住友金属、褐炭液化等を取り上げ、原料炭、液化条件と生成油の各留分について、特にヘテロ化合物に注目して、成分、含有量等を調べた。

酸素化合物はフェノール類及びそのアルキル誘導体が主成分であるが、その置換位置まではっきりと同定されているとはいえず、高度な分離を行うためには、異性体の存在比などの分析も必要になると考えられる。例えば、冷却晶析法、圧力晶析法によらず、晶析法を分離技術として用いる場合、混合物の共晶組成は分離の可否について重要な要素となるので、原料組成の相対比率の調整が必要となるからである。このような異性体の同定には、例えばGC-MSなどの分析法だけでは難しい場合が多いが、ガスクロとFTIRを組み合わせることによってその区別が可能になる場合があるように、二種以上の異なる分析法の組合せが今後とも必要である。

2) 分離分析法

液化油を分析するにあたり、分離方法としては液体クロマト、ガスクロマト、高速液体クロマトによる分離例を、分析方法には、質量分析(MS)、赤外吸収スペクトル(FTIR)、核磁気共鳴スペクトル(NMR)などの機器分析による構造決定例を中心に調査した。

異性体の決定にはまだ手数を要し、これらの知見に対するニーズがどの位かを見極めた上でより迅速でルーチンに使える分析法の確立が必要である。

3) 工業的分離方法

コールター工業におけるヘテロ化合物の工業的分離例を中心に調査した。主に蒸留、抽出、晶析などの操作が行われており、この

他にも誘導体や、アダクトを作って分離したり、吸着分離も例は少ないが実施されている。

これらの分離方法は単独で行われることはなく、分離目的物質と、原料性状との関係で適切なものが選ばれ、組み合わせられている。しかしながら、高純度の分離が十分なされているとはいえない。

4) ヘテロ化合物の利用可能性

石炭液化油中に含まれる窒素、酸素化合物のうち、特に多いのはフェノールであり、その利用が最も重要であるという観点から、フェノール及びそのアルキル誘導体の利用を詳しく調査した。その他の含酸素化合物として、ナフトール、ジベンゾフラン、含窒素化合物としてピリジン、ピコリン、キノリン、カルバゾール、アクリジン、インドールなどの利用について調べた。

フェノール類については、その含有量が多いことから、現在のフェノール市場へのインパクトが大きいと考えられ、これらと競合しない新しい利用分野の開拓が必要である。

5) 分離技術の課題

タール系フェノールの需要が伸び悩んだのは、タールから分離されたフェノールの純度が低く合成フェノールが優位にあるためである。また、液化油にはフェノール等の含有量が多いことから、液化油中のヘテロ化合物の分離技術が供えるべき条件として、高選択性、大容量、省エネルギーの三点を提案している。この観点から新しい分離技術として可能性のあるものとして、蒸留冷凍法、超臨界ガス抽出法、圧力晶析法、メタノール-水抽出法、液体膜による分離法などがある。

3. 本研究の課題

本研究は石炭液化油中のヘテロ化合物の分離精製技術の開発と用途の開発を目的として、新日鐵化学及び神戸製鋼所が各々が有する分離技術に関するポテンシャルを活用しつつ、新しい分離プロセスの開発を行うものである。実施期間は、昭和62年度から、昭和69年度迄である。

「調査」に述べられているように、液化油のような多成分系から特定の物質を分離するためには、単一の分離技術のみで目的を達成することは困難である。またアップグレーディングにおける水素消費量の低減を図るためにも、先ず、ヘテロ化合物を効率よく分離する「群分離」技術と、それらを純度良く精製する「高度分離」技術の組合せが必須であると考えられる。これを概念図として、図1に示す。

以上の観点から、本研究において検討すべき課題として、次のことを考えている。

- (1) 石炭液化油中のヘテロ化合物の分離に対する下記の分離技術の具体的な適用の可能性と問題点を調査する。
 - 蒸留冷凍技術
 - 抽出技術（熱水、酸、アルカリ抽出）
 - 超臨界ガス抽出
 - 圧力晶析技術
 - 冷却晶析技術
 - 吸着技術
 - 液体膜分離技術
- (2) 調査結果に基づき、手持ち装置を用いて、液化油留分（ナフサ留分、中間留分）中のヘテロ化合物分離に対する各種分離技術の適用性を実験的に確認する。
- (3) 上記（2）の結果に基づいて、最適分離プロセスのベンチスケール試験装置を製作し、詳細なプロセス性能を確認し、エンジニアリングデータを採取する。
- (4) 上記で分離されるヘテロ化合物の有効利用について調査、検討を行う。

本研究の開発計画日程を図2に示す。

4. 昭和62年度の計画

今年度は、既に実施された調査結果に基づき、分離の対象とするヘテロ化合物を絞って、各種分離技術の適用性及びプロセスとしての可能性を検討する。分離技術としては、研究実施担当会社の分離技術に関するポテンシャルを活用することを前提として、新日鐵化学では、酸、アルカリ抽出、冷却晶析、吸着分離、超臨界ガス抽出等を中心に、また神戸製鋼所では、圧力晶析、熱水抽出、超臨界ガス抽出等を中心に検討を進める予定であるが、対象とするヘテロ化合物の性状によっては必ずしもこれらの分離方法が最適とは限らないので、検討する分離方法をこれらに限定されるものではない。

主な検討項目を以下に示す。これらの項目は、二社間で緊密な連携をとり分担、検討を進めるものである。

(1) 液化油中のヘテロ化合物の組成調査（補足追加）

「調査」の概要でも述べたように、液化油中のヘテロ化合物の分析は十分行われているとはいえず、特に異性体の同定

はまだ不十分である。また実際のプラントでは溶剤は循環使用される場合が多く、その場合、溶剤が平衡組成に到達するには相当長時間を要すると考えられ、従来 of 分析データが十分な平衡溶剤組成になっていない場合である可能性もある。そこで今年度は、液化油の組成について、特にヘテロ化合物の分析、及び溶剤の平衡到達度などに注意を払いつつ文献調査を進め、必要であれば、来年度に分析を実際 to 実施する予定である。

(2) 適用可能と考えられる分離方法の調査 (補足追加)

液化油のヘテロ化合物組成の実態にあわせた分離方法について、「調査」に述べられた分離方法、及びその他可能性のある分離技術などについて文献調査を行う。

(3) ヘテロ化合物の基本物性の調査

液化油に存在すると考えられるヘテロ化合物の基本物性について調査する。特に沸点、融点、二成分、三成分系の状態図の有無、臨界状態定数などの物理的性質、化学的性質等を文献等で調査する。

(4) 対象ヘテロ化合物の選定

ヘテロ化合物の液化油中の含有量、物理特性、化学特性、分離技術の特性、ヘテロ化合物の用途などを考慮して、重点検討する化合物を選定する。

(5) 以上の調査結果に基づき、ヘテロ化合物の分離を実際に行う場合の問題点検討

「調査」に述べられた分離技術及び新たに可能性があると考えた分離技術をヘテロ化合物の組成の実態にあわせて適用したときの問題点について検討を行う。

(6) 次年度に実施する各社手持ち装置による予備的分離実験の計画

可能性が高いと考えられた分離技術を実験室レベルで確認するときの装置、実験方法等を、各社の手持ち装置の能力を考慮して検討する。

昭和 62 年度の研究日程を図 3 に示す。

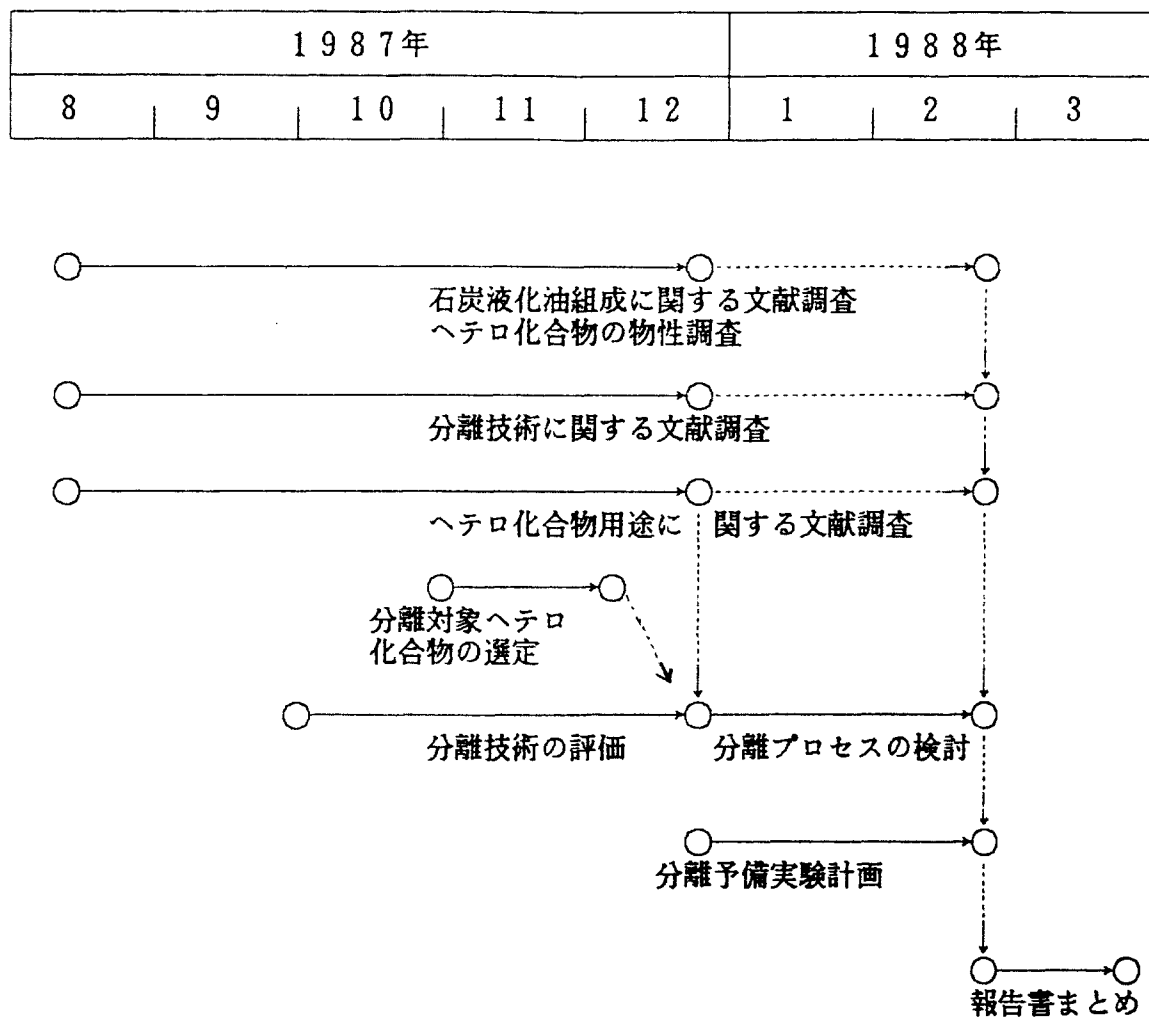
図 1 研究開発計画の概要

考	備	要	概	画	計
(1) 褐炭及び凝縮炭液化油のヘテロ化合物組成の差異に注目する。 従って、液化油中のヘテロ化合物分析結果に基づいて詳細フローを決める。 (2) ヘテロ化合物の除去率 (目標値) はアップグレーディング工程と関連づけて設定する。 (3) 精製純度 (目標値) は用途の開発と関連づけて設定する。		1. 分離精製技術の開発 <pre> graph TD A[液化油] --> B[粗蒸留] B --> C[フェノール類粗分] B --> D[ナフサ留分] B --> E[中間留分] C --> F[フェノール類等酸性化合物] F --> G[フェノール類] F --> H[クレゾール類] F --> I[キシレノール類] F --> J[トリメチルフェノール] F --> K[テトラメチルフェノール] F --> L[インドール] D --> M[ピリジン塩基類] M --> N[ピリジン] M --> O[ピコリン類] M --> P[ルチジン類] M --> Q[コリジン類] M --> R[アニリン類] M --> S[キノリン] M --> T[イソキノリン] M --> U[アルキルキノリン] E --> V[脱ヘテロ液化油] </pre> (例えば) 含有成分 (例) ナフサ留分 → 170℃ ~ 220℃ → フェノール類, クレゾール類, キシレノール類, コリジン類, アニリン類, インドール 中間留分 → 220 ~ 260℃ → トリ, テトラ, メチルフェノール類, キノリン, イソキノリン 分離技術: アルカリ抽出, 水 (~熱水) 抽出, 超臨界ガス抽出, その他 分離技術: 酸抽出, 超臨界ガス抽出, その他			
2. 用途の調査, 検討 石炭液化油中に含まれるヘテロ化合物はフェノール, あるいはピリジン, キノリン等の化合物及びそれらのアルキル誘導体からなる混合物である。これらの中多くは他の原料から合成することが困難である。従って、これらを分離精製出来れば既存市場への供給はもちろんのこと、特殊な原料から出発する新規な合成樹脂, 医薬, 農薬への開発展開も考えられる。分離精製成分の用途, 供給動向等に関する詳細調査を行う。 フェノール類 合成樹脂, 可塑剤, 溶剤 ピリジン塩基類 医薬, 農薬, 機能性高分子					

図2 研究開発計画図

小項目及び細分	62年	63年	64年	65年	66年	67年	68年	69年	研究の目標
分離精製技術等の開発 1. 分離技術等の調査									(1) 分離法の実用例を解析し、用途を調査する。
	①分離技術の調査、評価 ②用 途 調 査								
2. 液化油の組成等調査	液化油組成、その成分の物性等調査								(2) 液化油中のヘテロ化合物の組成等を明らかにする。
	①分析法の調査 ②分析データの収集	③分析、試験							
3. 開発計画立案	①分 離	ブ	ロ	セ	ス				(3) 開発計画を立案し、予備実験、研究を推進する。
		②用 途							
4. 予備実験									(4) 各種分離技術等の基本的な評価を行い、最適プロセスを選定する。
5. 実証研究									(5) 選定したプロセスの性能把握及びエンジニアリングデータの採取

図3 昭和62年度 研究日程



昭和62年度第1回分離精製技術部会資料

「留分別アップグレード研究」
の62年度研究計画について

昭和62年10月9日

新燃料油開発技術研究組合

袖ヶ浦研究室（出光興産㈱）

昭和 6 2 年 度 研 究 計 画

研 究 項 目	上 期	下 期
1. 精製技術の研究 (1) 炭種の影響把握 ①イリノイ炭液化油の精製 ②褐炭液化油の精製		
2. 実用性能試験 (1) サンプル製造 (2) 燃焼試験 ①ガソリン ②ディーゼル ③ハウス用バーナ	ナフサ 軽油 ----- -----テスト計画作成----- -----	----- -----テスト----- -----
3. 最適精製システム検討	-----データ整理-----	-----精製コスト試算-----

ガソリンエンジンテスト（案）

1．サンプル

- ・エンジンテストに使用するサンプルは、全てオクタン価をレギュラーガソリン並の 91 に揃える。
- ・他の規格は J I S 2 号自動車ガソリン規格を満足する様にする。

① 液化ナフサ単味精製 P G + 石油系 F G

+ 石油系 D L N + ブタン

② 液化ナフサ 20% 混合精製 P G + 石油系 F G

+ 石油系 D L N + ブタン

③ 石油系 P G + 石油系 F G + 石油系 D L N + ブタン

2．エンジン

- ・電子噴射式を使用する。

3．測定項目

㊤ 燃費（定速走行（40、60、80km/h））

㊦ 排ガス（N O_x、H C、C O、C O₂）

（触媒の前後でサンプリングし測定する）

㊧ 加速性（低速加速性、高速加速性）

㊨ オクタン価（R O N、M O N）

4．試験方法

- ・アイドリング後、各運転状態での測定を行う。

但し、エンジンの点火時期調節等を行わない。

- ・オクタン価を測定する。

ディーゼルエンジンテスト（案）

1．サンプル

- ・エンジンテストに使用するサンプルは、全てセタン指数を市場に出回っている 55 に揃える。
- ・他の規格は J I S 1 号あるいは 2 号の規格を満足する様にする。
 - ① 単味水素化精製軽油と石油系軽油の混合油
 - ② 混合水素化精製軽油（20%）
 - ③ 石油系軽油（ベースオイル）

