

# 北海道工業開発試験所技術資料

第 13 号

諸外国における石炭転換エネルギー開発の  
現況とそれらの関連基礎研究

平成元年 9 月

工業技術院  
北海道工業開発試験所

諸外国における石炭転換エネルギー開発の  
現況とそれらの関連基礎研究

資源エネルギー工学部

小谷川 毅

前河 涌典

# 諸外国における石炭転換エネルギー開発の現況とそれらの関連基礎研究

## 目 次

まえがき

1) 石炭エネルギー開発の経過と現況	1
1-1) 石炭の直接液化	1
1-1-1) これまでの直接液化プロセス	1
a) H-coal 法	1
b) SRC-I および II ( Solvent-Refined Coal )	1
c) EDS プロセス ( Exxon Donor Solvent )	1
1-1-2) 新しい石炭液化技術	1
a) Two-stage liquetaction ( TSL )	1
b) Catalytic Two-stage Liquefaction ( CTSL )	2
1-2) 諸外国における石炭の直接液化プロセスの開発状況	3
a) 米国	3
b) オーストラリア	3
c) 西独	3
d) 英国	3
e) カナダ	3
1-3) 石炭/重質油の Co-processing	4
1-3-1) 米国におけるイニシアティブ	4
1-3-2) Co-processing のイニシアティブ	4
1-3-3) Alberta Research Council における Co-processing	8
a) 水素及び CO/steam 雰囲気下での Co-processing	8
b) 2 段法による Highvale 炭とピチューメンとの Co-processing	9
c) モリブデン酸カリウム ( $K_2MoO_4$ ) を触媒とする 2 段法 Co-processing	12
1-3-4) CANMET における石炭エネルギー開発	15
a) CANMET Co-processing	16
b) CANMET Co-processing の特色	19
c) Co-processing における触媒開発	23
2) 石炭液化, 並びに, Co-processing に関連基礎研究	31
2-1) $^{13}C/^{12}C$ 同位体分析法	31
2-2) 重水素トレーサーを用いた石炭の水素化反応機構	34
2-2-1) 重水素ガスによる交換反応	35
2-2-2) 重水素化ドナー溶媒による H-D 交換反応	40
a) 硫黄化合物の効果	41
b) 含酸素化合物の効果	44
c) 易還元性化合物の効果	48
2-3) 石炭液化反応におけるフリーラジカルの挙動	53
2-3-1) C-C 結合の解離と外部水素の役割	53
2-3-2) ESR による石炭中のラジカル挙動	56

a) SRC 生成物中のラジカル分布 .....	56
b) ドナー溶媒共存下のラジカル挙動 .....	57
c) 高温高圧キャビーターによるラジカルの <i>in-situ</i> 測定 .....	57

# **Review on recent advances in coal-derived syncrudes and their related fundamental studies**

Takeshi KOTANIGAWA

Yosuke MAEKAWA

## **Synopsis**

The first chapter ;

According to a number of recent reports, World-wide reserves of conventional light crude oil are declining. Further, additional research, development and demonstration of processes have directed to increasing the domestic supply of oils for self-sufficiency. At this time, short-time supply of energy seems to be very stable, but long-time energy supply and demand, especially for Japan, is still vague.

This report goes on one step further. It focuses to embed the processes of recent advances in coal liquid technology out of Japan and reviews direct coal liquefaction and coal / bitumen co-processing in Canada and U. S. A.

On the direct coal liquefaction, two-stage coal liquefaction which has been developed in Alberta Research Council is reviewed. Particular improvement of this process is that coal is sufficiently solubilized by operation under CO / steam and CO / H<sub>2</sub>. On the co-processing, CANMET has successfully developed new catalysts for the production of syncrudes, which are the CANMET additive and MEHT (Metal exchanged hydrous titanium) catalysts.

The second chapter ;

Three fundamental researches related to coal conversion are reviewed.

1) <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotopic technique.

In order to optimize the upgrading process, one needs to know in what proportion each feedstock, coal, or bitumin, contributes to each product fraction, but conventional analytical methods are neither able to measure nor distinguish the contribution from either feedstocks in the synthetic products. Therefore, the inherent difference in the <sup>13</sup>C/<sup>13</sup>C ratio between most coals and bitumen can be utilized as an isotopic tracer to assess the efficiency of co-processing.

2) H-D exchange technique

Deuterium in molecular form and in other labelled reactants is widely used as a tracer in coal hydrogenation chemistry in order to investigate the incorporation of deuterium into coal liquids, mechanism of hydrogenation process and coal structures by composition of the partially deuterated methanes such as CD<sub>4</sub>, CD<sub>3</sub>H, CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and CDH<sub>3</sub>, appeared by the decomposition of the deuterated coal.

3) Free radical chemistry

Coal liquefaction basically involves the partial breaking down of the complex coal structures into small molecules. The degradative process is primarily thermal in nature and is normally carried out in the presence of high pressure molecular hydrogen and with both molecular hydrogen and a donor solvent in a

range of temperatures between 400 °C and 500 °C. Therefore, it is essential for the coal liquefaction to study abstraction of molecules and hydrogen shuttling to the free radicals formed during the coal liquefaction.

Conclusive findings through this reviews are that coal liquid technology has made significant advances over the last two decades and particularly in the last five years. In the conclusion from a long-term option, coal liquefaction has reached a potentially economic and viable stage in the mid to latter 1990s and the co-processing, the simultaneous conversion of crude bitumen and coal, has become an upgrading technology of special near-term merit.

## ま え が き

オイルショックを受けてエネルギー問題がパニック状態に陥ったことが嘘であるかのように最近の原油価格は非常に安定している。その上に立った経済活動も活発であるため我々の脳裏からあのオイルショックの危機感が日に日に薄れて行くようである。しかし、石油は地下資源である以上その埋蔵量は有限であり、必ず、終息期を迎える。その場合、石油にとって代わるエネルギー源となるものに原子力、核融合が挙げられるが、今の時点で最も現実的なエネルギー源は石炭であろう。その埋蔵量は石油の10倍以上といわれており、はなはだ心強い。カナダ等では石炭に加えてオイルサンド、オイルシェール、天然ガス等、相当量の地下資源も確認されている。

オイルショック以後、石炭液化やオイルサンドの水素化処理による液体燃料の実用製造は行われているが、実用化の途は非常に険しい。石炭液化に不可欠の安価な水素源の確保、有効水素化率の向上、低シビアリティでの反応率の向上、アップグレーディング、製品の貯蔵安定性、石油製品との相溶性等、数多くの問題がなお研究段階にあり未解決である。

このような状況下にあつて、世界各国では石油代替エネルギー開発に積極的に取り組んでいる。例えば、石炭の直接液化に関する R. Lumpkin (Amoco co.) の Alternate Fuel Council における発言を引用するならば、

1983年以降、Table 1 に示したように石炭液化研究は目ざましい技術的進歩を遂げてきたのである

Table 1 Direct Coal Liquefaction Evolution

	1935 I.G. Farben	1945 Billingham	1980 H-Caol	1986 Wilsonville
Pressure, PSI	10,000	3,000	3,000	2,800
Maximum Temp., °F	900	870	850	825
Coal Conversion, % M.A.F.	—	94	94	94
Hydrogen Consumption, % M.A.F.	14	8	6	5.6
Yields, % M.A.F. Coal Feed				
Hydrocarbon Gases	30	25	11	7
Distillable Liquids	54	54	51	65

が、今日までのところあまり受け入れられていない。従つて、1980年代は石油価格の低下によって、当時、80ドル/bbl以上と設定されていた石炭液化油に対する興味はざん減してゆくであろう。この中であつて、石炭液化の技術的改良を遂げた Amoco, Co. の新しい液化プロセスの経済評価を行ったところ、従来のプロセスに比して60%のコストダウンが見込まれ、35ドル/bblで液化油を得る見通しを得ている。さらに、もし、石炭中の酸素が全て炭酸ガスに、硫黄と窒素が全て硫化水素とアンモニアに転化されれば、ガソリン収率は25%に上昇することも明らかになってきた。しかし、この目標を達成するにはいくつもの技術的障害を越えなければならない。最近、Wilsonvilleの研究所では既存のプロセスを大幅に変える事なく、液化油の収率を石炭の80—85%に高めることに成功している。この結果に基づけば、液化油コストは25ドル/bblとなり、数年後には20ドル/bblと夢ではないとされている。いずれにしても、石炭の直接液化に関する研究くらい定常的な研究の継続が重要な課題はな