2．エンジン

- ・乗用車タイプのエンジンを使用する。。
- ・但し、排ガス対策を施していないものにする。

3．測定項目

- ㊤ 出力
- ㊦ 燃費
- ㊧ スモーク
- ㊨ 排ガス（NO_x, HC, CO, CO₂）
- ㊩ セタン価

4．試験方法

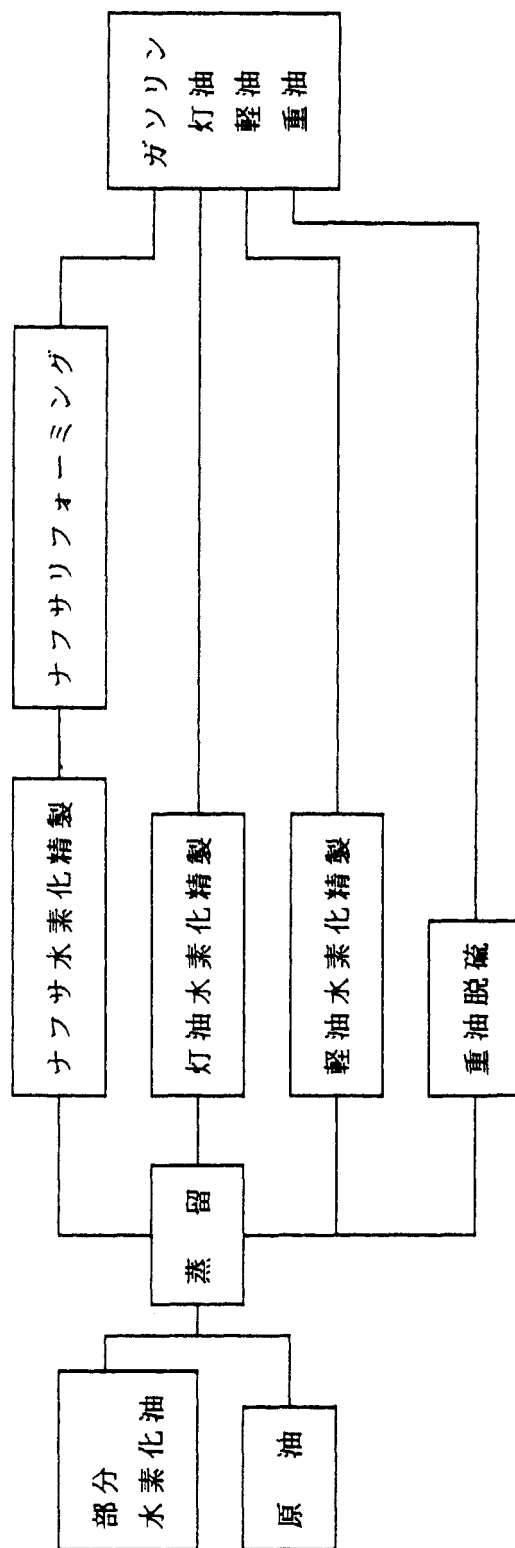
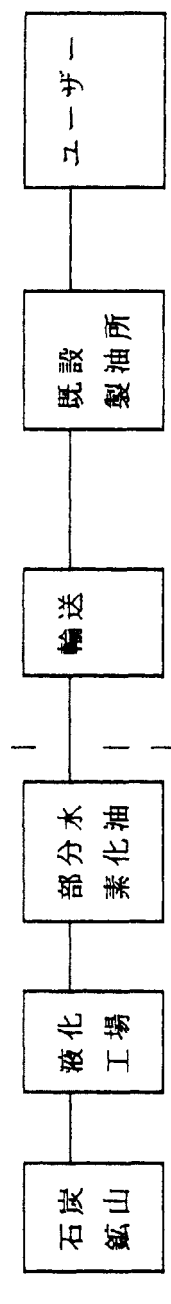
- ・全負荷状態での測定。
- ・部分負荷状態での測定。
- ・セタン価の測定。

精製ケース分類の主要パラメター

立地点	原料油	製品	精製設備	精製方法
* 液化工場 産炭地山元 産炭地沿岸部 日本沿岸部	* IBP ~ 350 °C 粗液化油 部分水素化油	* ガソリン 灯油 軽油	* 新設 * 既設 改造	* 留分別 単味 混合
* 液化油精製工場 産炭地山元 産炭地沿岸部 日本沿岸部	* IBP ~ 538 °C 粗液化油 部分水素化油	* ガソリン主体	非改造	* 一括 単味 混合

〔産炭地立地 山元／沿岸部〕

〔日本〕



〔液化油精製工場設備構成例〕

精製ケースの具体例

昭和62年度第1回分離精製技術部会資料

62年度

石炭液化油のアップグレード研究計画
について

－中間留分（灯油、軽油）のアップグレード研究－

昭和62年10月9日

新燃料油開発技術研究組合

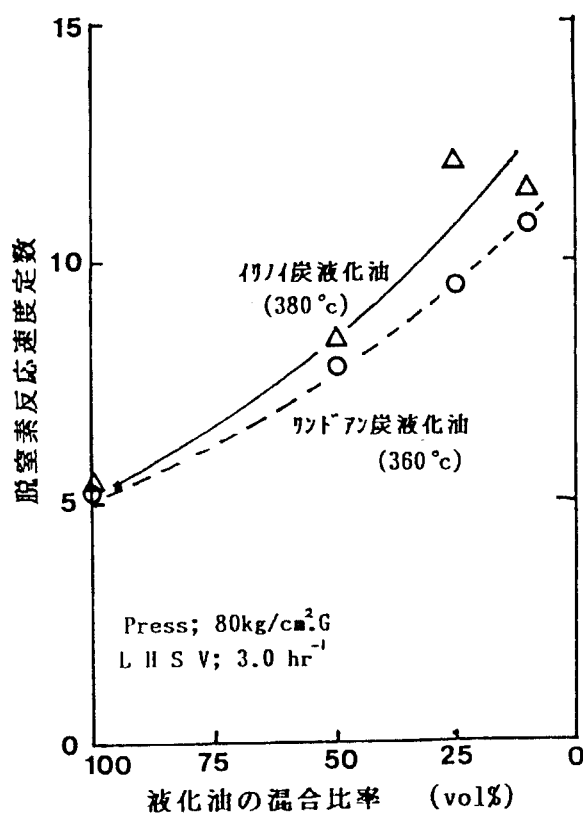
戸田研究室（日本鉱業）

昭和62年度 研究 計画

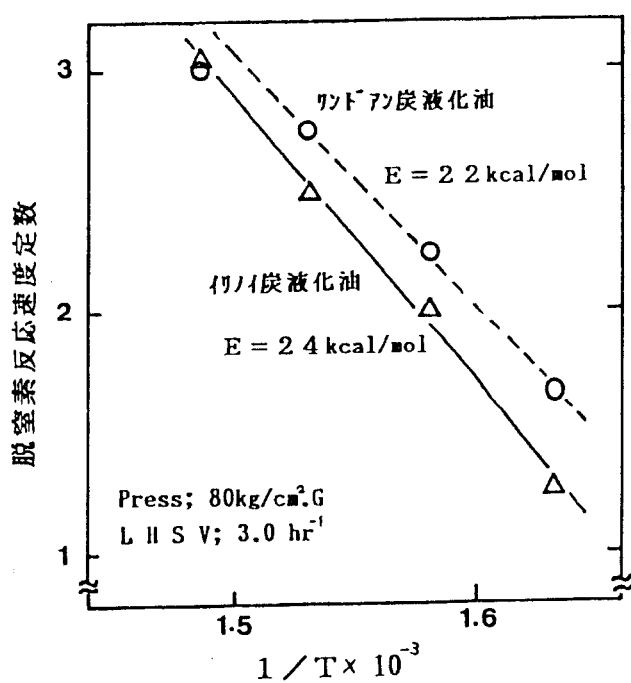
サブテーマ名	62/4	5	6	7	8	9	10	11	12	/1	2	3	備 考
1. マイカ反応装置による研究	リノイ炭液化油の水素化精製実験						種々の条件下での液化油の水素化精製						
2. 石油との混合処理に関する研究	リノイ炭液化油の燃料性能評価						液化油の安定性、相溶性、燃焼性および低温特性評価						
3. 最適化 システム の検討	(出光、日石との共同作業)												

リノール炭液化油とワットン炭液化油性状

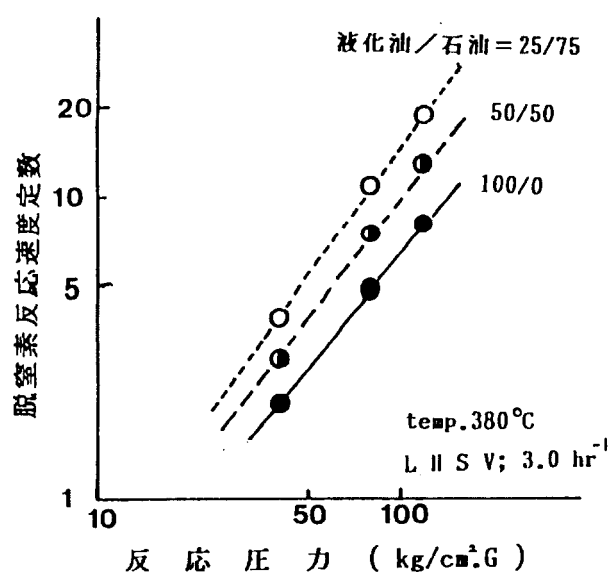
	リノール炭液化油		ワットン炭液化油	
	灯油留分	軽油留分	灯油留分	軽油留分
比 重	0.9362	0.9872	0.9104	0.9575
引 火 点 (C)	63	106	59	116
窒 素 (wt%)	0.41	0.36	0.13	0.22
塩基性窒素 (wt%)	0.20	0.15	0.10	0.16
硫 黄 (wt%)	0.10	0.087	0.039	0.032
煙 点 (mm)	8.5	—	9.0	—
セタン指数	—	11	—	20
流 動 点 (C)	—	-32.5	—	-7.5
I B P (C)	159.0	217.0	166.0	249.0
10 %	195.0	259.0	195.0	269.0
50	212.5	285.5	218.0	295.0
90	239.5	329.0	240.0	343.0
95	247.5	346.0	246.0	371.0
97	254.0	—	250.0	—
E P	254.5	350.5	253.0	373.0
C (wt%)	86.4	89.4	86.2	88.6
H (wt%)	10.3	9.8	11.2	10.7
S (wt%)	0.1	0.09	0.039	0.032
N (wt%)	0.41	0.36	0.13	0.22
O (wt%)	3.9	2.7	2.4	1.6
H a	18.6	21.3	18.2	19.9
H α	20.0	24.9	20.6	22.1
H β	35.1	38.7	36.4	49.6
H γ	15.6	15.1	22.5	17.6
f a	0.51	0.60	0.49	0.51



図一 液化油の脱窒素反応性



図一 脱窒素反応の活性化エネルギー



図一 イリノイ炭液化油の脱窒素反応の圧力依存性

昭和62年度第1回
分離精製技術部会
資料

「中重質油の水素化分解の研究」の
昭和62年度研究計画について

昭和62年10月9日

新燃料油開発技術研究組合

横浜研究室

(日本石油株式会社)

項 目	実 施 計 画 工 程												
	62 年						63 年						
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
(1) 中重質油の水素化分解の研究													
	①イリノイ炭液化油を水素化分解してガソリンを製造する実験を行う。												
	水素化精製による水素化分解用原料油の製造を終了した。												
(2) 生成油に関する研究													
	①イリノイ炭液化油の水素化処理油の品質を把握する。												
	②イリノイ炭液化油の水素化処理油の品質												
(3) まとめ													
	①石炭液化油導入の最適システムを検討する。												
	②イリノイ炭液化油の水素化処理油の品質												
備 考													
	中重質油 (窒素分36ppm) および420℃以下の留分 (窒素分2ppm) の2種類。												
	リサイクル設備を付加する。 10月15日完成予定。												
研 究 進 捗 状 況													
	450cc水素化マイクロ反応装置を改造工事中。												
	水素化精製による水素化分解用原料油の製造を終了した。												
	①イリノイ炭液化油の水素化処理油の品質												
	②イリノイ炭液化油の水素化処理油の品質												
	中重質油の性状データを整理、解析中。												
	①石炭液化油導入の最適システムを検討する。												

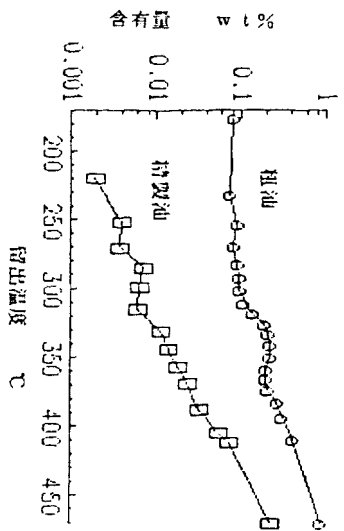


図 窒素の分布 (ペンタン炭液化油)

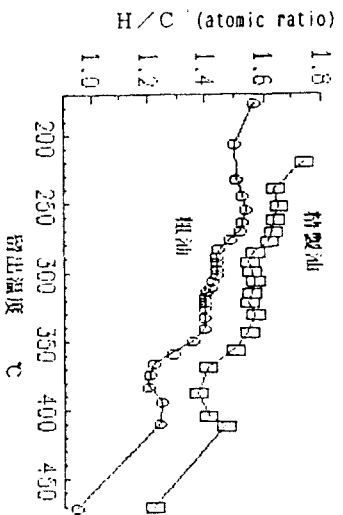


図 H/Cの分布 (ペンタン炭液化油)

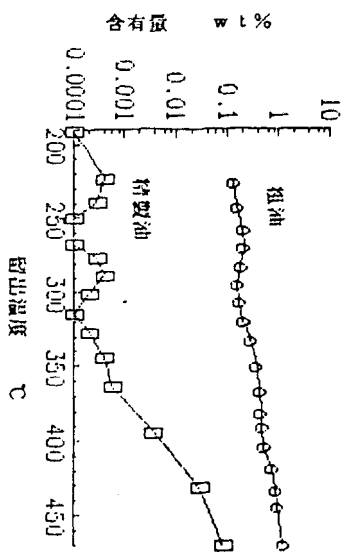


図 窒素の分布 (イリノイ炭液化油)

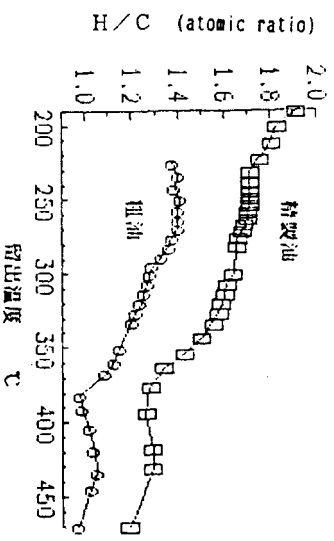


図 H/Cの分布 (イリノイ炭液化油)

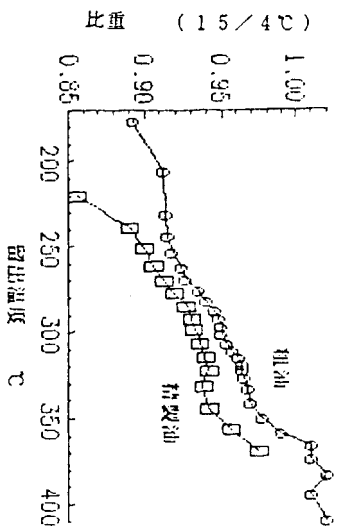


図 比重の分布 (ペンタン炭液化油)

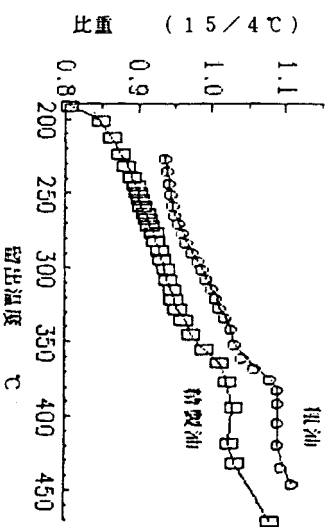


図 比重の分布 (イリノイ炭液化油)

表 原料油の元素分析結果

(単位 ppm)

No	試料 項目	ワンドアン炭 中 重 質 油	イリノイ炭 循環溶剤	洗浄イリノイ炭 循環溶剤	抽出水
		(A)	(B)	(C)	(D)
1	ケ イ 素	1	32	15	
2	鉄	1 ⁻	59	24	
3	アルミニウム	1 ⁻	18	4	
4	カルシウム	1 ⁻	15	1 ⁻	
5	マグネシウム	1 ⁻	2	1 ⁻	
6	チ タ ン	0.5 ⁻	2.0 ⁻	0.7 ⁻	
7	マ ン ガ ン	1 ⁻	1	1	
8	ク ロ ム	1.1 [*] 1 ⁻	8.1 [*] 8	4.2 [*] 4	
9	銅	1 ⁻	1 ⁻	1 ⁻	
10	ス ズ	0.53 ⁻	1.2 ⁻	0.73 ⁻	
11	亜 鉛	1 ⁻	1	1	
12	バ リ ウ ム	0.06 ⁻	0.58 ⁻	0.07 ⁻	
13	カドミウム	0.02 ⁻	0.06 ⁻	0.02 ⁻	
14	ストロンチウム	0.10 ⁻	0.54 ⁻	0.11 ⁻	
15	モリブデン	0.009 ⁻	0.25	0.009	
16	銀	0.004 ⁻	0.007 ⁻	0.005 ⁻	
17	鉛	1 ⁻	1 ⁻	1 ⁻	
18	ナトリウム	1 ⁻	2	1 ⁻	
19	カリウム	1 ⁻	3	1 ⁻	
20	ホ ウ 素	1	5	1	
21	塩 素	2 ⁻	180	2 ⁻	
22	NO ₃ イオン				5 ⁻
23	PO ₄ イオン				5 ⁻
24	SO ₄ イオン				9
25	窒 素				110
26	NH ₄ イオン				54

昭和62年度第2回分離精製技術部会議事次第

昭和63年 2月10日(水)
新エネルギー総合開発機構
29階 293 会議室

議 事	担 当	配布資料	時 間
1. 石炭技術開発室長挨拶			14:00 ~14:05
2. 部会長挨拶			14:05 ~14:10
3. 第1回部会議事録について	NEDO	62-2-1	14:10 ~14:15
5. 62年度石炭液化油のアップ グレーディング試験結果 中間報告	(新燃組合)		
(1) 留分別・全留分一括	出光興産㈱	62-2-2	14:15 ~14:50
(2) 灯・軽油留分	日本鉱業㈱	62-2-3	14:50 ~15:25
(3) 中～重質留分	日本石油㈱	62-2-4	15:25 ~16:00
6. 62年度ヘテロ化合物等の 分離技術と用途開発 中間報告	新日鐵化学㈱ ㈱神戸製鋼所	62-2-5	16:00 ~16:35
7. その他			16:35 ~

昭和62年度第2回分離精製技術部会 議事要旨(案)

1. 日 時: 昭和63年2月10日(水) 14:00 ~16:40

2. 場 所: 新エネルギー総合開発機構 29 階 293 会議室

3. 出席者: (1) 委員

(敬称略) 中村(公資研)、長(東北大)、三木(化技研)、成田(北開試)、
山田(名工大)

(2) 工業技術院 サンシャイン計画推進本部

三木

(3) 新エネルギー総合開発機構

上田、川口、下山、酒井

(4) 委託先

小田、家村(新燃組合)、山口、小野、福島(出光)、小森、宮脇(日鉱)
山崎(日石)、石川(新日化)、斉藤、美藤(神鋼)

(5) オブザーバー

佐藤、請川(公資研)、西嶋(化技研)、三橋(NCOL)