い、と指摘している。

筆者は、1988年3月、Co-processing 関連の研究および調査のためカナダ、エドモントン市にある Alberta Research Council に出張を命じられた。同国滞在中、数多くの研究者と会い、Co-processing に関してはもちろんのこと、広く、石炭エネルギー開発に関する議論をする機会に恵まれた。このことに関してカナダ側の関係各位はもとより国内の関係各位に対してもこの紙面を借りて深く感謝する。帰国後も、Co-processing をはじめ、石炭エネルギーに関する資料を幅広く補充することが出来た。しかし、今日の膨大な石炭エネルギー開発の現状を網羅することなど到底出来ることではないし、そのような大それたことを目指したものでもない。その後、石炭エネルギー開発に携わる我々自身の資料の1つとしてこれらを整理しまとめてみた。従って、この資料が石炭エネルギー開発の進歩に多少なりともお役に立つことができれば望外の喜びである。読者のご批評を賜りたい。



## 1) 石炭エネルギー開発の経過と現況

### 1-1) 石炭の直接液化

石炭を高圧水素共存下で液化する方法は、1914年、ドイツの Bergius によって最初に始められたことは周知である。ドイツにおいては、第2次大戦中、Bergius 法による12基の石炭液化プラントが稼働し、褐炭、タール、ピッチ、石炭から70,000 bbl/d のガソリンを製造していた。戦後、これらのプラントは閉鎖されたが、今日に至ってもなお Bergius 法に関する基礎研究、特に、プロセスの改良、反応圧の低下、液収率の向上、液化油のアップグレード等に関する数多くの課題について世界各地で依然として研究が行われている。その中で、現在もいくつかのパイロットプラントは稼働を続けているものの未だ商業ベースにのる大規模プラントを稼働させるには至っていない。

石炭の直接液化とは、石炭液化で得られた媒体油を溶媒としてこれに微粉碎した石炭を分散させてスラリーをつくり、このスラリーを高圧水素ガス雰囲気下、高温で加熱して石炭を水素化熱分解させて低分子化させるもので、共存する触媒はこの水素化分解の反応速度を上昇させるのに役立つとともに、石炭中に存在する硫黄、窒素、酸素等のヘテロ化合物の水素化脱ヘテロ反応も促進する。水素化分解の水素源には高圧水素ガスのほかに、溶媒をあらかじめ水素化した循環溶媒（ドナー溶媒）も用いられる。これらをどのように組み合わせるか、によって多くのプロセスが考案されてきた。中でも、水素供給源を何にするのかによってそのプロセスは大きく変わる。

#### 1-1-1) これまでの直接液化プロセス

これまで、直接液化法として3種のプロセスが考案され、30-250 t/d 規模のパイロットプラントを稼働させるまでになっていた<sup>1)</sup>。その3種のプロセスについて概説する。

##### a) H-Coal 法

このプロセスはボイラー燃料および合成燃料の製造を目的として Hydrocarbon Reserch Inc. (HRI) によって開発された沸騰床型反応器を用いる接触水添法である。このプロセスでは石炭を石炭系媒体油と混合してスラリーを作り、Co/Mo 系触媒の存在下、21 MPa, 425-470℃の条件で反応を行う。1970-1982年の間、ケンタッキー州の Cattlesburg で250 t/d プラントが稼働していた。

##### b) SRC-I および II (Solvent-Refined Coal)

SRC-I プロセスは高硫黄、高灰分炭を低硫黄、低灰分炭に転換することを目的として開発された。このプロセスが改良されて SRC-II プロセスとなった。基本的に、SRC プ

ロセスは、1920年、ドイツで開発された Pott-Broche プロセスと同じ概念で開発されたプロセスで、石炭系媒体油と混合された石炭スラリーは450℃, 14 MPa の水素雰囲気下で水素化分解される。

##### c) EDS プロセス

(Exxon Donor Solvent)

1966年、Exxon 社によって開発されたプロセスで、石炭を石炭系水添媒体油中に分散させ、425℃, 10-14 MPa の圧力下で水素化分解するもので、その後、媒体油は別のプロセスに回収されて再び水素化されて循環使用される。1980-1982年テキサス州の Baytown において250 t/d のパイロットプラントが稼働していたが、このプロセスの問題点は触媒の急激な活性低下と過剰の水素消費であることが指摘されている。

以上、3つのプロセスでは液化油を蒸留して分留するため残さは非常に少ない。しかし、これらのプロセスから得た液化油は2次水素化によるアップグレーディングなしにそのままでは目的とする燃料にはなり得ない。このことが製品のコスト高の原因になっている。従って、これらの問題点を解決するための新しいプロセス開発の指針は、

- \* 水素の有効利用
- \* 液収率の向上およびその高品質化（脱ヘテロ、軽質化）
- \* 反応条件のシビアリティーを下げた製品価格の低減化に向かつて払われねばならない。

このような背景のもとで最近、新しい石炭直接液化法が開発されつつあるので、それらを概説する。

#### 1-1-2) 新しい石炭液化技術

##### a) Two-stage liquefaction (TSL)

このプロセスは石炭-石炭系媒体油スラリーを1段目で出来るだけ水素化熱分解した後、2段目で高度な水素化分解を行うもので、1段目と2段目の後にそれぞれ蒸留工程が組み込まれている。それぞれの蒸留残さ油は1段目の循環媒体油として回収されるが2段目の残さ油の水素化深度はかなり高くなっている。Fig. 1 にその概要を示した。

これまでの石炭の直接液化プロセスでは液化油回収率を高めるために高温下で反応を行ってきた。このため有効水素化率は低く、従って、液化油の収率も品質も低かった。これに対して TSL 法では1段目で石炭を熱分解し、2段目で液化油の改質を行うのが特徴である。アラバマ州にある Wilsonville R & D Facility は水素化熱分解プロセス、臨界溶媒脱灰プロセスおよび水素化分解プロセスの3つのプ

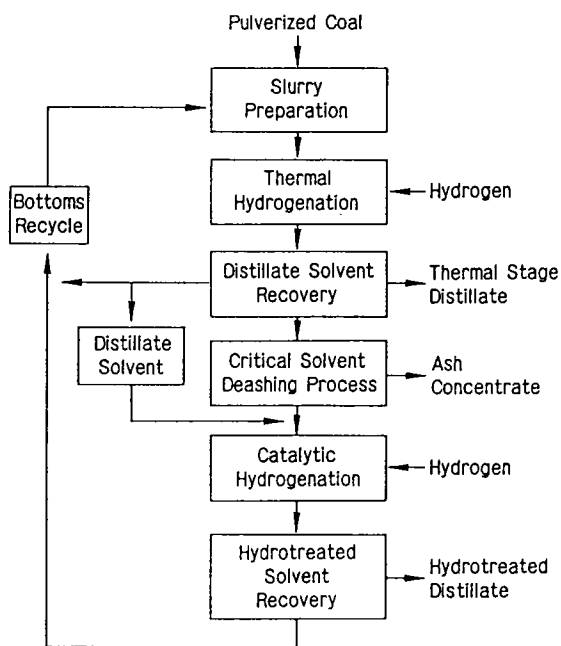


Fig. 1 Two-stage Liquefaction (integrated mode)

プロセスを集約した Integrated Two-stage Liquefaction (ITSL) を開発した。このプロセスでは石炭スラリー用媒体油には 2 段階目の残さ油のみが用いられる点に特徴がある。

TSL 法の最大の利点は、これまでの 1 段階法直接液化法に比して、水素消費量、炭化水素へのガス化率、液化油収率等に関する著しい改善である。最初の頃、ITSL プロセ

スからの液化油には HDS や SRC-II からの液化油より高沸点留分が多く含まれていたが、最近では、大幅に改善されて HDS や SRC をしのぐプロセスになっている。

#### b) Catalytic Two-stage Liquefaction (CTSL)

このプロセスは Hydrocarbon Research Inc. によって開発されたもので、共に触媒を含む 2 つの沸騰床流動層反応器を直列に結合したものである。石炭-石炭系媒体油スラリーを 400°C の反応温度で水素ガスと共に流動化する。石炭は 1 段階目で媒体油に可溶化すると共に、水素化された循環媒体油および安定な液化油に転化する。1 段階目を出たスラリー中のアスファルテンやプレアスファルテンおよび未反応炭は、2 段階目で、448-452°C で水素化分解されて軽質化すると同時に脱ヘテロされ、良質の液化油になる。