4. 挨拶

(1) 室長代理挨拶

(2) 部会長挨拶

5. 議事内容

5. 1 昭和62年度全留分及び留分別アップグレーディング試験結果(中間報告)について

出光興産(株)福島研究員より資料62-1-2に基づいて説明が行われた後、討議した。主な討議内容は以下の通り。

Q) ガソリンエンジン燃焼試験について、ベースになる石油ガソリンと液化油に何か違いはないのか？ 空燃比を下げる試験などではどうか？

A) 空燃比の制御は、自動車のマイコンを調整しないと出来ないのやっていない。
この程度の差は有意差なしと判断している。

Q) 燃料中のNコンテンツはどの位か？

A) ガソリンではどれもほぼ同じで13 ppm 位である。 NO_x の発生もほぼ同じであった。
ただし触媒コンバーターでの空燃比によりこの値は変わる。

C) 触媒入口側では、液化油にとって最適な空燃比ではなかったのでNO_x がより高かったのではないかと。 三元触媒を使ったためにその差が小さくなったのであろう。

Q) ディーゼルエンジンのNO_x 発生量はそれぞれどうだったのか？

A) 殆ど差がなかった。

Q) 表3で、単味精製軽油（Severe精製）よりも20%混合精製油の流動点が高いのはどういう理由か？

A) 20%混合精製油は、飽和分が低く一環アロマが多いからであらう。

ワンドアン炭液化油は、n-pが多く流動点が高い。また比較的水添されやすいので、灯・軽油として使いやすい。

5. 2 昭和62年度 灯・軽油留分のアップグレーディング試験結果（中間報告）について

日本鉱業協会主任研究員より資料62-1-3に基づいて説明が行われた後、討議した。主な討議内容は以下の通り。

Q) イリノイ炭液化油とワンドアン炭液化油を比べると、アロマやNはイリノイの方が確かに多いが、全体的にはあまり変わらない。 それでもイリノイの方が精製しにくい結果がでている。 63年度から新たに触媒の開発を計画しているようだが、それに対して何かコメントはないか？

A) イリノイ炭液化油のNはカルバズールが多い。 そのことが精製しづらい原因ではないかという感触を持っている。

Q) 加速酸化テスト後の色相試験に使用した添加剤及び実験雰囲気は？

A) 添加剤は市販のもの、酸素雰囲気下で 100℃, 16 Hr 曝した色相を測定している。

C) 触媒の開発の進め方について、確かにNの形態も問題であるが、1/LHSVが4～6のところでは精製結果に殆ど差が無い。従って、一段では無理で触媒機能を変えて水添する必要があるだろう。 精製油の飽和分（液クロで分離）は大部分がナフテンであることはほぼ間違い無いだろう。

Q) N化合物の水添のしずらさだけではなく、もうすこし複雑な要因もあるのではないか？

A) コメントにもあるように、一段での水添は無理かもしれない。触媒の開発はこの点から入っていけば早く進むかもしれない。

5. 3 昭和62年度 中・重質留分のアップグレーディング試験結果（中間報告）について
日本石油㈱山崎副主管研究員より資料62-1-4に基づいて説明が行われた後、討議した。
主な討議内容は以下の通り。

Q) 図 9～11の運転方法（文献）は、

2段水添でナフサをはね、ボトムをリサイクルすれば反応器には負荷がかかっても次第にガソリンが出てくる。————— ということなのか？

そうであれば、カット温度を下げリサイクルを多くすれば、精製油はより低温側にシフトすると思うが？

A) その通りである。

Q) イリノイ炭液化油は、Clが多く閉塞したとのことだが、どこか？

A) NH_4Cl がリアクタ出口の低温部に浸出していた。

Q) タイプ別分析について、Sol -21 でレジジン分が増えているのは？

A) レジン分は、重い方が早く消失する。

Q) 水溶液側からClがきたのか？

A) よくわからない。

Q) イリノイ炭のサンプル（循環溶剤）は、なにも処理しないで反応器にフィードしたのか？

A) その通りである。 他のサンプルは、これほど気をつかわなくてもよい。

Q) Clは中～重質油に蓄積する傾向は無いと考えてもよいか？

A) 多分そうであろう。

C) ベンチプラントでも NH_4Cl による閉塞をおこした。ワンドアン炭ナフサでも閉塞した。

従って、イリノイ炭だけの特異な性状ではないだろう。水洗等の前処理が必要である。

5. 5 昭和62年度 ヘテロ化合物等の分離技術と用途開発の研究計画について

㈱神戸製鋼所の美藤主任研究員、次いで新日鐵化学㈱の石川副部長より資料62-1-5に基づいて説明が行われた後、討議した。主な討議内容は以下の通り。

Q) P -2のカラムクロマトに n- ペンタンを流したら、含N化合物がパッと沈殿しないか？

A) この文献には書いてなかった。液化油中のNコンテンツが少なくても、この方法で分離するのは無理かもしれない。

Q) P -10 のタール蒸留、酸・塩基性油の抽出で処理されるタールの沸点範囲は？

A) 100 ～230 ℃位を対象にしている。キシレノール、ジメチルフェノール等が主に得られる。

Q) P -9のアルカリ抽出法について、特定の沸点範囲の留分を重点的に処理することは重要である。一方、資料62-2-4のP -1を見れば、沸点が高くなるに従ってN含有率が高くなっている。この関係からみて、特定成分を重点的に集められ得るものなのか？

A) 重点的に処理してみたい。

Q) それならば、サイドストリッパーで対処出来そう。

Q) その場合、供沸物の影響が出ないのか？

A) N分だけを蒸留で取り出すのは難しいと思う。

5. 5 その他

(1) 63年度の第1回部会は、5月下旬頃開催したい。

以 上

昭和62年度第2回分離精製技術部会資料

「石炭液化油のアップグレーディング
および石油混合技術の開発」

——留分別アップグレーディング研究——

昭和63年2月10日

新燃料油開発技術研究組合

袖ヶ浦研究室（出光興産㈱）

1. 液化石油精製実験進捗状況

63. 2. 10

想定したケース	サンプルの種類	留 分	フントアン炭		144炭	144炭
			活性	寿命	活性	活性
新設設備で シビアーな精製	液化石油100%で精製	ナフサ 水素化 リフォーミング 灯油 軽油 HVG O	済 済 済 済 済	× × 済 済 ×	実施中 × 済 済 済	実施中 × 済 済 ×
マイルド精製油 を製造所で精製	液化の水添工程か らの油を使用して 混合精製	ナフサ 水素化 リフォーミング 灯油 軽油	済 未 済 実施中	済 × × ×	× × × ×	× × × ×
製造所直接持ち込 み	混合精製	ナフサ 水素化 リフォーミング 灯油 軽油	済 済 済 済	× × 済 済	未 × 実施中 実施中	× × × ×
全留分での輸送	全留分一括精製	全留分	実施中	×	×	×

2. 灯油留分の水素化精製 (イリノイ炭、ヤルーン褐炭)

従来使用してきたワシントン炭と比較すると、原料油のHPLC分析による芳香族含有率は、ヤルーン褐炭>ワシントン炭>イリノイ炭の順である。

これらの液化油の準環芳香族の水添速度を測定したところ、下記の順であった。

ワシントン炭>ヤルーン褐炭>イリノイ炭

また煙点で見ると、ワシントン炭の上昇速度が最も早く、次にヤルーン褐炭、イリノイ炭の順であり、芳香環の水添速度の順に一致する。ワシントン炭のデータは、59年に入手したもの(川モート)であるが、新NEEDOLモートになった後のものではさらに早くなる。イリノイ炭灯油のマクロ的性状はワシントン炭と大きくは異なるので、ヘテロ化合物等の微量成分が触媒活性に影響しているものと考えている。

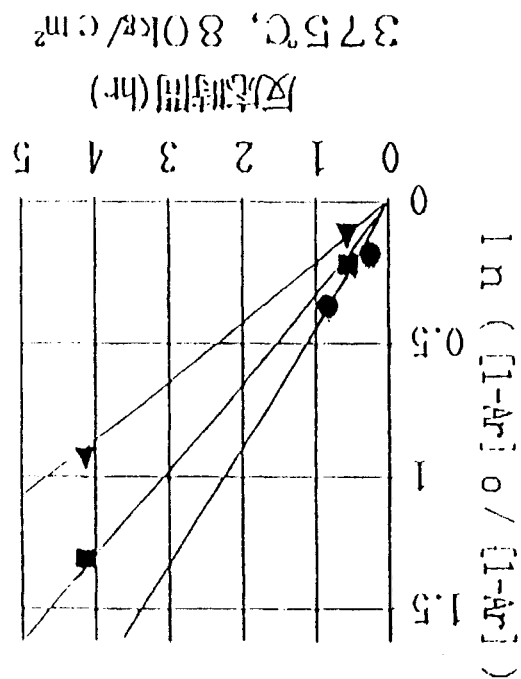
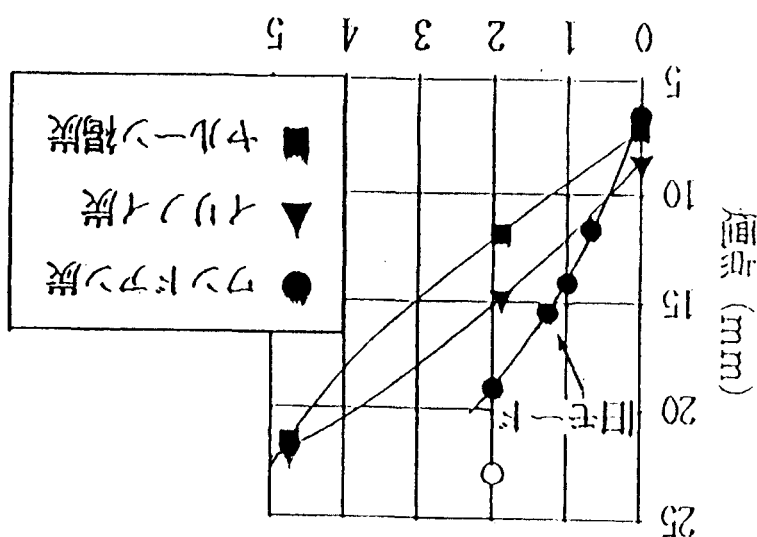


図.1 反応速度の比較 図.2 反応時間と煙点の関係

375°C, 80 kg/cm²

1/LHSV (hr)



3. ワンドアン炭液化精製油の燃焼試験

(1) ガソリンエンジン

① サンプル (表1)

③ 液化ナフサ単味精製PG+石油系FG+石油系DLN

⑥ 液化ナフサ20%混合精製PG+石油系FG+石油系DLN

⑦ 市販レギュラーガソリン

② エンジン：電子噴射式、排気量2000cc乗用車用エンジン

③ 測定項目：④燃費 ⑤排ガス ⑥加速性 ⑦オクタン価

④ 試験結果

③ 試験に供した3種類のサンプル間で燃費、加速性に有意な差は無い。

⑥ 触媒前の排ガス組成には、若干の差はみとめられるが、触媒によってそれぞれ問題無い程度に転換される。

⑦ RON同様に、MONも差が認められない。

表1 ガソリンエンジン試験用サンプルの性状

サンプルNo	1	2	3	JIS規格
サンプル名	市販 ガソリン	単味精製 ガソリン	混合精製 ガソリン	自動車 ガソリン2号
比重 15/4°C	0.7385	0.7441	0.7408	<0.783
臭素ガム (mg/100ml) 未洗 洗浄	<2.0 <1.0	<7.0 <1.0	<2.0 <1.0	<5 (洗浄)
リード蒸気圧 (kg/cm ²)	0.610	0.650	0.645	0.45-0.80
オクタン価 RON MON	91.6 81.8	91.5 81.3	91.3 81.5	>89.0
N ppm S ppm	11 11	13 13	11 11	
残留 エンゲラー 1BP 5% 50 BP	32.5 45.0 85.5 184.5	31.0 73.5 88.5 195.5	31.0 43.5 89.0 189.0	<125

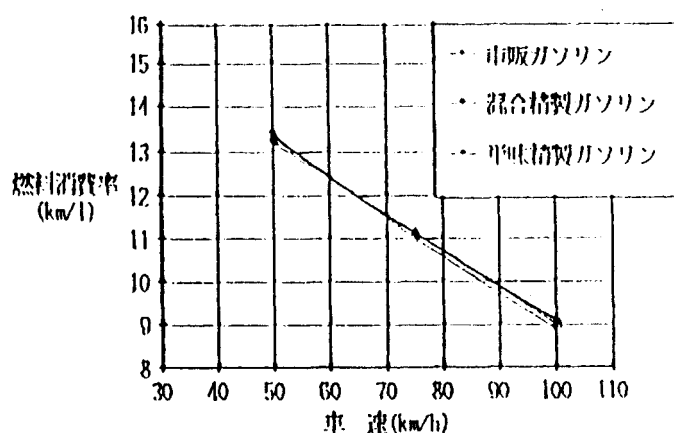


図.3 定速運転時の燃料消費率

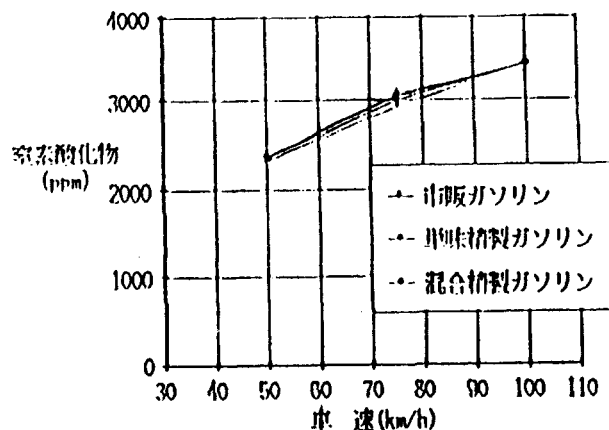


図.4 定速運転時の排ガス中の窒素酸化物

(2) ディーゼルエンジン試験

①サンプル(表2): 5種類の液化油(No.2~6)および石油系の比較油(No.1)

②エンジン: 渦流室式、排気量: 1680cc

③運転条件: 全負荷(1000~4000rpm), 部分負荷(1/4~全負荷) 2800rpm

④計測項目: 出力、燃費率、黒煙、排ガス

⑤試験結果

①セタン指数55の液化油混合品(サンプルNo.3~5)は、ベース軽油とほぼ同等の性能を示し問題ない。

②セタン指数の低い単味精製軽油は全負荷運転ではやや劣る性能を示した。しかし、2800rpmでの負荷を変えた運転結果から、上記の結果は、サンプルの燃焼性の差異によるものではないことが分った。

③単味精製灯油留分は、セタン指数は36と低いものの、ベース軽油とほぼ同等の性能を示し、ディーゼル燃料としての利用可能性を示唆している。

表2 ディーゼルエンジン試験用サンプルの性状

サンプルNo	(1)	2	3	4	5	6	JIS2号
サンプル名	市販軽油	単味精製軽油	単味軽油+G2	混合精製軽油	灯油留分+G2	単味灯油留分	
比重 15/4°C	0.8445	0.8819	0.8449	0.8527	0.8377	0.8510	
動粘度(30°C) cst	4.124	4.312	4.049	4.727	3.153	2.166	>2.5
セタン指数(JIS)	56.6	38.4	54.9	55.6	55.8	36.3	>50
セタン値(実測)	49	43	52	49	52		
HPLC (wt%)							
1A	67.6	78.6	78.1	63.4	76.3	93.5	
2AN	18.3	18.6	16.0	28.4	17.0	6.0	
2AB	3.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	
3A	1.4	0.6	0.1	0.8	0.2	0.0	
N ppm	150	<1	330	220	350	1	<0.5%
S ppm	7400		3300	220	350		
窒素	170.0	204.5	190.5	207.0	170.5	172.0	
エンゲラ	100.0	200.0	200.0	200.0	100.0	200.0	
1BP	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
2	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
EP	375.5	326.0	332.0	360.0	329.5	277.0	<350

注1. HPLC (高速液体クロマトグラフィー) による組成
2AN:ナフタレン タイプ, 2AB:ピフェニル タイプ

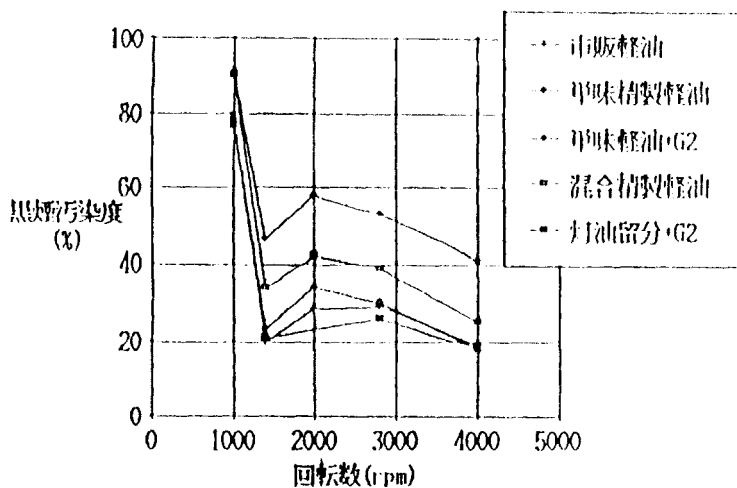


図. 5 エンジンの回転数と黒煙汚染度

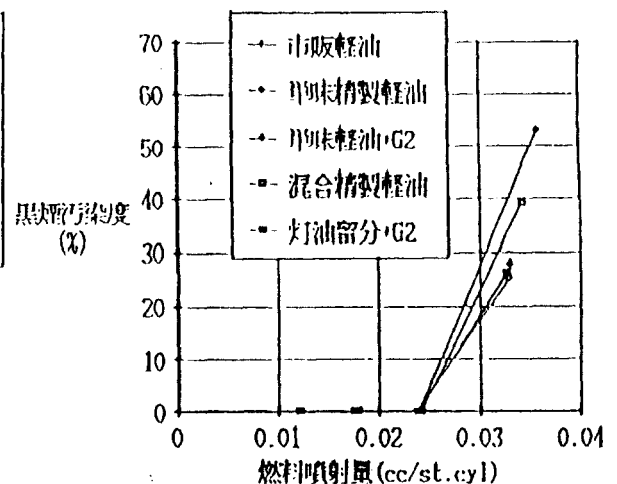


図. 6 負荷を変えた場合の燃料噴射量と黒煙汚染度

(3) ノハウス用ノベーター燃焼方式機

① サンプル (表 3) : 4 種類の液化油と石油系市販A重油

② 試験器 : ノハウス加温器

③ 運転条件 : 暖機後、一定流量の燃料を流しながら、吸入空気量を変化させる

④ 測定項目 : 排ガス、黒煙汚染度、排ガス温度、温風温度

⑤ 結果

③ 単味水素化精製軽油、20%混合水素化精製軽油は、黒煙、NOxとも
 ちに石油系A重油と同等もしくはそれ以上の燃焼性を示した

④ 液化プラントの溶剤水素化工程から得られた水添系軽油は、芳香族分
 が多く、また窒素分も多いために、発煙しやすく、NOxも他の2倍
 近くの値を示した。

表 3 ノハウス用ノベーター燃焼方式機用サンプルの性状

出 来	石油系液化油系燃料			石油系燃料	
	単味精製軽油		20%混合精製油	水添系軽油	市販A重油
水 添 度	Severe	Mild	Severe	溶剤水添	
比 重 15/4℃	0. 8819	0. 9135	0. 8527	0. 9361	0. 8555
流動 点 ℃	-17. 5	-15. 0	-7. 5	-10. 0	-22. 5
動 粘 度 (50℃) cst	2. 814	2. 671	3. 017	3. 751	2. 389
II PlC (wt%)	18. 8 1. 3 2. 2 3. 0	16. 7 1. 3 2. 2 3. 0	23. 1 1. 3 2. 2 3. 0	18. 9 1. 3 2. 2 3. 0	29. 8 1. 3 2. 2 3. 0
N ppm	< 1	142	228	492	5760
精製 度 C D E	1 B F 5 9 9 3 1 6	1 9 3 5 9 3 3 3 3	1 3 5 3 9 1 7 6	1 9 5 3 9 3 3 4	* 1 7 8 3 9 1 3 3 1

* エンカラー蒸留

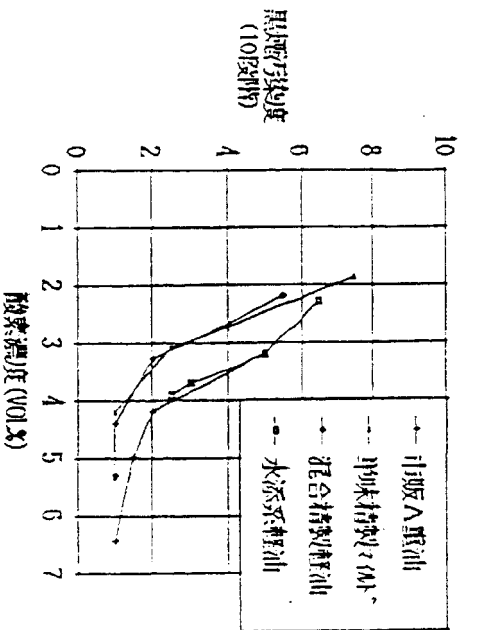


図. 7 排ガス中の硫黄濃度と黒煙汚染度

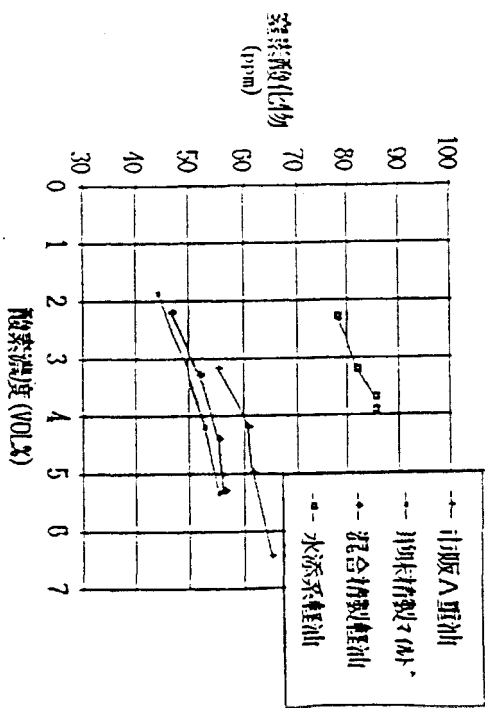


図. 8 排ガス中の硫黄濃度と硫黄化合物濃度

昭和 6 2 年 度 第 2 回 分 離 精 製 技 術 部 会 資 料

石炭液化油のアップグレーディング及び混合
技術の開発

－中間留分（灯油，軽油）のアップグレーディング研究－

昭和63年2月10日

新燃料油開発技術研究組合

戸田研究室（日本鋳業(株)）

昭和62年度 研究 計 画

サブテーマ名	62/4	5	6	7	8	9	10	11	12	63/1	2	3	備 考
1. マイカ反応装置による研究	リノイ炭液化油の水素化精製実験												
							種々の条件下での液化油の水素化精製						
2. 石油との混合処理に関する研究	リノイ炭液化油の燃料性能評価												
							液化油の安定性、相溶性、燃焼性および低温特性評価						
3. 最適化 システム の検討							(出光、日石との共同作業)						

イリノイ炭液化油・ワットマン炭液化油の原料油性状

	イリノイ炭液化油		ワットマン炭液化油	
	灯油留分	軽油留分	灯油留分	軽油留分
比 重	0.9362	0.9872	0.9104	0.9575
引 火 点 (C)	63	106	59	116
窒 素 (wt%)	0.41	0.36	0.13	0.22
塩基性窒素 (wt%)	0.20	0.15	0.10	0.16
硫 黄 (wt%)	0.10	0.087	0.039	0.032
煙 点 (mm)	8.5	—	9.0	—
セタン指数	—	11	—	20
流 動 点 (C)	—	-32.5	—	-7.5
I B P (C)	159.0	217.0	166.0	249.0
10 %	195.0	259.0	195.0	269.0
50	212.5	285.5	218.0	295.0
90	239.5	329.0	240.0	343.0
95	247.5	346.0	246.0	371.0
97	254.0	—	250.0	—
E P	254.5	350.5	253.0	373.0
C (wt%)	86.4	89.4	86.2	88.6
H (wt%)	10.3	9.8	11.2	10.7
S (wt%)	0.1	0.09	0.039	0.032
N (wt%)	0.41	0.36	0.13	0.22
O (wt%)	3.9	2.7	2.4	1.6
H a α	18.6	21.3	18.2	19.9
H α	20.0	24.9	20.6	22.1
H β	35.1	38.7	36.4	49.6
H γ	15.6	15.1	22.5	17.6
f a α	0.51	0.60	0.49	0.51

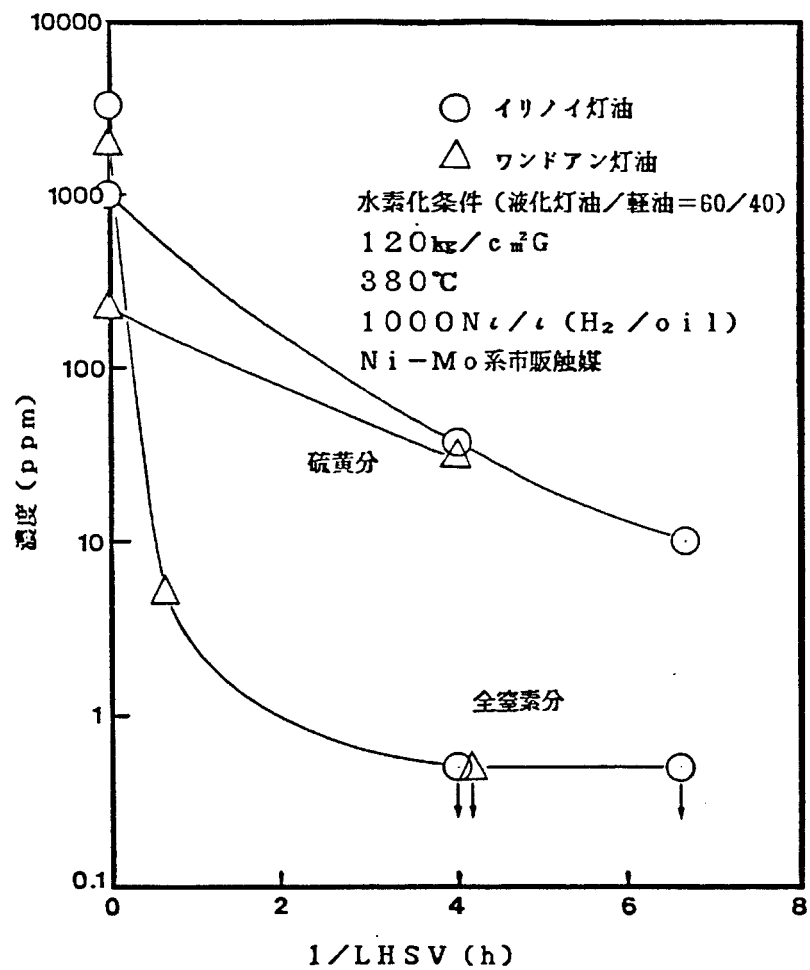


図1 石炭液化油 (灯油留分) 水素化油の硫黄分と窒素分

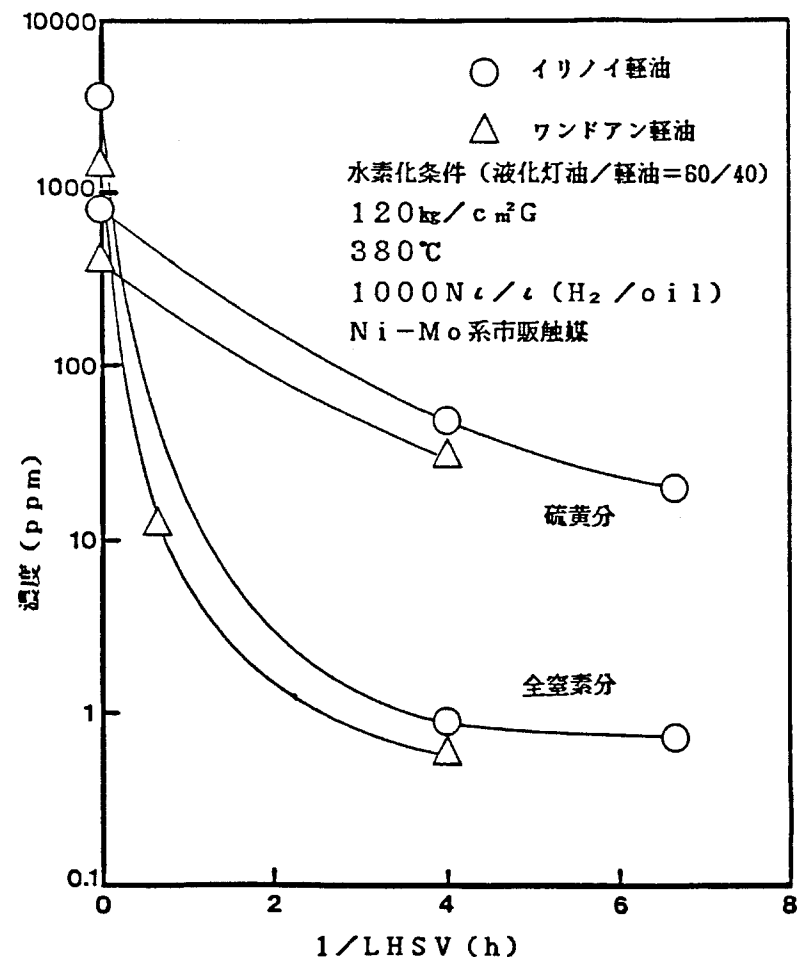


図2 石炭液化油 (軽油留分) 水素化油の硫黄分と窒素分

図3 石炭液化油（灯油留分）水素化油の煙点

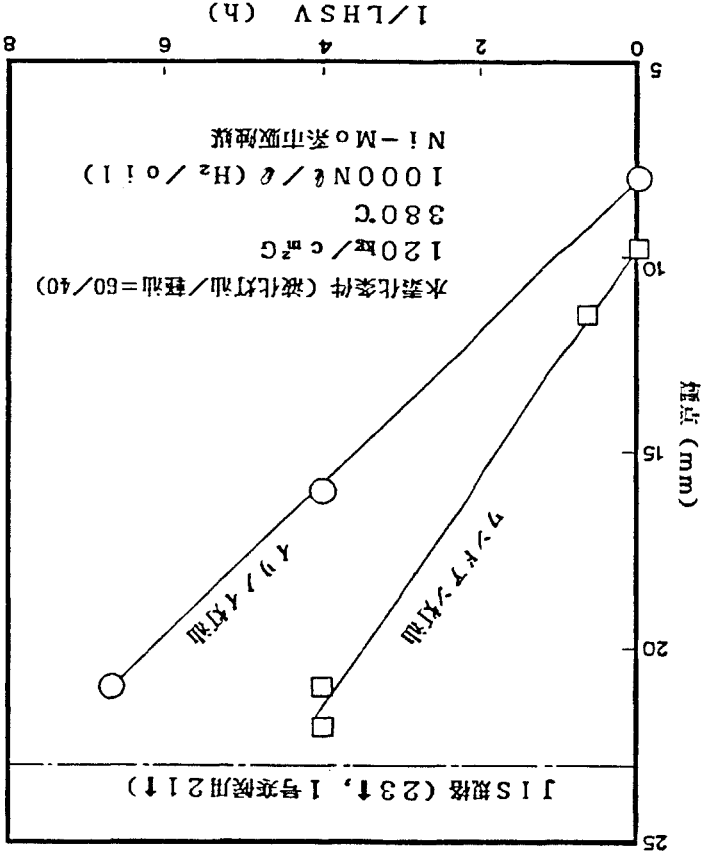
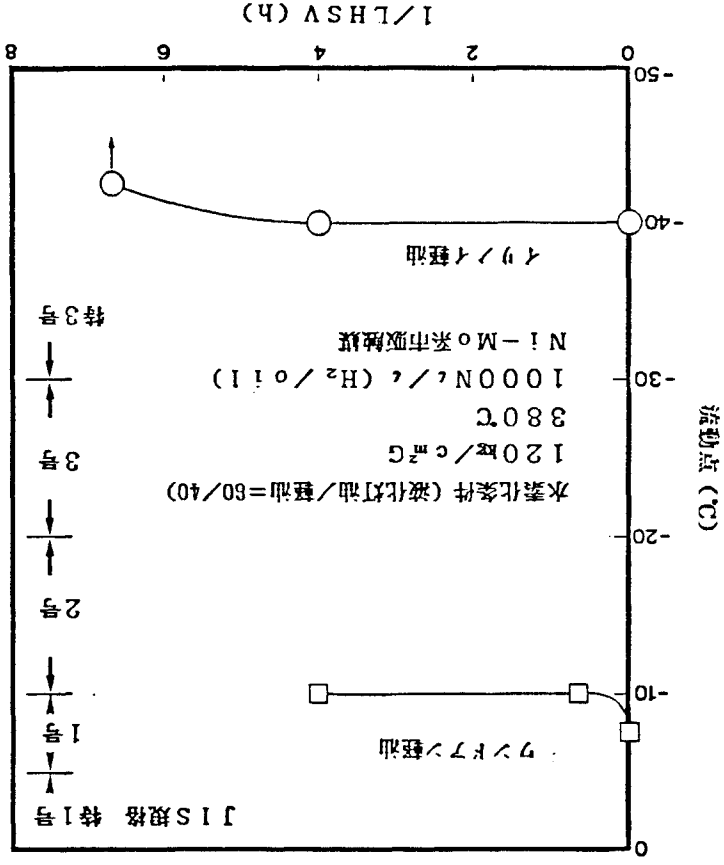