先述した、Wilsonville の ITSL プロセスでは低温で良質のドナー溶媒を得ることを期待した条件設定がなされていたが、ドナー溶媒となるべき 1 段階目の残さ油は既に大幅に水素ドナー性を失っていた。そこで、CTSL プロセスでは、1 段階目を低温で十分に長い滞留時間で操作した。その結果、2 段階目での水素化分解を十分に高めることができ、軽質油収率の向上、脱ヘテロ率の向上、残さ収率の減少を比較的マイルドな条件で達成できた。Table 2 には HRI の開発になるプロセスから得られた液化油の物性を比較した。CTSL プロセスの特徴は、低シビアリティー条件下でありながら、高い有効水素消費量で高品質な軽質油を得ることができることにある。

Table 2 Comparison of HRI's Coal Liquefaction Process Results (Illinois No.6)

	H-Coal	DC-TSL <sup>a</sup>	CTSL <sup>b</sup>
<u>Yields, % M. A. F. Coal<sup>c</sup></u>			
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	11.3	7.7	6.6
C <sub>4</sub> -390°F	22.3	20.5	18.2
390-650 °F	20.5	23.7	32.6
650-975 °F	8.2	16.3	16.4
975 °F <sup>+</sup> Residuum	27.1	21.5	12.6
Hydrogen Consumption	6.1	6.4	6.3
Coal Conversion, Weight % M. A. F	93.7	93.6	94.8
975 °F <sup>+</sup> Conversion, Weight % M. A. F	72.9	78.5	82.2
C <sub>4</sub> -975°F, % M. A. F.	51.0	60.5	67.2
C <sub>4</sub> -975°F, bbl/ton M. A. F.	3.3	3.9	4.2
Hydrogen Efficiency <sup>d</sup>	8.4	9.5	10.7
Relative Reactor Volume	1.0	2.0	2.0
Severity, STTU <sup>d</sup>	38	46	22

a) Direct-Coupled Thermal-Catalytic Two-Stage Coal Liquefaction.

b) Demonstration Run.

c) M. A. F. = Moisture-Ash-Free.

d) Hydrogen Efficiency =  $\frac{\text{Weight \% C}_4\text{-975}^\circ\text{F Distillate}}{\text{Weight \% Hydrogen Consumed}}$ .

<sup>e</sup>STTU = Standard Time Temperature Units.

## 1-2) 諸外国における石炭直接液化プロセスの開発状況

### a) 米国

原油価格の低落によって1980年代の米国における石炭直接液化に対する関心は低下している。この中で、現在も稼働中のプラントはアラバマ州の Wilsonville にある 6 t/d の ITSL プラント唯 1 基である。1974年、ボイラー用燃料の製造を目指して最初の運転が開始されたこのプラントも現在では 2 基の沸騰床型反応器を備えた非常に融通性のあるプロセスに改良されている。

最近、EPRI (Electric Power Research Institute) からの論説によれば、EDSとH-coalからの液化油はMississippiとEdison の両火力発電所のボイラー燃料として、Philadelphia 電力のガスタービン燃料として、Maryland の Easton Utilities のディーゼル燃料として使用された結果、問題なく使用できたことに加えて、新しい ITSL プロセスによれば H-coal や HDS プロセスよりも液収率が25%も高く、4 bbl/t の液収率が確保されるようになってきたことから、商業生産へ「Go サイン」を出している。

### b) オーストラリア

オーストラリアの National Energy Research Development and Demonstration Program は国内炭の直接液化、間接液化およびガス化技術開発に努力している。このプログラムには日本、西独、および米国も協力している。この国における石炭エネルギー開発の目玉は Victoria 州の褐炭液化である。このプロセスは日本で開発された 2 段液化法に基づいて設計されており、Stage-1 は終了し、Stage-2 は 1987年に終了の予定で、Stage-3 の操業は1989年に始まる予定である。

### c) 西独

1920年から第 2 次大戦末期までのこの国の研究者達は石炭の直接および間接液化に関して開拓者の役割を果たしてきた。石炭はこの国における唯一のエネルギー源であったこともあってその研究開発のポテンシャルは非常に高いものであった。今日でも石炭液化は西独のエネルギー開発プログラムの中心課題である。しかし、このプログラムは原油価格の低下にともなって長期課題に位置づけられている。

1980年 1 月、西独政府は1984年の操業開始を目指して石炭の液化、ガス化の 3 つのプラントを建設した。

- 1) 200 t/d ・ Guhrkohle AG と Vega Oel AG によって Battrap に建設され、1984年に操業を開始した。
- 2) 6 t/d ・ Saarbergwerke AG によって Fuestenhausen に建設された。
- 3) 3 t/d ・ Salzgitter AG と Imhausen Chemie GmbH によって Lahr に建設された。

全てのプラントは州政府並びに連邦政府によって十分な予算措置が講じられている。

### d) 英国

Stoke Orchard にある National Coal Board (Coal Research Establishment) の下で 2 基の 25 t/d パイロットプラントが運転されている。このプロセスの特徴は、液体燃料と同時に化学製品を取り出し、液体燃料価格の低減を計っている点にある。そのため溶媒抽出や臨界ガス抽出法もプロセスに組み込まれている。

### e) カナダ

カナダにおける石炭転換技術開発研究は、液化、ガス化、分解等、広範囲にわたっている。その研究は国内炭を試験炭として、日本、米国、英国、西独に送り、その試験結果を R & D センターで検討し、収録することから始まった。

Energy, Mines and Resources Canada のブランチである CANMET (Canada Centre for Mineral and Energy Technology) は重質油の水素化分解、メタノール合成、ガソリンおよびディーゼル油合成、石炭/重質油の co-processing 等の研究も行っている。

連邦政府は CANMET が行っている重質油の水素化分解プロセスをピチューメン、重質油、蒸留残さ、と石炭との Co-processing に発展させることに最も関心が深い。このような政策を背景として州立研究所や第 3 セクターも合成油製造に乗り出している。

#### 1) Nova Scotia Research Foundation

ここでは、2 段法直接液化法に基づくベンチスケールユニットを用いて Cape Breton の高揮発歴青炭の液化研究を行っている。この研究には第 3 セクターである Scotia Synfuels Ltd. も参画し、アルバータ州のピチューメンやオイルサンド自身からの合成油とのプロセス比較を行っている。最近では Cape Breton 炭を用いた Co-processing の研究も開始した。

#### 2) SNC Inc. (Montreal)

ここでは液化反応に用いられる重質油の改質、石炭灰の脱灰技術の開発を行い、現在、70%の脱灰率を達成している。この他に、液化反応の前段に無機化合物を用いる石炭中の含酸素化合物の脱酸素法の開発が進んでいる。

#### 3) Sandwell Technologies (Tronto)

ここでは CNAMET と共同して低品位炭の液化研究を行っている。サスカチワン褐炭は非常に活性で無触媒下で十分に液化される。この生成系からの新しい固液回収技術を開発し、25-30%のコストダウンを果たしている。

#### 4) British Columbia Research (Vancouver)

ここでは低中品位炭の液化研究の他に Hat Creek 歴青炭の液化技術開発とその経済評価の関する研究を行っていたが、現在、石炭エネルギーに関する研究開発は全く何も行われていない。

#### 5) Alberta Research Council (Edmonton)

ここではアルバータ州の亜歴青炭の水素化分解や熱分解

プロセスの開発。高い含酸素化合物を含む典型的な西部カナダ炭の液化や Co-processing, Oil sand に関する幅広いエネルギー開発研究を行っている。この研究所の中で、Canadian Energy Development Inc. (前身は Canadial Coal Liquefaction Corp.) はアルバータ州政府の援助の下でアルバータ州の重質油と亜歴青炭とによる Co-processing を行っている。過去 3 年間に CEDI は、

- ・ 2 kg/h, ペンチスケールの水素化反応ユニット
- ・ 0.8-1.3 liter, Hydrocoker
- ・ 30ml, マイクロオートクレープユニットを作成した。また、1987-1988年の間に、0.25 t/d, 完全自動化 Co-processing ユニットを作成し、これを用いて 2つのプロセスの開発を行った。

#### e-1) CCLC プロセス

これは、1 段目はソルボリシス、2 段目は水素化分解の 2 段プロセスからなっている。

石炭は第 1 段目で重質油の中に可溶化し、2 段目で水素化される。重質油から石炭への水素移行は非常に効率的に進行し、合成油収率は高い。

#### e-2) PYROSOL プロセス

これも 2 段プロセスから成り、第 1 段目で穏和な水素化を行い、第 2 段目で積極的に水素化を行う。第 1 段目の系内には約 10% 程度の軽油が存在するため石炭は最も多く重質油に可溶化する。この軽油は第 1 段目を出るときは分留され、その塔底油が第 2 段目に入る。この 2 段目はユニークな概念で設計されている。すなわち、水素雰囲気下でコーキングを起こさせるほど過激な条件で操作する。この目的は非常に少ない水素消費量 (1% 以下) で、70% 以上の合成油を製造することにある。

この他、CDI では代替エネルギー開発プロセスとして重質油の直接改質に対比した Co-processing の経済的メリットや Co-processing がどのように既存のプロセスに合致するか等の可能性調査も行っている。

CEDI の計画によれば 1992 年には、現在 Syncrude や Syncor で製造されている合成油に匹敵する品質の合成油を 20,000 t/d の規模で製造することになっている。

### 1-3) 石炭/重質油の Co-processing

#### 1-3-1) 米国におけるイニシアティブ

このプロセスは石炭の直接液化法より年代的に新しいプロセスでもあるが、直接液化法とほとんど同じ概念で捕らえることができる。すなわち、直接液化プロセスにおいて用いられた循環媒体油の代わりに Co-processing ではピチューメンや石油系重質油を用いてスラリーを調製することになる。従って、媒体油循環を伴わない非常に単純なプロセスになると共に、石炭の転化とピチューメンや重質油の燃料油へのアップグレーディングが同時に進行するプロ

セスでもある。Co-processing が今日重要性を増してきた理由はこの点にある。1 段法直接液化プロセスでは約 70% の油が循環されている。そこでこの循環油を新しい油に置換しても同じ反応器が使える上に、循環系を必要としない。加えて、ピチューメンは石炭から軽質油を抽出すると共に自らの水素をその軽質油に移行させて品質を高める。この事は大幅にプロセス効率を高め、合成油のコスト低下に結び付く。

HRI, DOE, オハイオ州立大及び Ohio-Ontario Clean Fuel Inc. の共同研究によって CTSL 石炭液化プロセスを改良した Two-stage co-processing が開発されている。このプロセスの概要を Fig. 2 に示した。このプロセスでは微粉砕した石炭と重質油とを混合し、加熱してスラリーをつくる。第 1 段反応器に導入されたスラリーは加圧水素雰囲気下で水素化分解されて軽質油に転化する。これと同時に脱ヘテロ反応も進行する。第 1 段目を出た油は循環水素ガスと共に第 2 段目に入り、ここでプロパンやブタンなどの可燃性ガス、ナフサ、軽油、中油等に転化するので常圧及び減圧蒸留によって分離する。減圧蒸留残さには未反応炭、灰分が含まれているので、ボイラー燃料に向ける。

石炭の直接液化に比して Co-processing の場合、石油系重質油やピチューメンの原料価格は著しく高くなるが、合成油収率の増加は原料価格の増加を補って余りあるほどにもなる。しかし、石油系原料特有の高い含有量の硫黄を脱離させるのに水素消費量が高まることは避けられない。

このように見てくると、Co-processing は重質油のアップグレーディングと石炭の直接液化との自然な結合であることが良く理解出来る。

#### 1-3-2) Co-processing のイニシアティブ

1986 年、HRI は米国における石炭/重質油 Co-processing の主な結果をまとめた。その中には Co-processing と直接液化プロセスとの経済評価も対比させている。Table 3 には、DOE の依頼によって行われた HRI の経済効果比較の 1 部の結果を示した。この表の結果は、直接液化によって得られた液化油コストは Co-processing に寄るものの 2 倍以上になることを示唆している。Co-processing が有利な理由は、循環系を必要としないので装置の規模を縮小できることに加えて、そのプラントは既存の石油化学プラントにアドオンできるからである。HRI のまとめた結論に依れば、Co-processing の利点は、

- ・ 装置規模を縮小できる。
  - ・ 合成油が高品質である。
  - ・ 石炭/重質油の比率を変えることによって原価変動に対応できる。
  - ・ 原料系全体に含まれる灰分量が少なくなるため高価な脱灰プロセスを必要としない。
- の点にまとめられる。

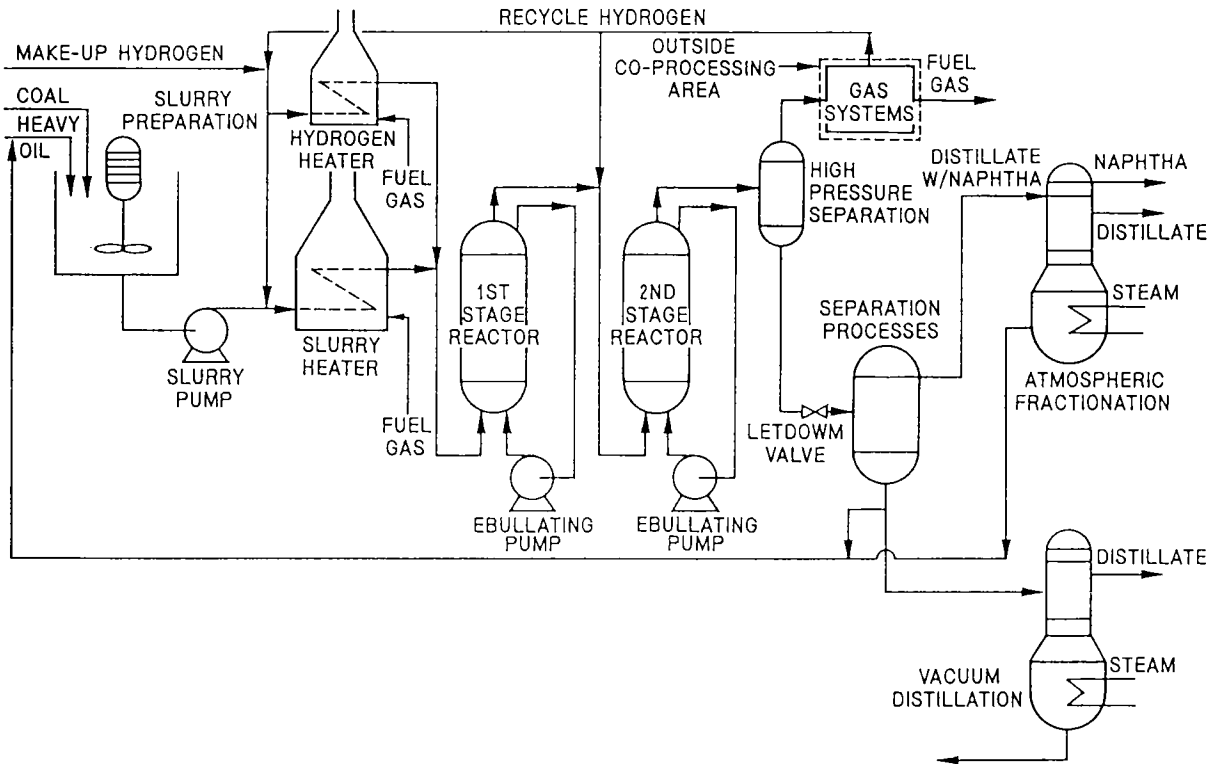


Fig. 2 Simplified Process Flow Diagram Coal/Oil Co-processing Area

TABLE 3 ECONOMIC COMPARISON SUMMARY

Case	Coal/Oil Co-Processing	H-Coal
Weight % Coal in Fresh Feed	50	100
<u>Feedstocks</u>		
Coal, TPSD <sup>a</sup>	1,500	9,428
Oil, TPSD	1,500	—
BPSD <sup>a</sup>	8,371	—
<u>Liquid Products, BPSD</u>		
Naphtha	4,035	9,700
Distillate	10,174	16,078
Total	14,209	25,778
<u>By-Product</u>		
LPG, BPSD	—	4,144
Sulphur, TPSD	97	323
Ammonia, TPSD	22	107
Total Plant Investment, MM\$ <sup>b</sup>	261	1,738
<u>Product Cost<sup>c</sup></u>		
Operating Costs, MMS\$/Yr	89	234
Capital Charges, MMS\$/Yr	29	195
By-Product Revenue, MM\$/Yr	(5)	(38)
Product Cost, MM\$/Yr	113	391
\$/bbl (\$U. S.)	24.10	45.94

a) TPSD = tons per stream day; BPSD = barrels per stream day.

b) 1984 total erected cost at a U. S. Gulf Coast location. Includes 25 percent project contingency.

c) First-year product cost based on 25 percent equity, 15 percent DCF return, 10 percent interest on debt, 5 percent annual inflation, coal @\$30/ton and residuum @\$15/bbl.