図4 石炭液化油（軽油留分）水素化油の流動点



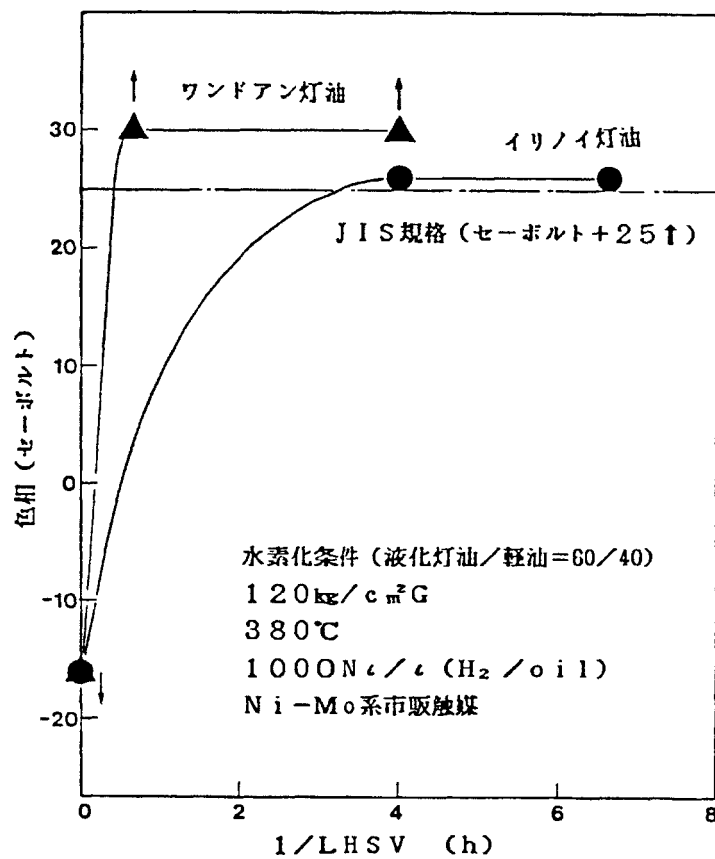


図7 石炭液化油（灯油留分）水素化油の色相

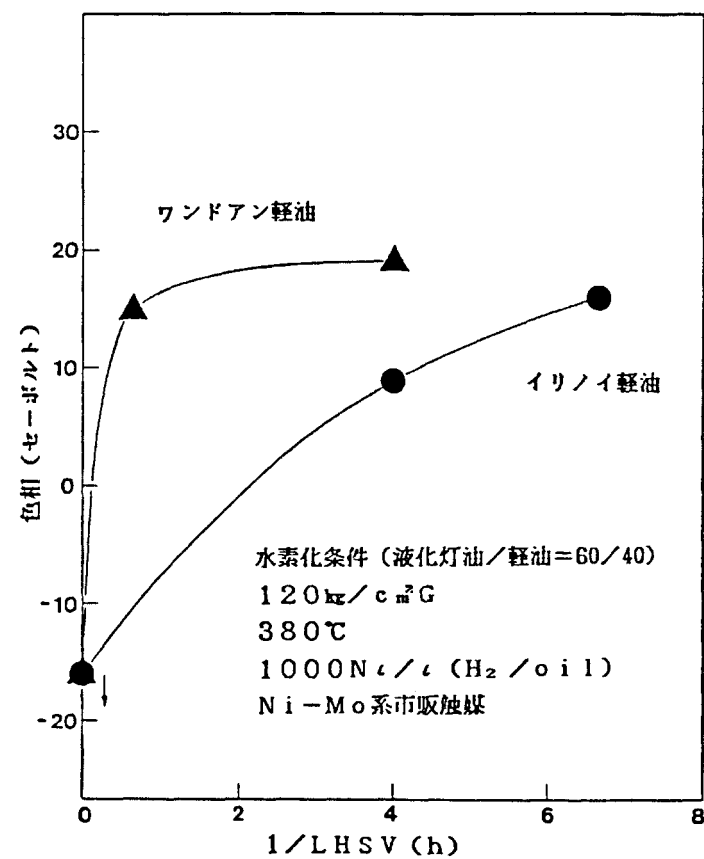


図8 石炭液化油（軽油留分）水素化油の色相

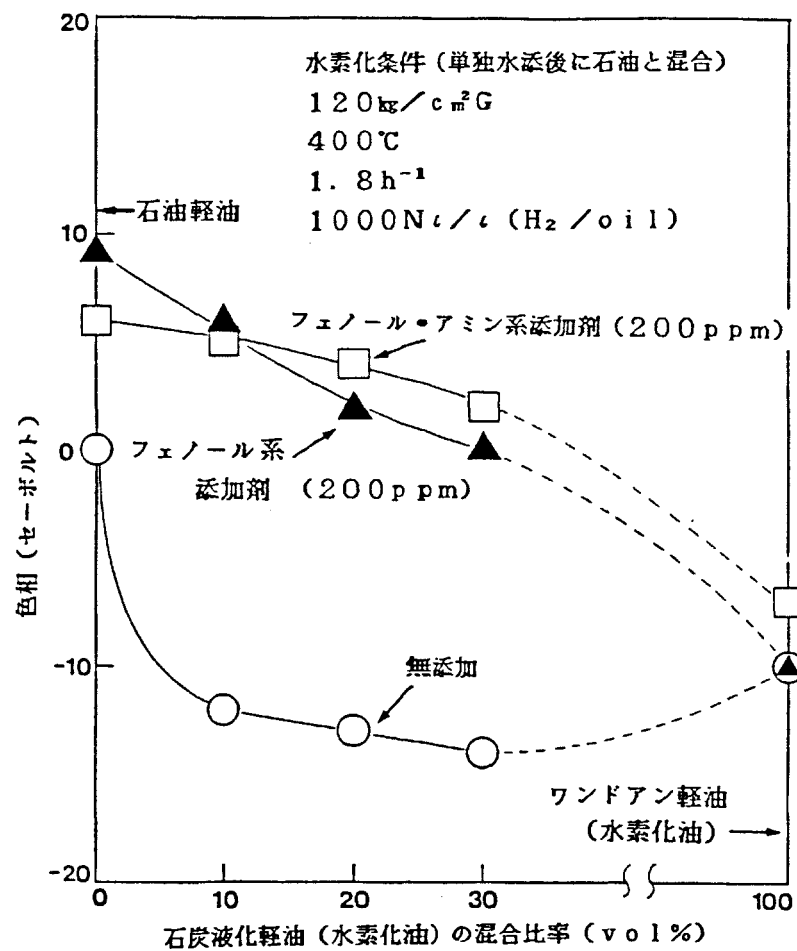


図9 加速酸化テスト後の色相 (市販色相安定剤の添加効果)

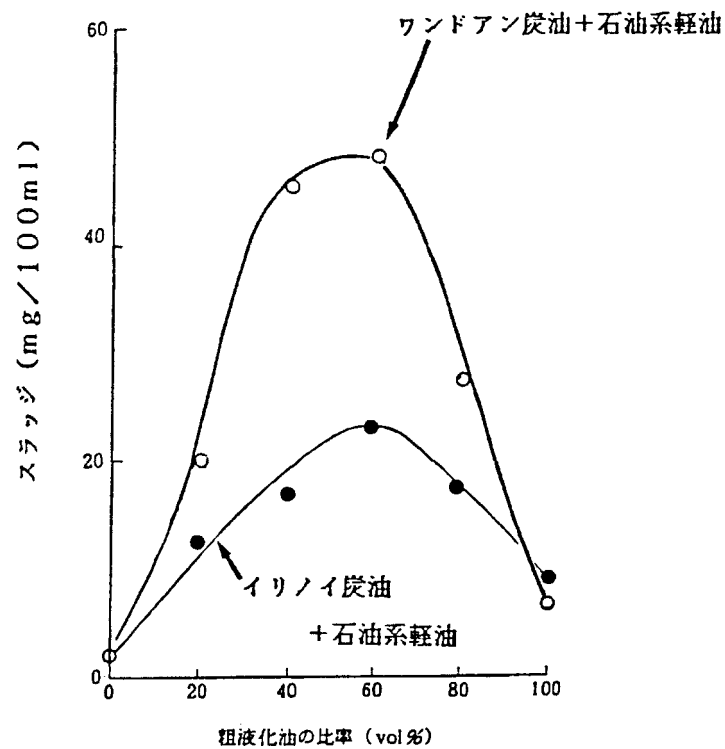


図10 石炭液化油軽油留分と石油系軽油留分との相溶性

昭和62年度第2回

分離精製技術部会

資料

石炭液化油のアップグレーディング
及び石油混合技術の開発

—中重質油のアップグレーディング法の研究—

昭和63年2月10日

新燃料油開発技術研究組合

横浜研究室

(日本石油株式会社)

1. 燃料油としての石炭液化油

FIG 1
THE STANGELAND CHART FOR FUELS

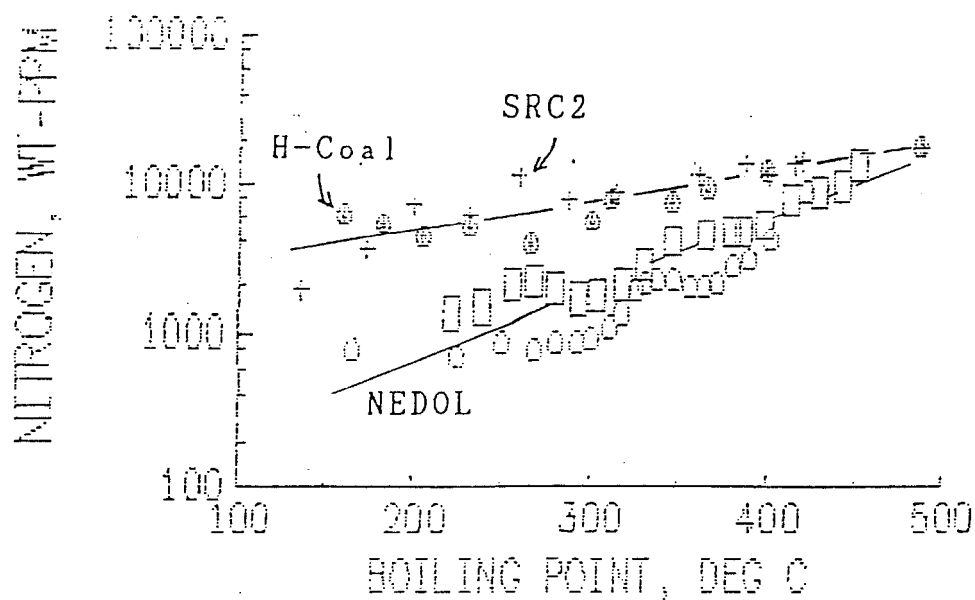
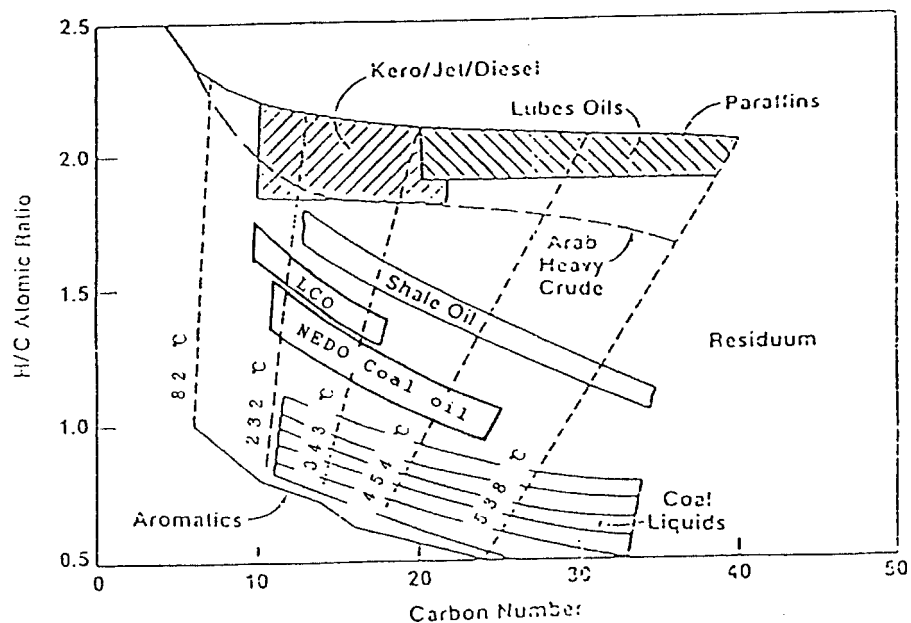


Fig 2 Distribution of Nitrogen Content

2. 中重質油（循環溶剤）の水素化精製

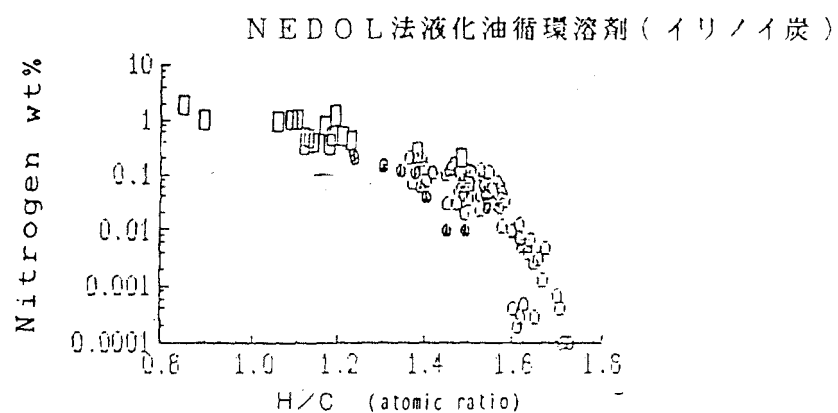


Fig.3 H/C vs Nitrogen Content

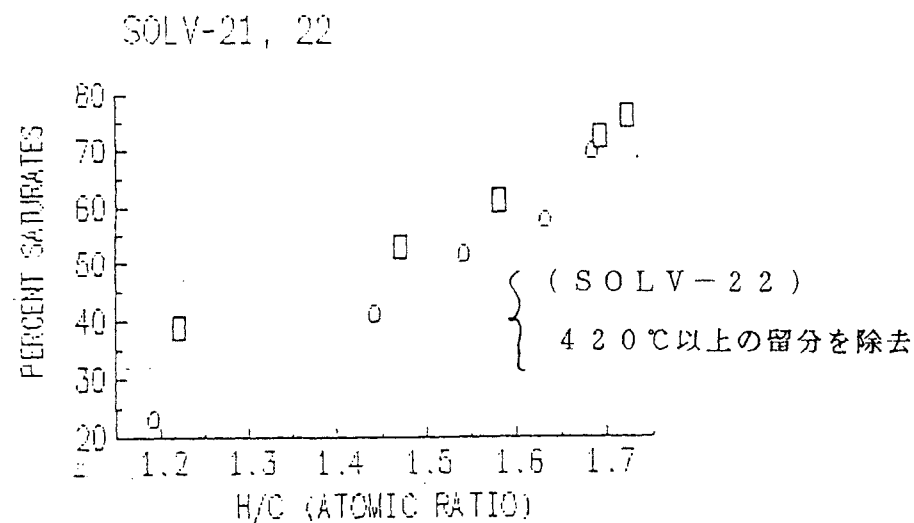


Fig.4 H/C vs Saturates

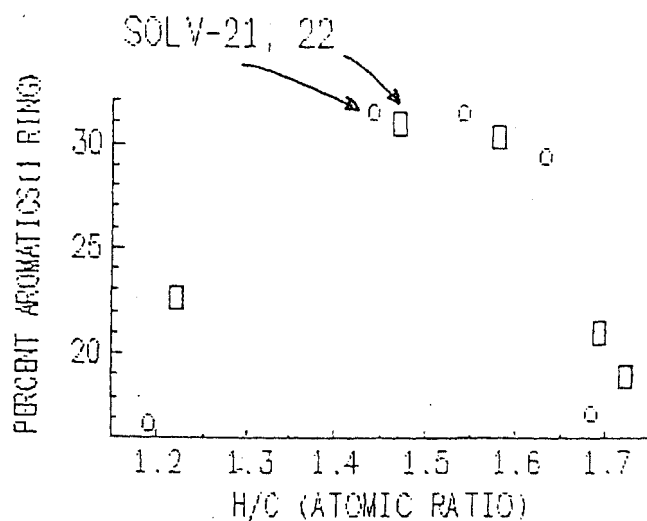


Fig.5 H/C vs Aromatics (1R)

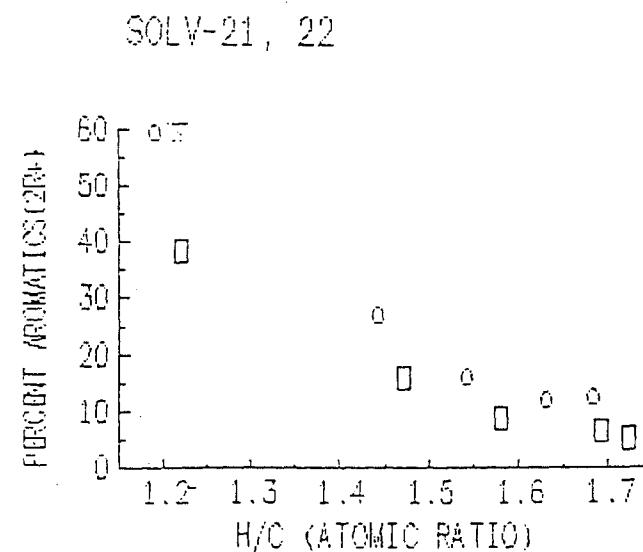


Fig.6 H/C vs Aromatics (2R+)