プロトタイプ商業プラント

1985年12月、米国のCCTプログラム（Clean Coal Technology）は4億ドルの予算を計上してCCTプログラムの推進を計ろうとした。1986年4月、この計画に対して51件のプロジェクトの応募があった。その中から、同年6月、9件のプロジェクトを選定した。その中の1つが、OOCF（Ohio-Ontario Clean Fuels Inc.）の提案であった。このプロジェクトの特徴は高硫黄、高窒素のOhio歴青炭とCold Lake重質油とをCo-processingしてクリーン燃料を合成しようとするもので、技術、経済、環境に対する評価に加えて、残さ油の利用も考慮されている。その計画では、操業開始は1991年、規模は800 t/dのOhio No. 5-6炭と8675 bbl/d（1040 kl/d）のCold Lake重質油を原料として11,750 bbl/d（1880 kl/d）の合成油を得ようとするものであるが、その合成油の中には、4,500 bbl/dのナフサと7,250 bbl/dの中油が含まれている。この他、プロパン（340 b/d）、ブタン（190 b/d）、固形残さ（185 t/d）、硫黄（57 t/d）、およびアンモニア（14 t/d）の製造も含まれている。Table 4にはこのプロジェクトに関連する事項をまとめ

た。さらに、Fig. 3と4にはこのプロジェクトで用いられる沸騰床型反応器とプロセス全体のフローシートを示し、Fig. 5には単純化したプロセスフローシートも示した。その概要は、このプロセスは常圧下で石炭と常圧塔底油を混合してスラリーをつくることから始まり、水素は加熱されてからスラリーと混合されて触媒がはいっている反応器に入る。反応器には別のラインから循環水素が入ってきて沸騰床を形成し触媒を十分に分散する。2基の反応器は比較的マイルドな条件下におかれてシリーズに接続されている。マイルドな条件で部分的に水素化されたスラリーは第1段反応器頭部から出て、新しい水素ガスと共に第2反応器底部に導入され、この中で水素化深度を高める。第2反応器を出た油は分溜されて製品となる。

DOEによると、このプロセスはそれぞれ個別に開発されたH-coalとH-oilという2つのプロセスの結合によるものであるため、結合による新しいリスクを抱えている。予想される最大のリスクは重質油が高温下に置かれるため、コーキングや装置の閉塞、汚染、腐食等である。

TABLE 4 PROJECT SUMMARY

<u>Project Summary</u>	
Project Title:	Prototype Commercial Coal/Oil Co-Processing Plant
Proposer:	Ohio Ontario Clean Fuels, Ins. (OOCF)
Project Location:	Warren, Ohio
Technology:	Co-Processing of Coal and Residuum Oil to Produce Clean Liquid Fuels
Applications:	Fuel for Utility or Industrial Boilers, Transportations, and/or Feedstock for Chemical Processes
Type of Coal Used:	Ohio Nos. 5 & 6 (High-Sulphur Bituminous)
Product:	Low-Sulphur, Low-Nitrogen Liquid Fuels
Project Size:	800 Tons Per Day Coal Feed, 8,675 Barrels Per Day Oil Feed, 11,750 Barrels Per Day of Clean Distillate Products.
Project Start Date:	October 1987
Project End Date:	December 1994
<u>Project Sponsorship and Cost</u>	
Project Sponsor:	Ohio Ontario Clean Fuels, Inc.
Co-Funders:	U.S. Department of Energy, State of Ohio, Stone and Webster Engineering Corp., Air Products and Chemicals, Inc., Canadian Occidental Petroleum Ltd., EPRI, Equipment Vendors, and Merrill Lynch.
Estimated Project Cost:	\$225,674,805
Cost Distribution:	Participant Share (%)
	80.1
	DOE Share (%)
	19.9

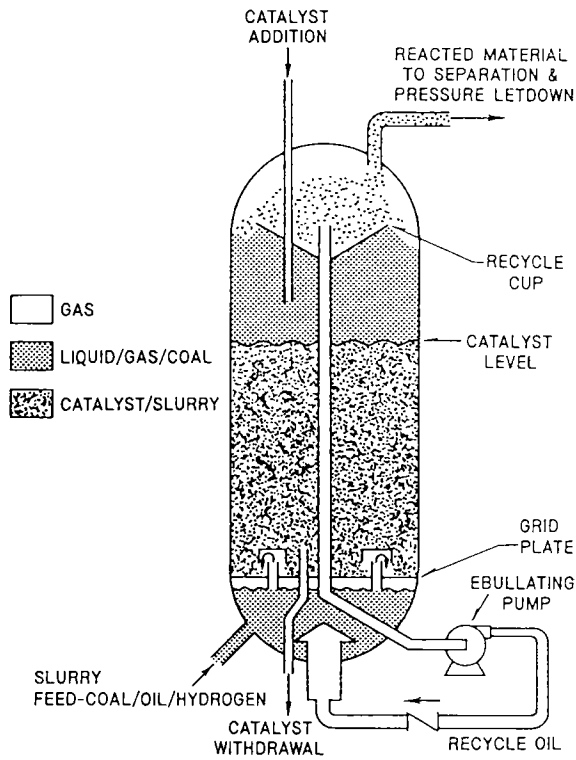


Fig. 3 Reactor Schematic-Ebullated Bed

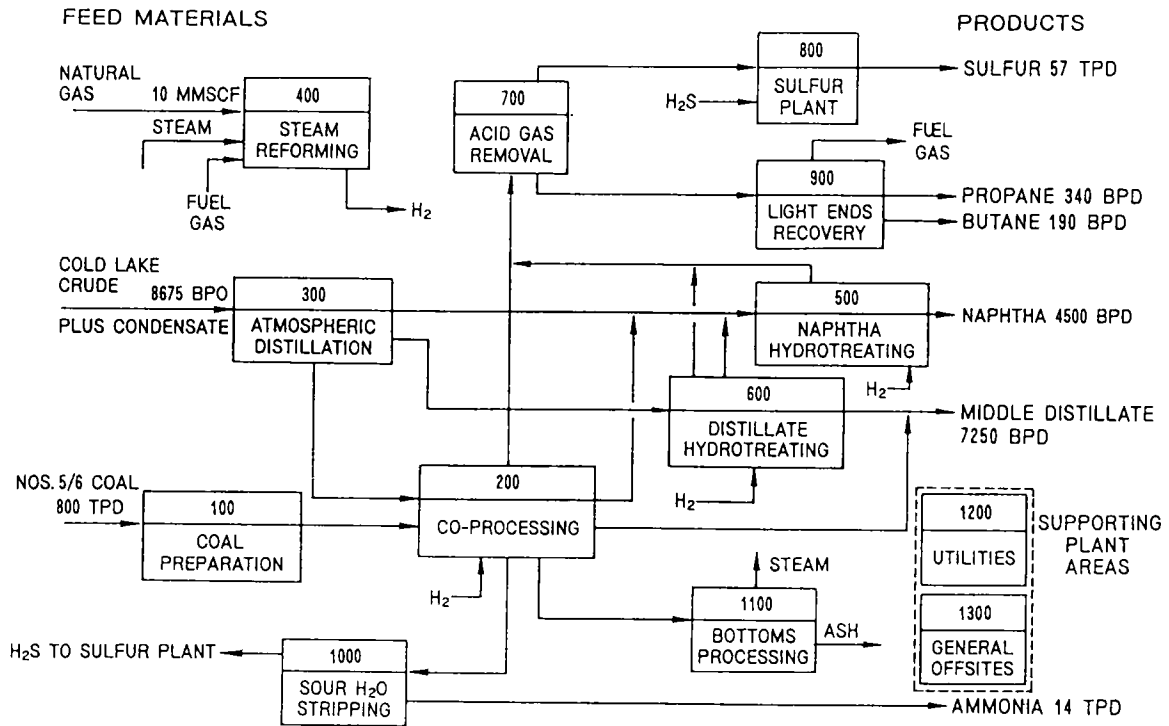


Fig. 4 Prototype Commercial Coal/Oil Co-Processing Plant Over-all Block Flow Diagram

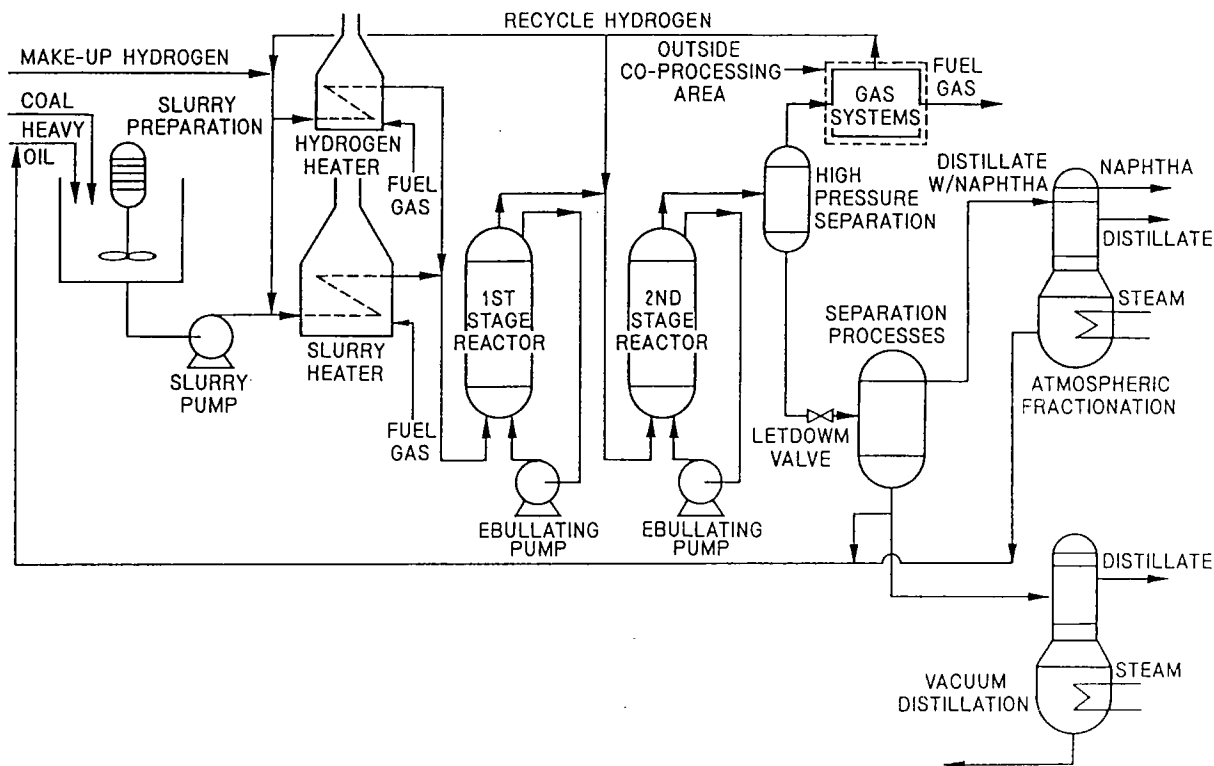


Fig. 5 Simplified Process Flow Diagram Coal/Oil Co-processing Area

1-3-3) Alberta Research Council における  
Co-processing

はじめに

石炭の直接液化は高価な水素を大量に消費するため、価格の安い水素源を用いる努力が必要である。その1つのアプローチに安価な水素源となり得る水素ドナー溶媒を用いることが考えられる。例えば、アントラセンやクレオソート油のような石炭液化プロセスから得られる循環媒体油を用いるのも1つの手段であるが、アントラセンやクレオソート油のH/Cはかなり低いため、ドナー溶媒に用いるには水素化前処理が必要である。これに代わって、オイルサンドからのピチューメン、Lloydminster 重質油やこれに類する他の重質油は石炭液化油や水素ガスに比して安価である上に、水素化前処理を行わなくてもH/Cは十分に高い。石炭とピチューメンとのCo-processingはこのような観点から始められたのである<sup>2-3)</sup>。

CO/H<sub>2</sub> や CO/steam も安価な水素源として考慮されている<sup>4-5)</sup>。このような原料ガスを用いるプロセスでは溶媒の種類、原料ガスの圧力、触媒の有無等によって、特に、軽油収率が大きく変動することが知られている。

ARC においては安価な水素源を用いた石炭の直接液化ならびにピチューメンとのCo-processing に積極的に取り組んでいる。ここではその最近の成果を紹介する。

a) 水素及び CO/steam 雰囲気下での Co-processing

水素化反応プロセス<sup>7)</sup>

電磁かくはん式 1 liter オートクレーブに 50 g の石炭 (d. a. f.) と 125 g の溶媒 (2.5 倍) および触媒 1.5 g (石炭の 3 wt. %) を加え、所定の圧力の水素を加え 3.5 または 4.5 °C/min. の昇温速度で加熱する。反応温度はその温度に到達した後の経過時間と定めている。

反応終了後、直ちにオートクレーブを水冷して反応を停止させる。室温まで冷却すると内容物を一旦水冷して蒸留フラスコに移す。これを常圧蒸留し b. p<sub>760</sub> 195 °C までの留分を水とナフサの混合物とする。引き続き 0.1-0.2 mmHg の圧力下で減圧蒸留した留分 (b. p<sub>760</sub> 195-420 °C) を中油とした。蒸留残さはトルエンを溶媒として 24 hrs, soxhlet 抽出した。トルエンを 20 mmHg の減圧下 50 °C で留去して可溶分を得る。トルエン不溶分を同様の方法にてピリジン抽出し、ピリジン可溶分 (プレアスファルテン) を得て、ピリジン不溶分を未反応炭とした。

CO/steam プロセス

水素化プロセスと同じオートクレーブを用い、初圧 7 MPa の CO の雰囲気下、400 °C, 1 hr 反応を行った。Steam のための水は石炭中の水分を利用することにして、外部から水は加えなかった。この系には触媒として石炭 (d. a. f. base) の 5 wt. % の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えた。

結果

3 種類の石炭と 5 種類の溶媒を組み合わせたときの、水素系と CO/steam 系との活性比較を行った。その結果



CO / steam 系は十分に水素ガスの代替水素源として使用出来ることが確かめられた。

これらの結果が示すところでは、反応結果は石炭やピチューメンの種類によって大きく影響される。これによると、Lloydminster ピチューメンが最も反応性に富んだ溶媒であることが分かった。反応ガスの影響をみると、CO / steam を用いた場合、液収率の50%に相当するピリジン可溶分は固体であった。その軟化点は150℃以上、融点は190℃以上で2次水素化によってもアップグレードは困難と思われる生成物が得られた。この点は水素雰囲気の結果と大きく異なっていた。

#### b) 2段法による Highvale 炭とピチューメンとの Co-processing<sup>9)</sup>

2段法を用いる主旨は、第1段目で石炭を十分にピチューメン中に可溶化させ、第2段目で水素化深度を高めようとするものである。第1段目はCO / steam 雰囲気下で触媒としてK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加え、第2段目ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CS<sub>2</sub>、FeSO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、及びShell-324等の触媒

並びにそれらを組み合わせた触媒を用いて水素化活性を調べた。

第1段目のプロセスに対しては、CO / steam 雰囲気下での石炭の有効な可溶化に対する最小滞留時間と最適温度との関係、CO / steam と水素雰囲気下における可溶化の違い、さらに、可溶化過程での脱ヘテロ効率などについて検討している。第2段目に対しては、3種の触媒；Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、Shell-324-NiMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を選定し、それぞれの触媒の水素化能を調べた。

#### 実験

##### 第1段目のプロセス

Table 5 に示した条件でCO / steam 系と水素系との可溶化の違いを比較した。

##### 温度の影響

Table 6 に示したように、石炭はCO / steam 系において多く可溶化した。Table 6 には可溶化したフラクションの分析値をまとめた。CO / steam を用いる利点は低温でより可溶化が進行する点にある。

Table 5 REACTANTS FOR COAL SOLUBILIZATION STUDIES

CO/H <sub>2</sub> O Experiments	H <sub>2</sub> Experiments
Suncor Bitumen 125 g	Suncor Bitumen 125 g
Highvale Coal 50 g daf	Highvale Coal 50 g daf
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2.5 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.1 g
H <sub>2</sub> O 34 g	DMDS 1.3 g
CO 5.2 MPa, cold	H <sub>2</sub> 8.3 MPa, cold
Reaction temp. 370-410℃	H <sub>2</sub> O amount in coal
Residence time 0-60 min.	Reaction temp. 370-390℃
	Residence time 0-60 min.