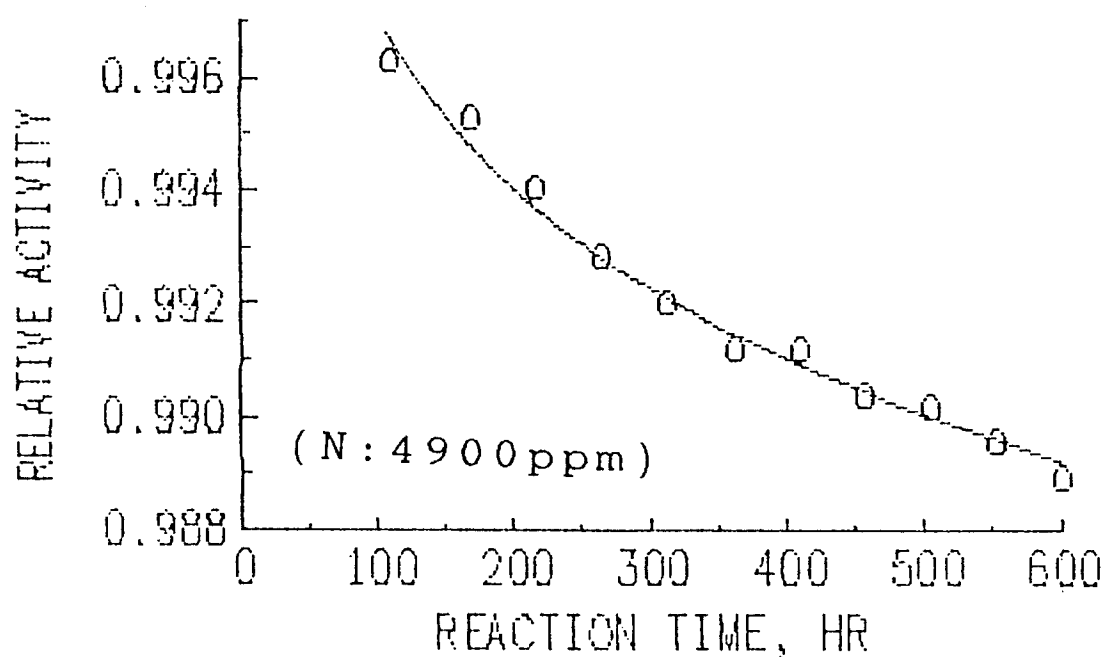


Fig.7 Denitrogen of SOLV-21

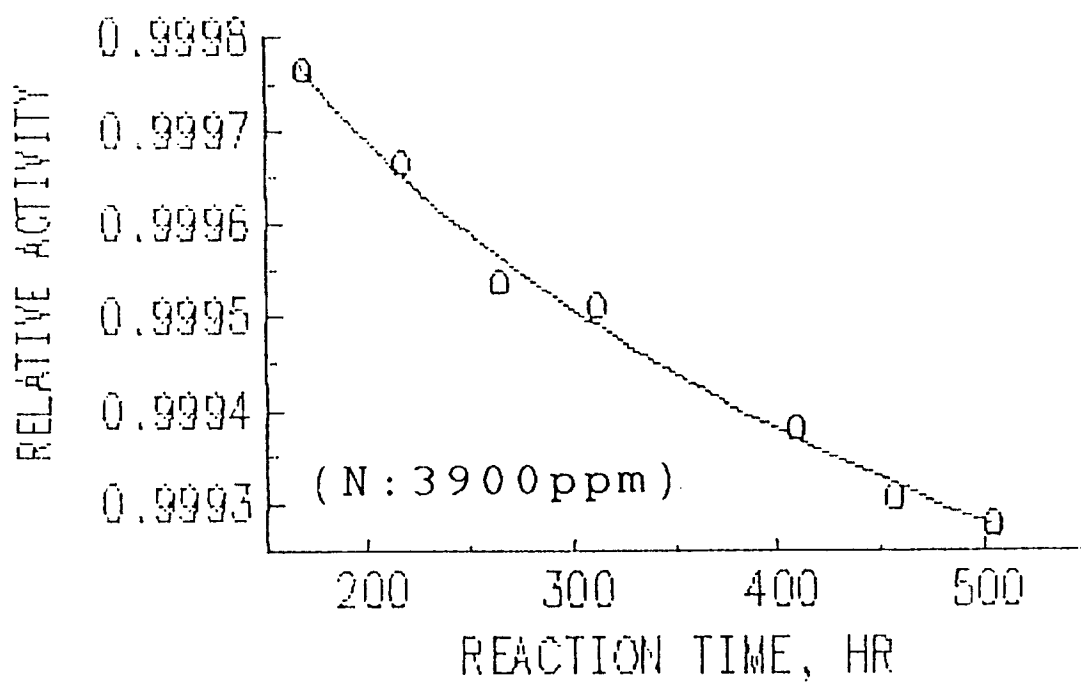


Fig.8 Denitrogen of SOLV-22

3. 水素化分解（文献研究）

イリノイ炭液化油の水素化分解（DE85001932）のデータを解析した。

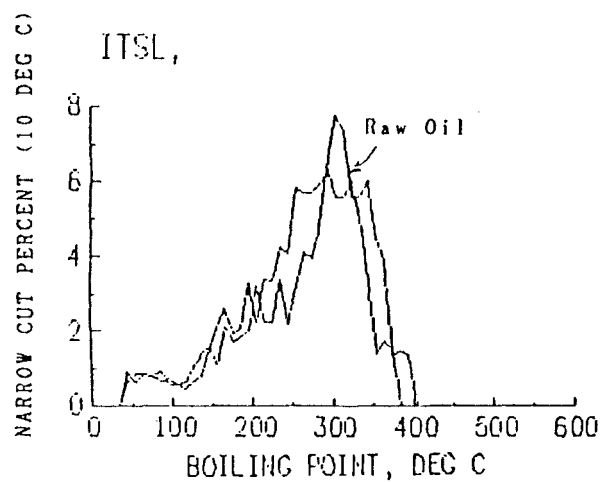


Fig. 9 Hydrotreating of ITSL Coal oil

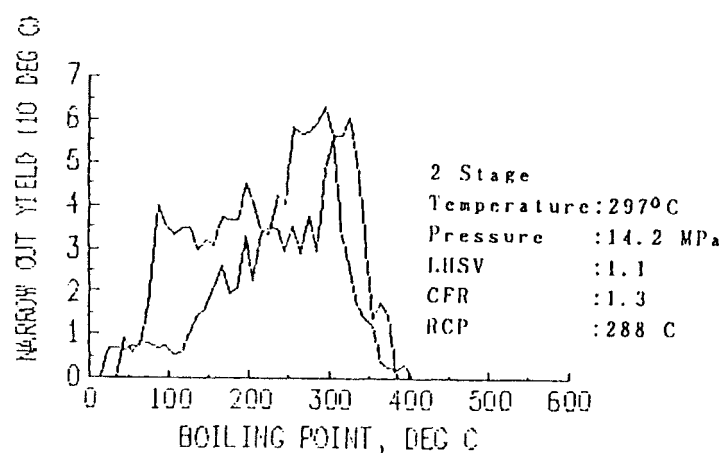


Fig. 10 Hydrocracking (jet fuel mode)

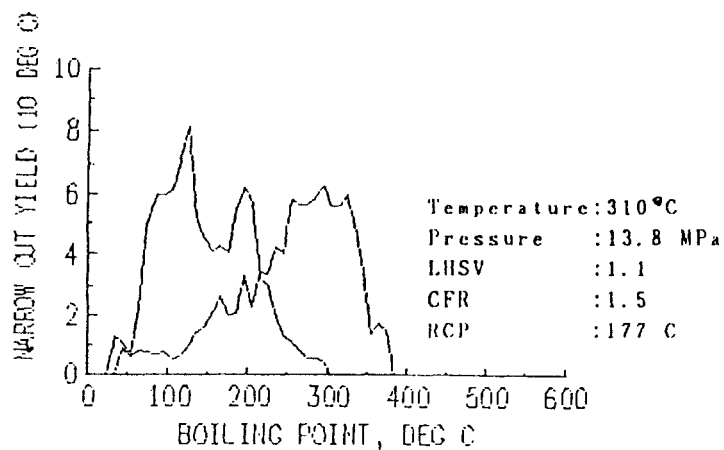


Fig. 11 Hydrocracking (gasoline mode)

Tab. 1

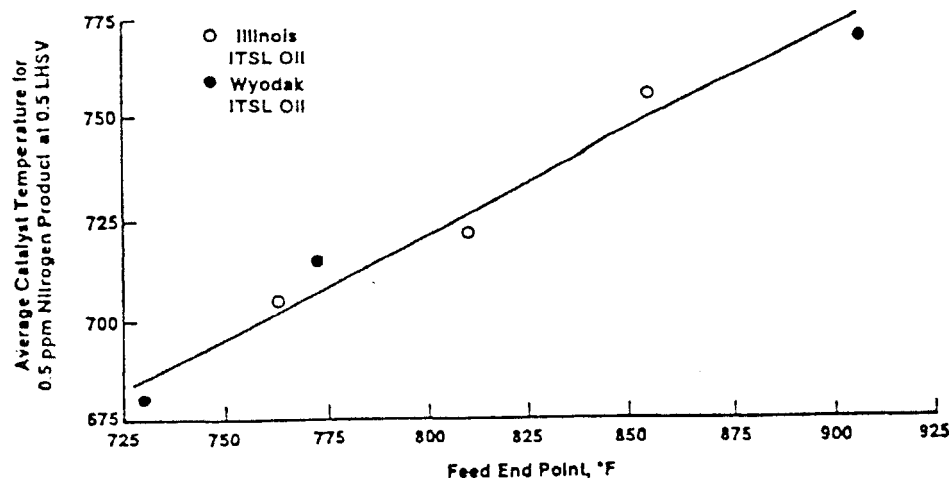
既存の技術による石炭液化油の精製 (CRCの見解)

留 分	見 解
- 3 7 0 ℃	高圧を要するが既存の技術で可能である
3 7 0 - 4 8 0	コストはかかるが既存の技術で可能である
4 8 0 -	既存の技術では困難である。

FIG 12

DOE CONTRACT DE-AC22-76ET10532
EFFECT OF FEED END POINT ON CATALYST
TEMPERATURE FOR HYDRODENITROGENATION OF
ITSL OILS WITH FRESH ICR 106 CATALYST

H₂ Partial Pressure = 2300 psia
Liquid Hourly Space Velocity = 0.5



昭和62年度 第2回分離精製技術部会資料

石炭液化油中のヘテロ化合物の

分離技術と用途の開発

—— 昭和62年度調査結果中間報告 ——

昭和63年 2月10日

新日鐵化学 株式会社

株式会社 神戸製鋼所

1. 石炭液化油中のヘテロ化合物組成について

1-1. 石炭液化油中のヘテロ化合物分析法の最近の進歩について

石炭液化油、石油重質油等の化学構造の解明は1) 構成する個々の成分の同定、2) 統計的・平均構造、3) 同族系化合物の構造分布の各概念で捉えられ、これに基づき解析法が平行して進められた。ここ数年の中で、1970年代から成分分離とMS分析を組み合わせた分析法が発展し、個々の成分の同定が飛躍的に進歩した。

成分分離の一例を図1に示す。対象油分の骨格構造、官能基によって構造類似のグループに再分離、整理する。これには分離特性の異なる種々の液体クロマトグラフィー(LC)の合理的な組み合わせが必要である。(1)

カラムの組み合わせの例を図2に示す。(3)

また抽出溶剤のリサイクルにより、分離効率を向上させるなどの工夫もみられる。その装置例を図3に示す。(4)

個々の成分の同定にはガスクロマトグラフ法が用いられるが、この分野でもさまざまな工夫がなされている。一例を以下に示す。

検出器

FID

TED(thermoionic emission detector N用検出器)

FPD(flame photometric detector S用検出器)

分離用カラム固定相の改良(例えば液晶性のpolysiloxane液体による多環芳香族異性体の分離性能の向上)(1)

多次元ガスクロマトグラフ法(MDGC) 図4 図5 (2)
超臨界ガスクロマト法
逆相ガスクロマト法

成分の同定をさらに確実に行うための一般にGCとMSが組み合わされることが多いが、この異性体の同定には、最も容易に期待される。MS法が試みられ、これにより、超臨界ガスクロマト法との組み合わせなどにより、同定がより容易になるものと期待される。

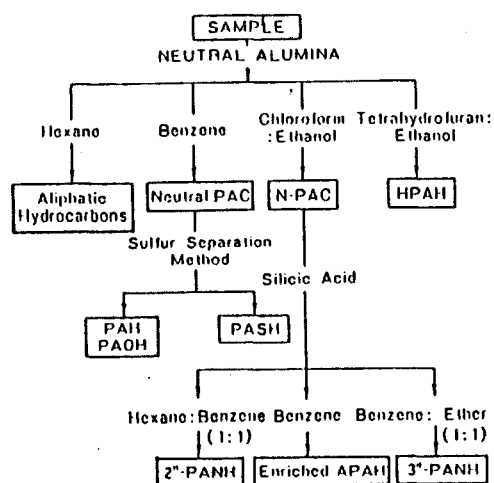


図1 重質油の化合物クラス分離 (D. W. Laterら)¹⁾。

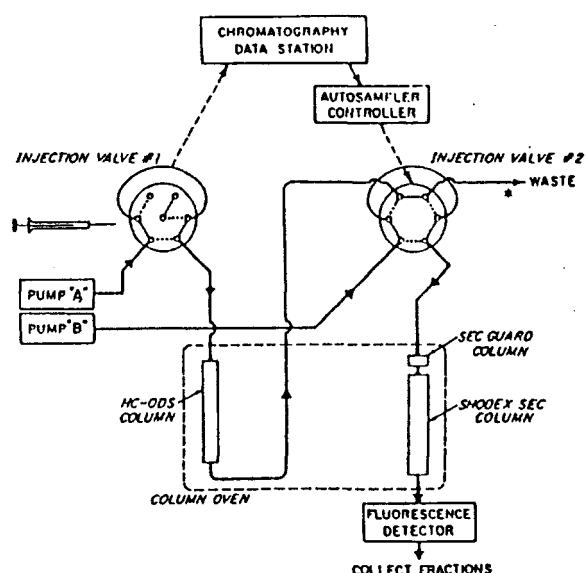


Figure 2 Block diagram of the arrangement of the pumps, columns, and valves used for the coupled-column chromatography system.

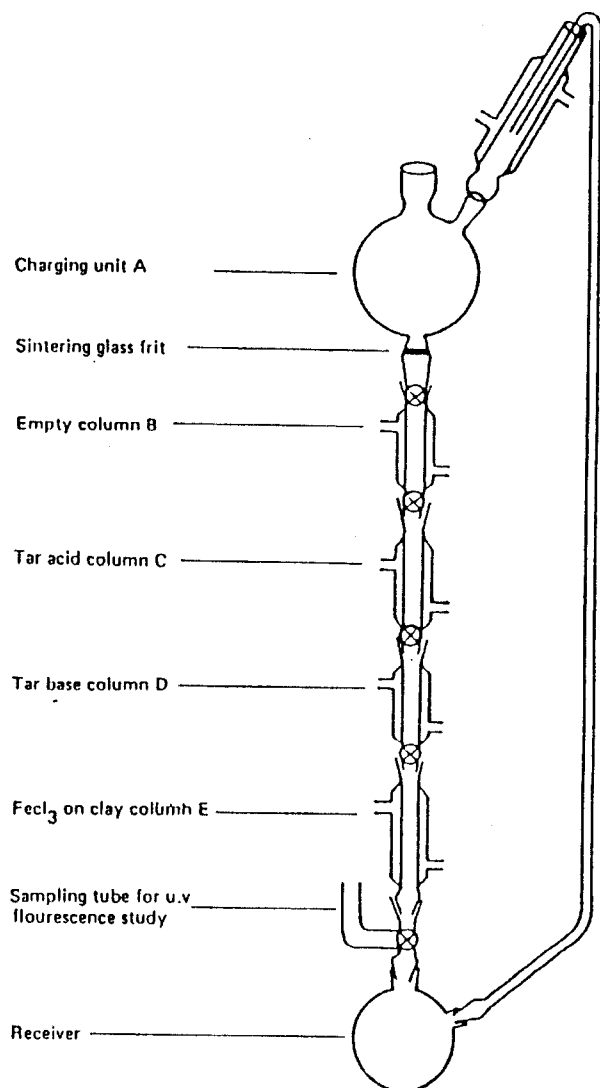


Figure 3 Column assembly for ISRC. Charging unit and receiver = 500 ml; all columns are 30 x 2 cm i.d.

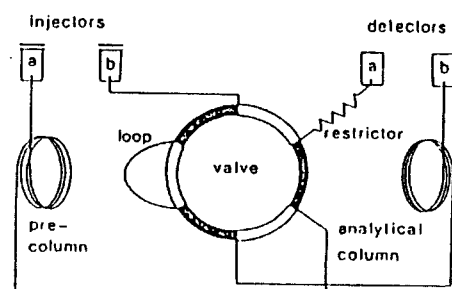


Fig. 4. Six-port valve configuration for heart-cutting.

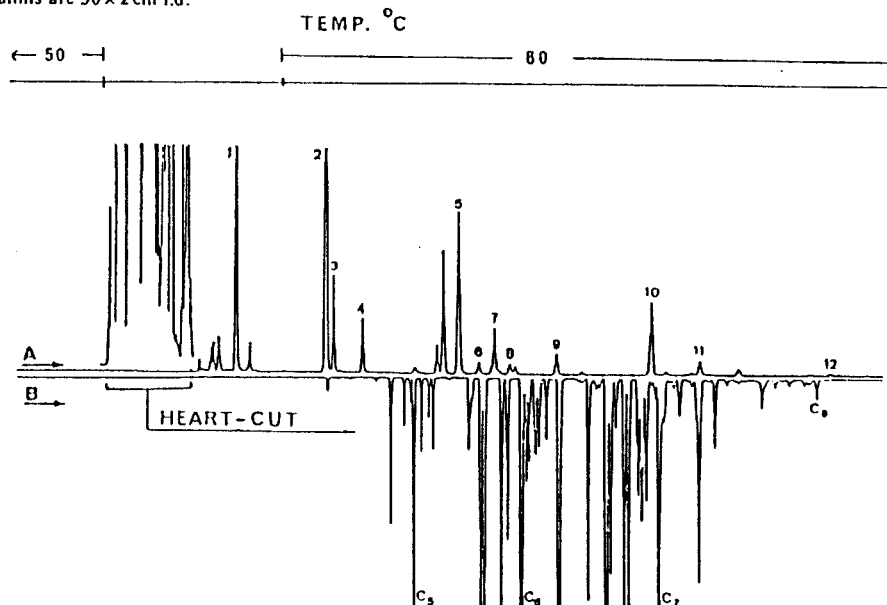


Fig. 5. Multidimensional gas chromatography (MDGC) applied to the analysis of a coal derived gasoline fraction. GC conditions: pre-column (A) 121 m polyethylene glycol CW 400, temperature programmed from 50-80°C at 3°C/min with 12.6 min initial hold. Heart-cut 12.6-17.4 min, analytical column (B) 64 m OV-1 temperature programmed from 30-50°C at 20°C/min, 50-150°C at 3°C/min, initial hold 17.4 min. H₂ carrier gas. Numbered peaks identified as follows: 1 acetone, 2 2-butanone, 3 benzene, 4 isopropylmethylketone, 5 isopropanol, 6 ethanol, 7 toluene, 8 propionitrile, 9 acetonitrile, 10 isobutanol, 11 1-propanol, 12 1-butanol. (Taken from Ref. [78].)

1-2. 石炭液化油組成の分析例

セメントの、木、三、は、析、例、析、多、の、ア、ラ、石、炭、油、炭、液、化、油、素、の、組、成、に、つ、い、て、の、分、析、例、細、し、多、く、な、る、(5)(6)(7)

え例卜、に行
例一ス分理を
、の一成処驗。
は果才性化実る
て結は酸素とい
いの、水して
つ等るで次目し
に藤いの二注と
例佐ても、にい
た。れたはかし
しるさし等る難
析あ告化彼えは
分が報液。与去
て例でりるを除
し析こよあ響な
目分こにて影全
注の、応徴な完
て等す反特うの
い(9)示ブがよ類
つ(10)に一とのル
に(1)2レこど一
分(9)、クいがノ
成(1)ト高物エ
性藤表一に合フ
極佐びオも化に
の(8)及をと口特
中(7)炭分テ。
油、褐成へる
化本6ア性らい
液杉図リ基れて
ばをう塩こつ

液化油中の酸素化合物に注目した分析例を参考文献に上げる。11)

12) 13) 14)

化学イオン化法により異性体の分別が可能なのが報告されている。

。例の法味
る析物化興
げ分合シど
あの化才な
にど素イる
獻な窒学す
文類お化測
考シな予
参リ。19)を
をノす。数。
例キ示る指す
析、にな持示
分類9に保に
タル、考の3
し一8参口表
目ド図がクを
注シを説スレ
にイ例総ガこ
物、一の、
合類の島かる
化ル果小ほい
素一結、のて
窒ゾ。は別れ
のバるて分さ
中ルいいの告
油力てつ体報
化、れに性が
液類さ法異果
タン告方る結
まミ報析よる
アが分にあ

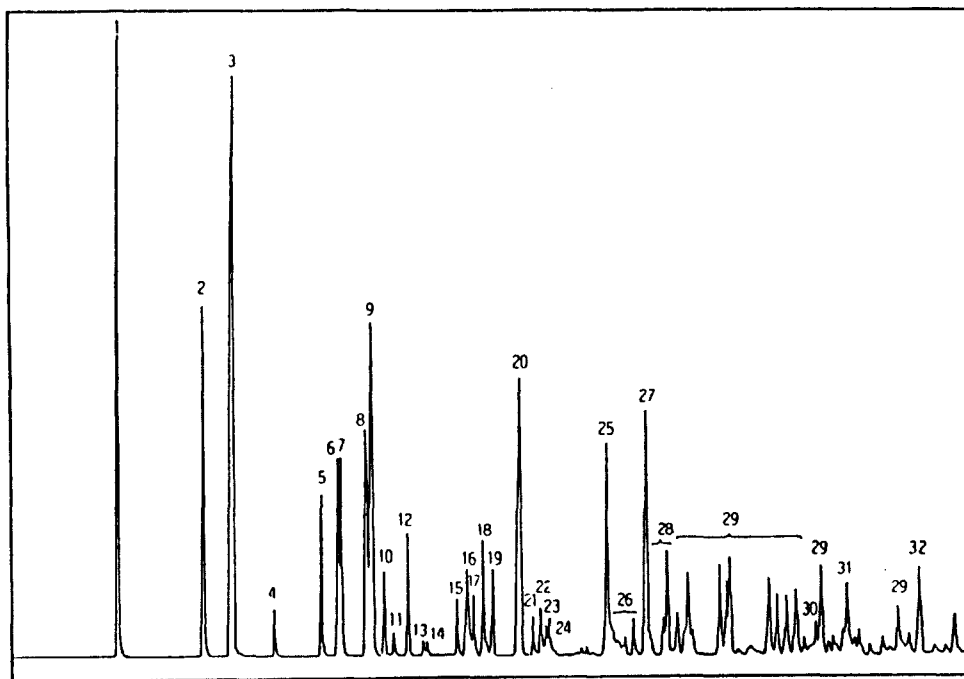


Fig. 6 GC/FID profile of acid fraction in middle distillate derived from brown coal

Table 1 GC analysis of acid fraction in middle distillate
derived from brown coal (wt. %)

1	Phenol	1.32	19	C-9 Phenol	0.25
2	o-Cresol	0.75	20	p-n-Propylphenol	1.34
3	m, p-Cresol	2.50	21	Trimethylphenol	0.13
4	2,6-Dimethylphenol	0.11	22	Trimethylphenol	0.17
5	o-Ethylphenol	0.43	23	C-9-Phenol	0.23
6	2,4-Dimethylphenol	0.73	24	C-10-Phenol	0.07
7	2,5-Dimethylphenol	0.36	25	4-Hydroxyindan & C-10-Phenols	1.07
8	p-Ethylphenol	1.03	26	C-10-Phenols	0.31
9	m-Ethylphenol & 3,5-Dimethylphenol	1.13	27	5-Hydroxyindan & C-10-Phenol	1.17
10	2,3-Dimethylphenol	0.20	28	C-10-Phenols	0.53
11	C-9-Phenol	0.10	29	C-10 & C-11-Phenols	4.01
12	3,4-Dimethylphenol	0.33	30	5,6,7,8-Tetrahydro- 1-naphthol	0.18
13	o-iso-Propylphenol	0.04	31	5,6,7,8-Tetrahydro 2-naphthol	0.54
14	2,4,6-Trimethylphenol	0.06	32	2-Phenylphenol	0.50
15	o-n-Propylphenol	0.18			
16	p-iso-Propylphenol	0.44			
17	C-9-Phenol	0.23			
18	2,3,6-Trimethylphenol	0.41		Total	20.85

Table 2 GC analysis of basic components in middle distillate
derived from brown coal (ppm)

1	3-Methylpyridine	200	29	quinoline	1380
2	2,6-Dimethylpyridine	100	30	2-n-Propylaniline	340
3	2-Ethylpyridine	40	31	Iso-quinoline	590
4	2,4-Dimethylpyridine	420	32	*Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	540
5	2,5-Dimethylpyridine		33	*Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	510
6	2,3-Dimethylpyridine	100	34	2-Methylquinoline	1290
7	3-Ethylpyridine	90	35	8-Methylquinoline	180
8	Ethylmethylpyridine	100	36	1,2,3,4-Tetrahydro- quinoline	2780
9	Aniline	120	37	-	240
10	2,4,6-Trimethyl- pyridine	140	38	6-Methylquinoline	490
11	Trimethylpyridine	130	39	Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	1170
12	Trimethylpyridine	130	40	3-Methylquinoline	290
13	Ethylmethylpyridine	100	41	4-Methylquinoline	230
14	Ethylmethylpyridine	60	42	Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	390
15	Trimethylpyridine	60	43	Dimethylquinoline	140
16	-	100	44	*Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	130
17	2-Methylaniline	880	45	*Ethylquinoline	140
18	4-Methylaniline	190	46	*Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	220
19	3-Methylaniline	110	47	2,6-Dimethyl- quinoline	630
20	-	120	48	Methyl-1,2,3,4- tetrahydroquinoline	210
21	Ethylmethylpyridine	200	49	-	360
22	-	130	50	2-Phenylpyridine	120
23	2-Ethylaniline	380	51	Acridine	570
24	-	160	52	1,2,3,4-Tetrahydro- carbazole	120
25	Dimethylaniline	440	53	Carbazole	5990
26	Dimethylaniline	140			
27	Dimethylaniline	170			
28	-	160			
29	5,6,7,8-Tetrahydro- quinoline	1270		Total	25290

* Presumed by GC/MS

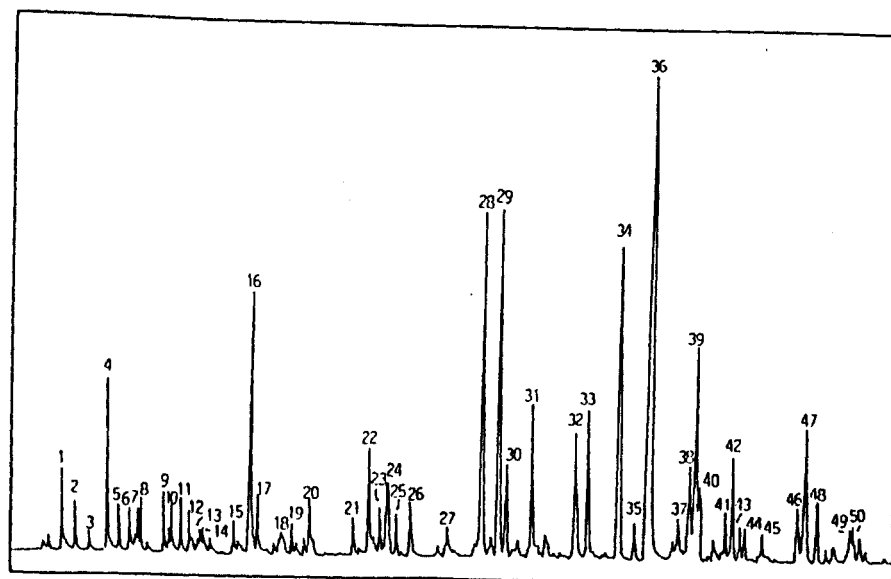


Fig. 7 GC/FID profile of base fraction in middle distillate derived from brown coal

表 3 RIの実測値と計算値の比較

化 合 物	OV-101 (150°C)			PEG 20M (150°C)		
	RI _{obs}	RI _{calc}	n ^a	RI _{obs}	RI _{calc}	n ^a
pyridine	744.6	748.0	+3.4	1241.5	1243.2	+1.7
2-methylpyridine	814.0	811.9	-2.1	1268.3	1265.1	-3.2
3-methylpyridine	859.1	859.9	+0.8	1354.3	1354.9	+0.6
4-methylpyridine	862.7	861.1	-1.6	1363.5	1364.5	+1.0
2,3-dimethylpyridine	940.3	949.5	+9.2	1410.5	1424.3	+13.8
2,4-dimethylpyridine	923.9	922.9	-1.0	1390.1	1387.2	-2.9
2,5-dimethylpyridine	925.9	921.9	-4.0	1377.6	1371.4	-6.2
2,6-dimethylpyridine	875.8	873.7	-2.1	1207.9	1200.1	-7.8
3,4-dimethylpyridine	999.9	998.7	-1.2	1520.3	1523.4	+3.1
3,5-dimethylpyridine	972.4	969.7	-2.7	1468.7	1467.1	-1.6
2,4,6-trimethylpyridine	982.4	982.6	+0.2	1409.1	1410.4	+1.3
quinoline	1227.5	1229.1	+1.6	1910.1	1919.0	+8.9
isoquinoline	1248.4	1248.4	0.0	1955.1	1955.1	0.0
2-methylquinoline	1293.3	1293.9	+0.6	1942.1	1940.1	-2.0
4-methylquinoline	1356.7	1357.5	+0.8	2061.0	2065.7	+4.7
6-methylquinoline	1334.6	1333.0	-1.6	2016.3	2015.7	-0.6
7-methylquinoline	1334.2	1333.0	-1.2	2016.1	2015.7	-0.4
8-methylquinoline	1304.0	1304.0	0.0	1925.7	1925.7	0.0
2,4-dimethylquinoline	1417.7	1420.2	+2.5	2084.9	2086.5	+1.6
2,6-dimethylquinoline	1399.0	1397.8	-1.2	2039.1	2036.0	-3.1
2,7-dimethylquinoline	1399.5	1397.8	-1.7	2037.3	2036.0	-1.3

$$^a D = RI_{calc} - RI_{obs}$$

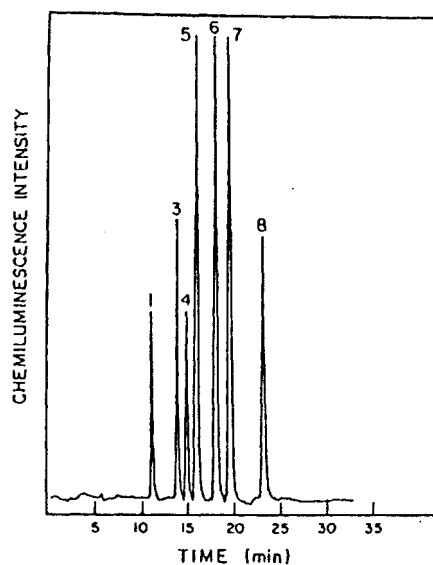


Figure 8 HPLC chromatogram of seven amino-PAH standards with chemiluminescence detection, 75% acetonitrile at 0.7 mL/min with two Zorbax-ODS columns in series: (1) 1-aminonaphthalene, 250 pg; (3) 2-aminofluorene, 3.0 ng; (4) 9-aminophenanthrene, 150 pg; (5) 1-aminoanthracene, 110 pg; (6) 3-aminofluoranthene, 50 pg; (7) 1-aminopyrene, 80 pg; (8) 6-aminochrysene, 140 pg.

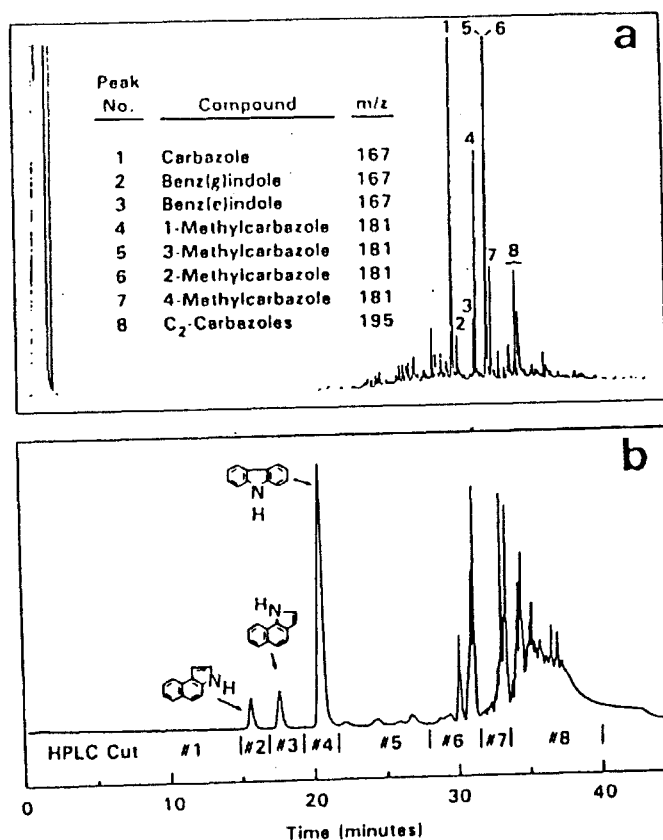


Figure 9 (a) Capillary gas chromatogram of the pyrrolic-PAH isolate of SRC II HD. (b) High-performance liquid chromatogram of the pyrrolic-PAH isolate of the SRC II HD. See experimental section for g.c. and h.p.l.c. conditions

1.-3. 石炭液化溶剤の平衡組成について

分岐を休く接
成実化全短直
性変。がい
極一成分さ
、レ組示長た
がクのに持
るト物4鎖を
あ一合1側程
々才化、ル工
多、口3キ化
が、テ1ル素
論等へ、ア水
議田、2、の
、真い1と
は、行、1増
てい、1増は
いな、1増は
つ少、1増は
には、1増は
成の返1化
組の返1化
衡た縁を
平の果を
の論回結、
剤て6、
溶い、
化つが
液に、
炭成あ
石組は
ので追
的なる
な液

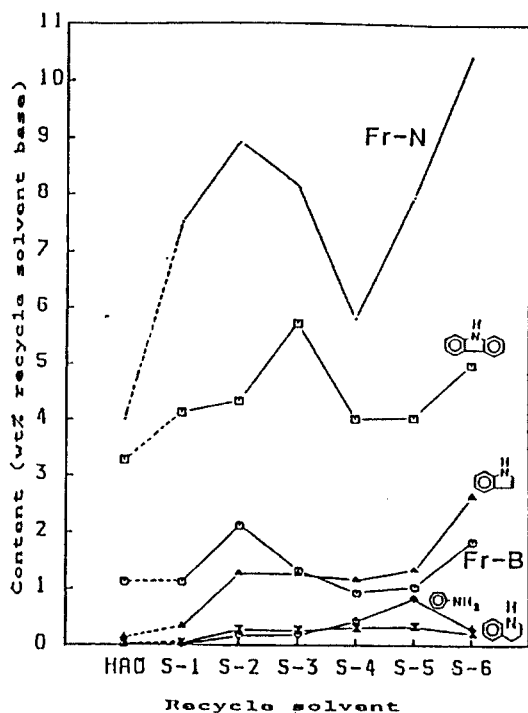


Fig. 10 The change in content of nitrogen compound types, Fr-B and Fr-N with recycling

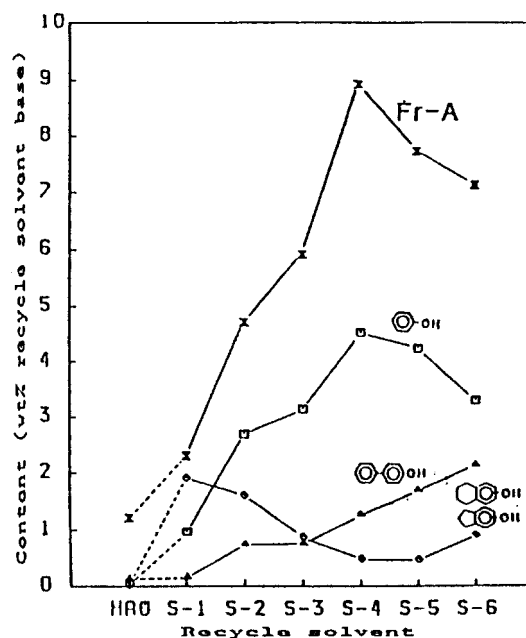


Fig. 11 The change in content of oxygen compound types and Fr-A with recycling

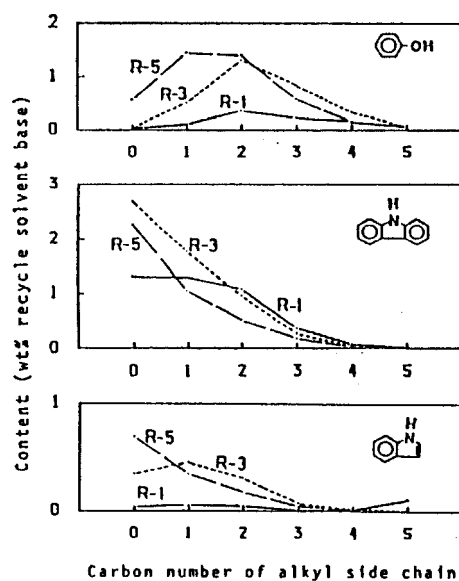


Fig. 12 The distribution of carbon number of alkyl side chain for Phenols, Carbazoles and Indoles

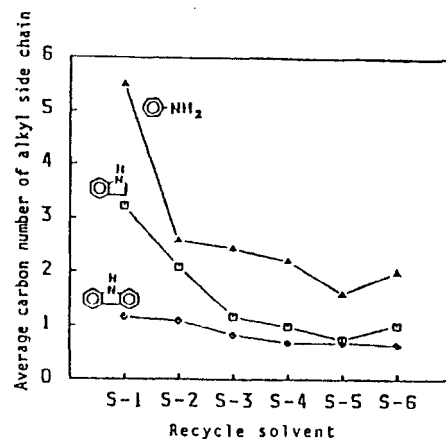


Fig.13 The change in average carbon number of alkyl side chain for Anilines, Indoles and Carbazoles with recycling

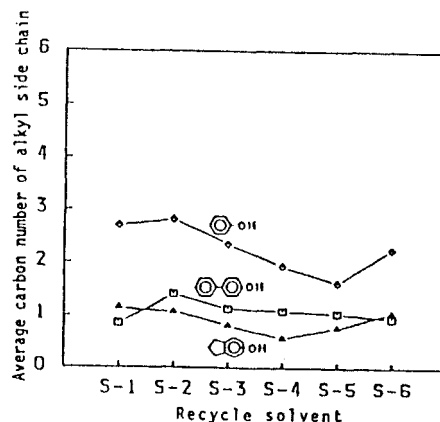


Fig.14 The change in average carbon number of alkyl side chain for Phenols, Phenylphenols and Indanols with recycling