Table 6 THE EFFECT OF TEMPERATURE ON COAL CONVERSION FOR SOLUBILIZATION<sup>a</sup> OF HIGHVALE COAL IN BITUMEN WITH EITHER CO/H<sub>2</sub>O OR H<sub>2</sub> ATMOSPHERES

	Coal Conversion <sup>b</sup> (% maf)	
	CO/H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
390℃	85.4(±0.2) <sup>c</sup>	65.1(±1.1)
370℃	67.0	39.1(±0.9)

- a. Residence time was 30 minutes  
 b. The data have been normalized as mass recoveries in the range 96.0 to 99.0% were obtained.  
 c. Figures in brackets are the spreads obtained in duplicate experiments.

#### 滞留時間の効果

Table 7 には可溶化に対する滞留時間の影響を示した。CO / steam 系と水素系との間で滞留時間に対する影響は著しい。CO / steam 系では滞留時間0の時、既に、50%以上の石炭が可溶化し、その値は、水素系の約5倍になる。

30分後、CO / steam 系での可溶化率は85%を越え、ほとんど飽和状態に達するが、水素系では未だ70%にも達していない。

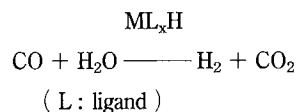
Tables 6 と 7 の結果から判断すると、2段法における第1段目にCO / steam を導入し、390℃、15-30分間の滞

留時間を保つならば、85%以上の可溶化率が達成されることになる。

#### 酸素の除去率

2 段法の Co-processing は低品位炭の液化のために開発されたプロセスであるため、脱酸素率を調べる必要がある。低品位炭中に含まれる酸素の大部分はカーボニル基として存在していることが多い。Table 8 には反応温度370℃と390℃で滞留時間30分の条件で処理した Highvale 炭の脱酸素率を示した。反応温度390℃の場合、可溶化は雰囲気ガスに依存しない、という結果が得られたが、370℃の場合、CO / steam 雰囲気下でのほうがより高い脱酸素率を示した。このように、CO / steam 雰囲気下において高い可溶化率と高い脱酸素率が得られる機構について、この時点では

未だ明確には出来ないが、CO / steam 系で進行しているシフト反応が均一相反応で進行するのではなく、金属ハライド中間体を経由すると考えられるのであれば、



の式に示したように、金属ハライド中間体経由で反応が進行すると考えられる。一般に金属ハライドは非常に活性な化合物であるため、石炭組織中の C-O、のみならず、C-S 結合をも還元的に開裂するのであろう。しかし、水素系の場合、低いシビアリティーでは分子状の水素は十分に解離されず、活性な水素ラジカルが生成しないため効果的な結果が得られなかった、と考えている。

**Table 7 THE EFFECT OF RESIDENCE TIME ON COAL CONVERSION FOR THE SOLUBILIZATION OF HIGHVALE COAL IN BITUMEN WITH EITHER CO/H<sub>2</sub>O OR H<sub>2</sub> AT 390°C**

Time (min.)	Coal Conversion <sup>a</sup> (% maf)	
	CO/H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
0	57.6(±8.7)	9.8
15	65.0	34.3
30	85.4(±0.2)	65.1(±1.1)
60	86.1(±2.5)	68.3

- a. The data have been normalized as mass recoveries in the range 96.0-99.0% were obtained.  
 b. Figures in brackets show the spread of data for duplicate experiments; no brackets indicates data from a single determination.

**Table 8 OXYGEN REMOVAL FROM COAL AS A FUNCTION OF COAL CONVERSION AT 390°C AND 370°C USING A RESIDENCE TIME OF 30 MINUTES**

	CO/H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub>	
	390°C	370°C	390°C	370°C
% O Removal from Coal <sup>a</sup>	95	93	94	88
% Coal Conversion <sup>b</sup>	85	67	65	39

- a. Defined as  $100 - \frac{\text{O in unreacted coal}}{\text{O in feed coal}}$   
 b. Defined as  $100 - \frac{\text{unreacted coal}}{\text{feed coal}}$

#### 2 段目のプロセス

このプロセスの主な目的は水素化深度を高め、distillable oil の収率を高めることである。

Table 10 には各種の触媒を用いた 2 段法の結果を示した。全体としてみると、2 段目に触媒を用いた Table 10 の結果は、石炭の転化率、液収率のいずれをとっても Table 9 の結果より優れている。しかし、第 2 段目の触媒につい

てみると、触媒の活性にあまり大きな違いは表れていない。言い替えば、shell-324 のような担持触媒を用いるメリットは見いだせない。むしろ、分散型 Mo や Ni 触媒の方が良好な結果を与えている。この段階で 1 段目に CO / H<sub>2</sub>O を用いた場合の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 触媒作用が考察されている。すなわち、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> はシフト反応を促進するが、これが担持触媒に吸着した場合には、逆に活性低下をもたらすことが多い

と考えられている。Table 10の結果はその状況を良く表している。2段目に Shell 324触媒を用いた場合、1段目が CO / steam ( K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ) 系である時の方が distillable oil 収率が低くなっている。これに反して2段目に分散型の Fe,

Mo 触媒を用いた場合、distillable oil 収率はいずれも高く、Mo 触媒の場合は石炭転化率と共に distillable oil 収率も最大値を示した。Fig. 6 にこれまでの結果をまとめた。

**Table 9 YIELDS AND COAL CONVERSIONS FROM THE TWO STAGE CO-PROCESSING OF BITUMEN AND HIGHVALE COAL WITH NO CATALYST**

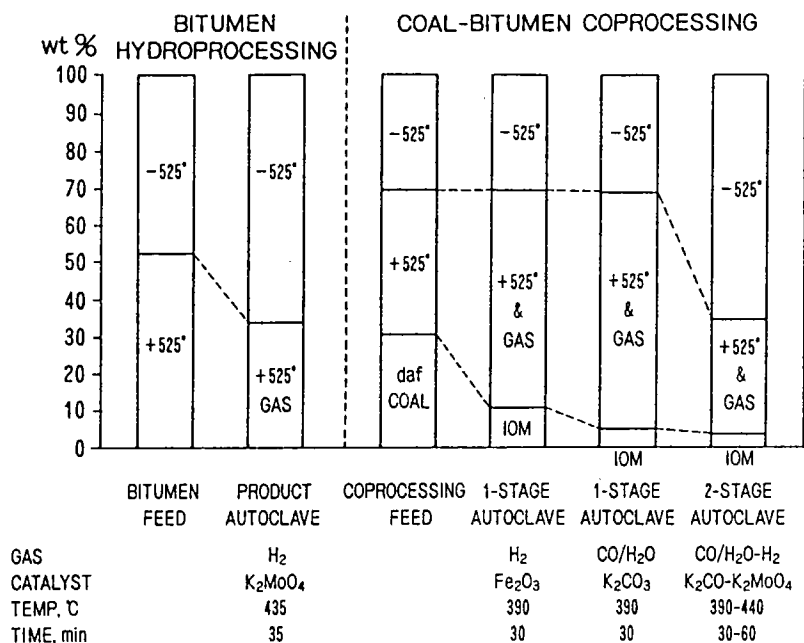
2nd Stage Catalyst	None	
	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub> O
Ist Stage Reducing Gas		
Yield (% maf feed)		
Hydrocarbon gas (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	6.5(±0.4) <sup>1</sup>	6.0(±0.3)
Distillable Oil (IBP-525°C)	53.6(±0.9)	50.9(±0.5)
Soluble Extract	24.1(±0.1)	19.7(±0.9)
Material Balance	94.1(±1.0)	94.3(±1.1)
Coal Conversion(% maf coal)	85(±1.0)	75 <sup>b</sup>

- a. Values in brackets are spreads for duplicate experiments.  
 b. Only results from one experiment were available at time of writing.