参考文献

- 1) 横山、真田 化学と工業 41 (1) 29 ('88)
- 2) J.M.Charlesworth Fuel Processing Tech. 16 99 ('87)
- 3) K.Ogan and E.Katz Anal. Chem. 54 469 ('82)
- 4) T.K.Ghosh et.al. Fuel 66 (2) 165 ('87)
- 5) 三木、杉本 日化誌 1983 (5) 697
- 6) 三木、杉本 日化誌 1983 (5) 704
- 7) 三木、杉本 燃協誌 63 (1) 28 ('84)
- 8) 杉本、三木、山田谷、大場 日化誌 1984 (5) 755
- 9) 佐藤、田辺、内野、横山、真田 日化誌 1984 (12) 1964
- 10) 三木、山本、斎藤、佐藤 燃協誌 66 (12) 1002 ('87)
- 11) K.Organ and E.Katz Anal. Chem. 53 160 ('81)
- 12) W.H.McClennen, H.L.C.Meuzelaar, G.S.Metcalf and G.R.Hill Fuel 62 (12) 1422 ('83)
- 13) M.V.Buchanan Anal. Chem. 56 546 ('84)
- 14) C.W.Wright, E.K.Chess, D.L.Stewart, D.D.Mahlum and D.D.Dauble Fuel Processing Tech. 16 227 ('87)
- 15) K.E.Singleton et.al. Fuel 66 (1) 74 ('87)
- 16) D.W.Later et.al. Fuel 66 (10) 1347 ('87)
- 17) A.D.Bianco, M.Zaninelli and G.Girardi Fuel 66 (1) 55 ('87)
- 18) K.W.Sinwardson et.al. Anal.Chem. 56 1096 ('84)
- 19) 小島 燃協誌 66 (8) 687 ('87)
- 20) 横山、田辺、佐藤、真田 燃協誌 65 (9) 721 ('86)
- 21) 横山、田辺、佐藤、真田 燃協誌 65 (10) 819 ('86)
- 22) M.Aiura, T.Masunaga and Y.Kageyama Fuel Processing Tec. 14 13 ('86)
- 23) 大隈、矢内、斎藤、中子 燃協誌 66 (12) 1011 ('87)

2. 液化油中のヘテロ化合物の工業的分離方法

石炭液化油中のヘテロ化合物等の組成調査結果を考慮しながら、各種分離技術の適用の可能性について調査を行っている。

対象分離技術としては、既に行われた「石炭液化油の原料化の可能性及びその技術開発に関する調査」（昭和59年度から昭和61年度、新エネルギー総合開発機構から（社）燃料協会に委託）にもあげられている蒸留冷凍技術、抽出技術（熱水、酸、及びアルカリ抽出）、超臨界ガス抽出技術、圧力晶析技術、冷却晶析技術、吸着技術、液体膜分離技術等がある。

分離技術に要求される課題としては、

- (1) 多成分の分離を選択性良く行える方法であること
- (2) 大量処理ができるプロセスであること
- (3) 分離費用（設備費、運転費など）が安く、省エネルギー型であることがあげられる。

また、液化油からヘテロ化合物を目標の効率で除去する「粗分離」技術と、その後目的物質を目標の純度まで精製する「高純度精製」技術との組み合わせが必要になるものと考えられる。本年度はこれら分離技術の中、粗分離技術に重点をおいて調査を進めた。

2-1. アルカリ抽出法

液化油中に比較的多量に含まれており、それを除去することによる大幅なアップグレーディングコストの低減が期待されるフェノール類に関して、最も一般的な分離方法の一つはアルカリ水溶液による抽出法である。^{1) 2)}

古くからタール工業において実施されている一例を 図15 に示す。

また、大量の液化油を処理することから、図16 に示すように特定の沸点範囲の留分を重点的に処理し、全体の効率を高める工夫も考えられる。

2-2. 酸抽出法

液化油中の窒素化合物はピリジン、キノリン及びそれらのアルキル誘導体、アニリン類等である。

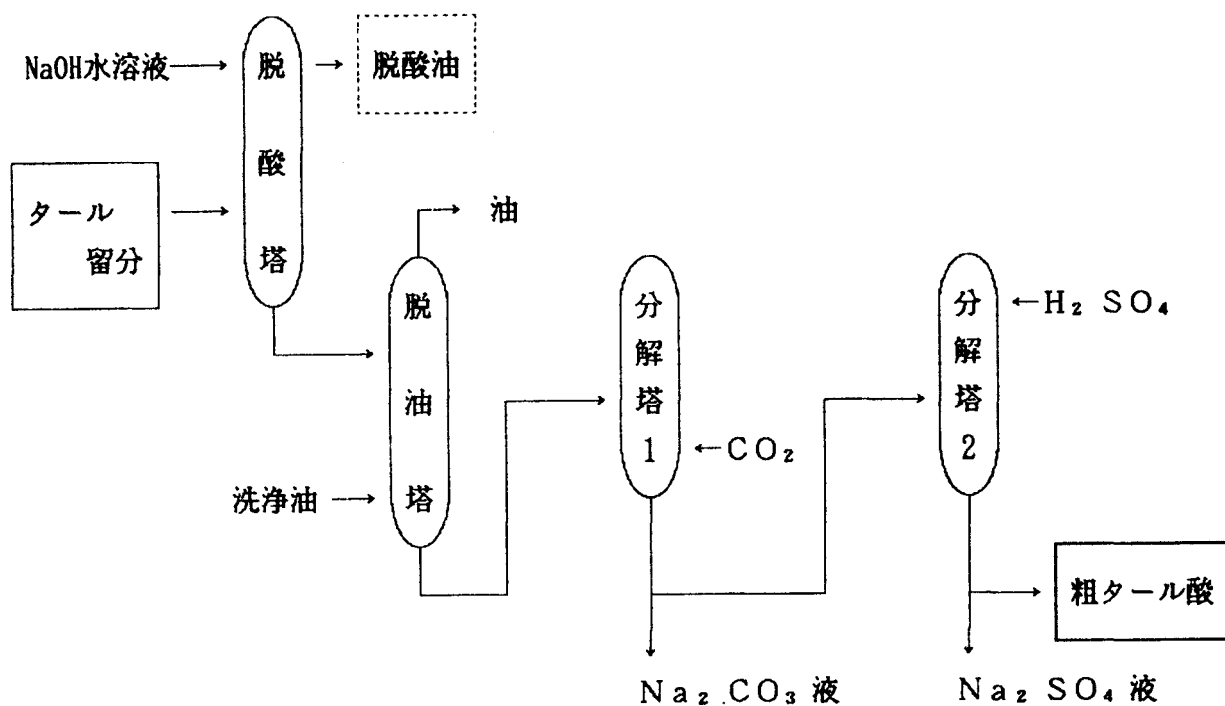
従来より、タール工業ではピリジンは硫安母液、軽油留分から、またキノリン類は中油留分からいずれも酸抽出－アルカリ処理により得られている。（図15）

2-3. 熱水抽出法^{3) 4)}

液化油中のフェノール類の抽出では、向流接触型抽出（230℃）により、除去率80%前後で高純度の酸性油（中性油、1%含有）を得ている。⁴⁾

図15 タール酸、塩基の抽出

1. タール酸の抽出



2. タール塩基の抽出

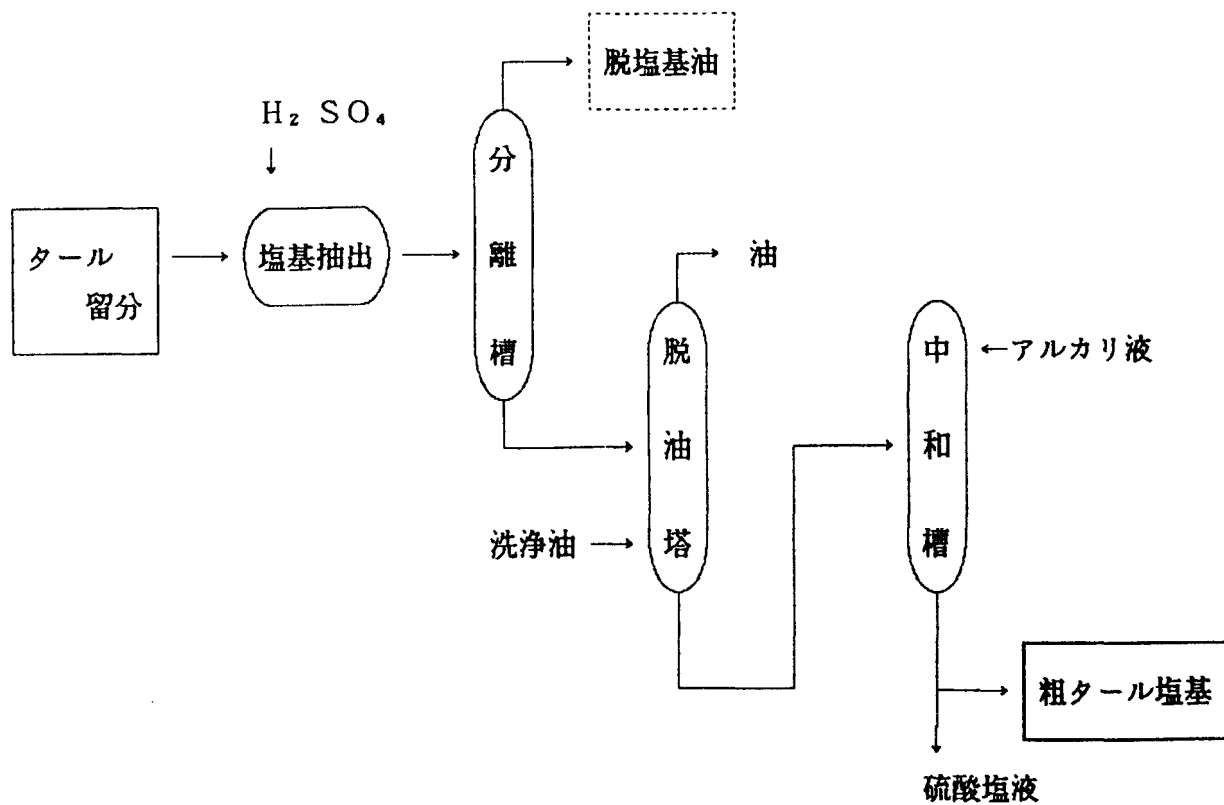
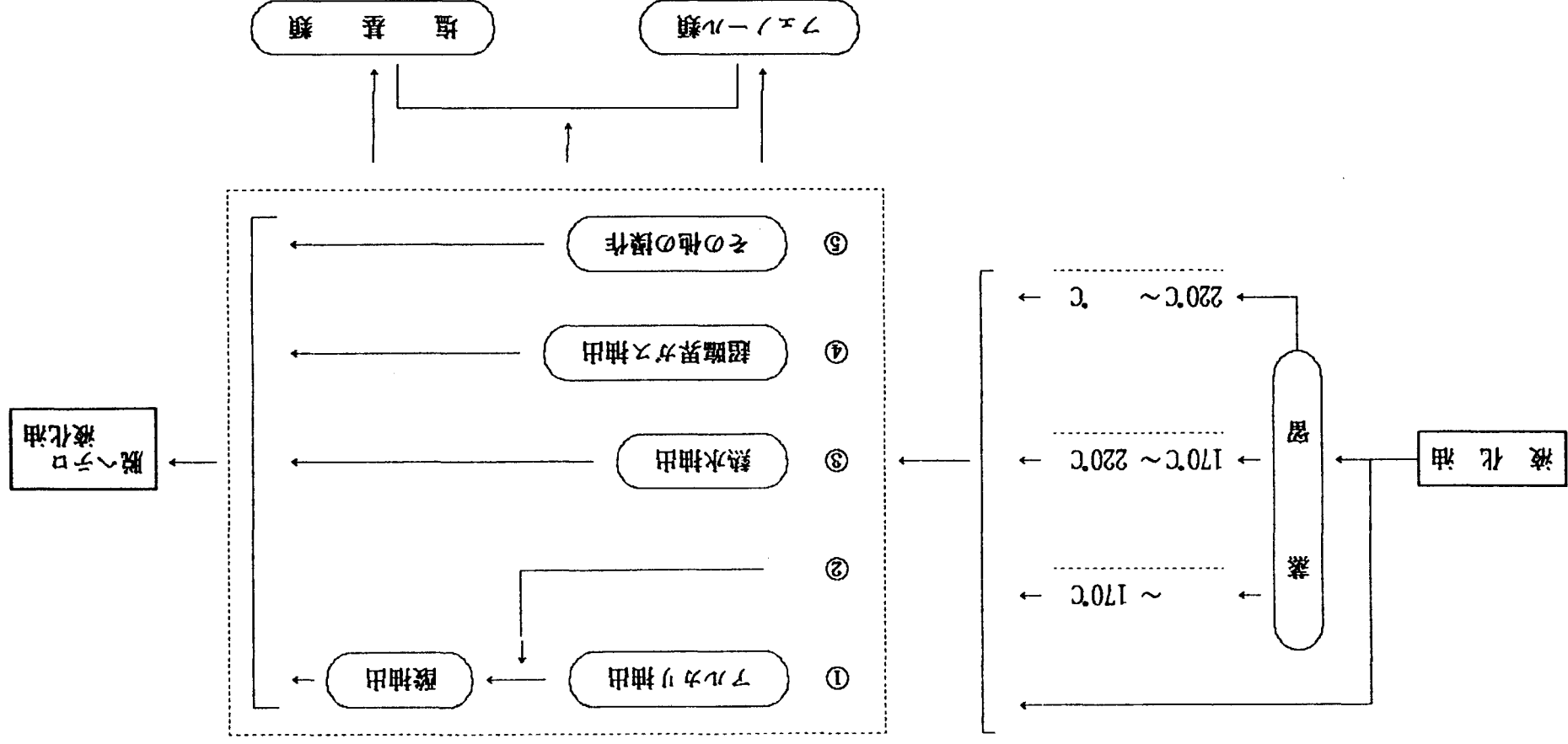


図16 液化油からヘテロ化合物(O, Nなど)の分離



2-4. 超臨界ガス抽出法 ^{5) 6) 7) 8) 9)}

本技術は、原理的に極めて優れた特徴を持っており、液化油中のヘテロ化合物を選択的に抽出する場合、溶剤を選べば有効な分離技術に発展する可能性があり、今後の開発が期待される。

表4 超臨界ガス抽出の応用分野 ⁷⁾

開 発 段 階	応 用 例
商業化	重質油の脱アスファルテン (ROSE法)
パイロットプラント	エタノール濃縮 廃油の再生 石炭液化油の脱灰
研究	石油製品の分離 モノマーとポリマーの分離 超臨界ガスクロマトグラフィー

表5 溶剤の臨界値 ^{5) 7)}

物 質 名	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (bar)	臨界密度 (g/l)	備 考
C ₂ H ₄	9. 2	5 0. 3	2 1 7	*
CO ₂	3 1. 0	7 3. 4	4 6 8	
C ₃ H ₈	9 6. 6	4 2. 4	2 1 7	
NH ₃	1 3 2. 4	1 1 2. 7	2 3 5	
C ₂ H ₅ OH	2 4 0	7 9. 9	2 7 2	*
C ₆ H ₆	2 8 8. 9	4 8. 9	3 0 2	
C ₇ H ₈	3 1 8	4 0. 6	2 9 0	
H ₂ O	3 7 4. 1	2 2 0. 4	3 2 2	

(注) * 利用例： 薬効成分抽出、脱カフェイン、食用油抽出、脂肪酸分別
重質炭化水素処理（分別、脱れき）

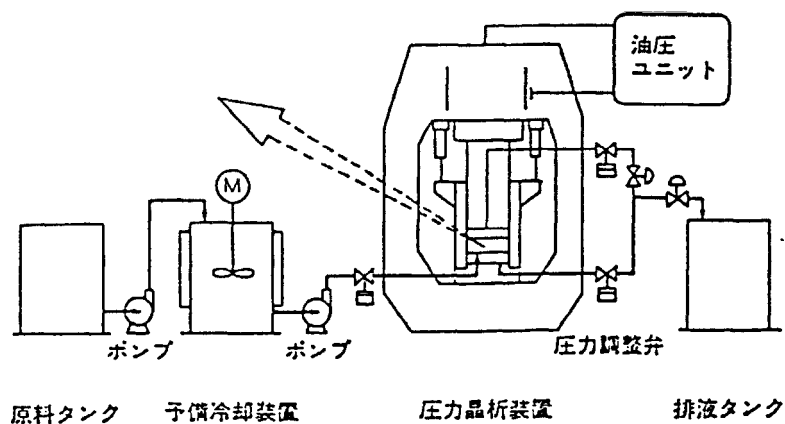
2-5. 圧力晶析法 ^{10) 11) 12)}

圧力晶析法は晶析のための系の変数として圧力を採用している新しい精製技術である。圧力晶析装置概念図を図17に示す。

m, p-クレゾール混合物からのp-クレゾール分離精製プロセスがその一例であり、純度99.5%以上の製品が年間数百t生産されている。

今後の基礎研究（固・液平衡データの蓄積），装置の大型化等により，液化油成分の精製技術となることが期待される。

図17 圧力晶析装置



文 献

- 1) H. Narita, et al, Fuel science & Tech.Int', 4 (2), 159 ('86)
- 2) 日本芳香族工業会編：芳香族及びタール工業ハンドブック，p 82 ('78)
- 3) 淵ほか，コールタール：1 (8)，21 ('49)；1 (9)，24 ('49)
- 4) 宗像，化学研究の開発技術について，p 71 ('68)
- 5) 新井，BIO INDUSTRY，3 (8)，60 ('86)
- 6) 長浜，第57会化学機械談話会「超臨界流体抽出と圧力晶析」p 1 (S60.2.21)
- 7) 長浜，化学工学，47 (4)，206 ('83)
- 8) 有馬，化学装置，1985 (12)，21
- 9) 中島ほか，第19会化学工学協会秋季大会講演予稿集，p 328 ('85)
- 10) 守時，化学工学論文集，5 (1)，79 ('79)
- 11) 守時ほか，化学経済，1984 (11)，25
- 12) 葛籠，化学と工業，41 (1)，43 ('88)