**Table 10 YIELDS<sup>a, b</sup> AND COAL CONVERSIONS FROM THE TWO STAGE CO-PROCESSING OF BITUMEN AND HIGHVALE COAL**

2nd Stage Catalyst	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>		
	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub> O	CO/H <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ist Stage Reducing Gas			
Yield (% maf feed)			
Hydrocarbon gas (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	6.2(±0.4)	5.3(±0.1)	5.0(±0.5)
Distillable Oil (IBP-525°C)	61.4(±0.6)	59.9(±0.1)	61.5(±1.6)
Soluble Extract	20.5(±0.3)	19.8(±0.7)	18.4(±1.2)
Material Balance	95.2(±0.7)	93.1(±0.4)	92.8(±0.8)
Coal Conversion(% maf coal)	88(±1)	87(±1)	87(±1)
2nd Stage Catalyst	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>		
	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub> O	CO/H <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ist Stage Reducing Gas			
Yield (% maf feed)			
Hydrocarbon gas (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	7.2(±0.8)	5.2(±0.2)	5.3 <sup>c</sup>
Distillable Oil (IBP-525°C)	62.3(±0.9)	57.7(±0.8)	66.2(±0.7)
Soluble Extract	18.0(±0.2)	19.3(±0.9)	18.7(±0.3)
Material Balance	94.1(±3.1)	90.4(±0.2)	96.1 <sup>c</sup>
Coal Conversion	90(±1)	91(±1)	98(±0)
2nd Stage Catalyst	Shell 324-CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>		
	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub> O	CO/H <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ist Stage Reducing Gas			
Yield (% maf feed)			
Hydrocarbon gas (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	5.3(±0.2)	4.7(±0.2)	4.8 <sup>c</sup>
Distillable Oil (IBP-525°C)	62.6(±0.9)	63.2(±1.0)	58.6(±0.7)
Soluble Extract	19.1(±1.4)	16.8(±1.4)	15.7(±1.1)
Material Balance	94.4(±0.8)	94.0(±0.7)	90.8 <sup>c</sup>
Coal Conversion(% maf coal)	90(±5)	85(±1)	85(±3)

- a. Yields are expressed as % maf organic feed.  
 b. All data are quoted as the average value of two duplicate experiments. Figures in bracket show the spread for the two experiments.  
 c. Single data point.



-525° = Distillable oil boiling below 525° C  
+525° = Non-distillable fraction soluble in pyridine  
IOM = Organic material insoluble in pyridine

Fig. 6 Comparison of Yields from Different Process Schemes.

c) モリブデン酸カリウム (K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) を触媒とする

2 段法 Co-processing<sup>9)</sup>

CO / steam のシフト反応はモリブデン酸カリウムによって促進されるという報告<sup>9)</sup>があるのでこの結果を ARC が開発した 2 段法 Co-processing に応用し、1 段目に用いていた K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に代わって K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を用いて 1 段目における石炭の可溶化を促進させると共に、2 段目における水素化深度をも高めることを期待したものである。

反応ガスには水素ガスと共に合成ガスも用いている。合成ガスを用いる場合、ガス中の CO 濃度を 2.5% から 87% に変化させるにつれて石炭転化率は 47% から 78% に上昇した。これと同時に脱ヘテロ反応も効果的に進行していることは興味深い。

実 験

この実験で用いた触媒系は以下の通りである。

1 段目	2 段目
Gas / Cat. / Additive	Gas
1) CO-steam / K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> / DMDS,	H <sub>2</sub>
2) CO-steam / K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> / DMDS-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,	H <sub>2</sub>
3) CO-steam / (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> / DMDS,	H <sub>2</sub>
4) CO-steam / (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> / DMDS,	H <sub>2</sub> *

\* Shell 324 触媒を共存させた。

結 果

1 段目における K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> の添加効果

Table 10 に示した結果によると、1 段目にモリブデン酸カリウムを用いても石炭転化率および distillable oil 収率に顕著な効果は見られなかったが、脱硫率は高められた。Tables 11 と 12 にはモリブデン酸アンモンを用いた Nos. 3 と 4 の系の結果を示した。この結果によると、distillable oil 収率、石炭転化率および脱硫率ともにモリブデン酸カリウムのほうが良好な結果を与えた。No. 4 のように担持触媒である Shell 324 を加えてもその傾向に変化はみられなかった。カリウムイオンとアンモニウムイオンとの活性の差については未だ明かではない。

合成ガスによる 1 段目の反応

2 段法 Co-processing における 1 段目に CO / steam を用いるならば水素ガスを用いるよりも低いシビアリティーのもとで石炭の可溶化を促進できることを明らかにしてきた。その場合、水性ガス反応によって生成した CO<sub>2</sub> ガスは低級炭化水素ガスと共に凝縮分離されるが、もう 1 つの生成ガスである水素ガスは非凝縮性であるため次第に濃縮されて循環される。従って、反応系内の CO / H<sub>2</sub> 比は水性ガス反応の進行につれて大きく変化することになる。このことが合成ガス雰囲気下での石炭の可溶化実験を行う背景である。1 段目の反応は Table 13 に示した条件で行い、その結果を Table 14 に示した。これによると、石炭の可溶化率は系内の CO ガス濃度が高まるにつれて高まり、純 CO

ガスの場合、85%に達した。この価は合成ガス（2 H<sub>2</sub> / CO）を用いた場合の約2倍である。しかし、distillable oil 収率はCOガス濃度に無関係に一定値（32%）を示している。この結果について考えてみると、反応に用いた Athabaska ピチューメンの Hydroprocessing による distillable oil 収率は46%で、スラリーは石炭（50 g）/ピチューメン（125 g）から成るためスラリー中のピチューメン濃度は74.4%、従って、スラリーから得られると予想される distillable oil 収率は32.8%となつて、実験値の32%に非常に良く一致している。換言するならば、CO濃度の増加による石炭転化率の増加はピリジン可溶分の増加に起因するものと考えられる。

Table 15には反応生成物の詳細な分析結果を示した。こ

れによると、循環ガス中の水素濃度の増加につれて distillable oil の中では、HGO から LGO への軽質化が起こり、ピリジン可溶分の中では脱窒素化が起こっている。従って、生成油の構造はアスファルテンから軽質炭化水素へ変換している。しかし、脱硫反応に対する影響はほとんど見られなかった。

#### まとめ

以上が、Alberta Research Council における石炭転換エネルギーに関する研究の詳細である。ここで開発された2段階液化法は新しい石炭液化技術の1つであるとの評価を受けている。

**Table 11 CO-PROCESSING WITH POTASSIUM MOLYBDATE**

Catalyst: Mo Cat./DMDS/CO-H<sub>2</sub>O in Stage (1)  
Unit: g, 100g<sup>-1</sup> maf feed

Reducing gas	Stage (1)	(1)	(2)	(3)
	390 °C 17.2 MPa	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO/H <sub>2</sub> O* K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Stage (2) 17.2 MPa	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> DMDS
<b>Yields</b>				
Distillable Oil		62.2	62.4	66.3
P. E.		21.1	20.2	18.7
I. O. M.		0.9	0.6	0.7
Gas		9.5	9.9	10.2
<b>Qualities</b>				
a) Distillable Oil :				
-200		8.3	7.9	13.0
200-340		28.9	29.3	29.2
340+		25.0	25.2	24.1
H/C		1.64	1.60	1.67
% S		1.57	1.70	1.95
b) P. E. :				
HC+		6.5	11.4	4.9
ASP		12.8	7.2	11.4
PASP		1.8	1.6	2.4
H/C		1.16	1.15	1.02
%S		1.66	2.20	2.10
c) Gas :				
C <sub>1</sub> /C <sub>5</sub> (1)		0.7	0.9	0.8
(2)		4.5	4.6	4.5
H <sub>2</sub> S		1.4	1.6	0.9
% Mass Balance (Total)		97.5	96.0	95.8
% Coal Conversion		98	98	98

\*from the 84/85 report  
first stage : CO/H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
second stage : H<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/DMDS

Table 12 CO-PROCESSING  
WITH AMMONIUM MOLYBDATE

Catalyst : Mo. Cat./DMS/CO-H<sub>2</sub>O in Stage (1)  
Unit: g, 100g<sup>-1</sup> maf feed

Reducing gas	Stage (1)	(3) (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> MO <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	(4) (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> MO <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	CO/H <sub>2</sub> O/ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	390 ° 17.2 MPa			
	Stage (2) 440 ° 17.2 MPa	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / Shell -324	H <sub>2</sub> / Shell -324
<b>Yields</b>				
Distillable Oil		55.4	58.8	58.6
P. E.		24.9	20.9	15.7
I. O. M.		2.7	4.1	4.4
Gas		9.0	9.0	9.8
<b>Qualities</b>				
a) Distillable Oil :				
-200		7.2	8.8	16.9
200-340		27.4	29.2	29.1
340+		20.8	20.9	12.6
H/C		1.61	1.60	1.65
%S		1.82	1.11	0.70
b) P. E. :				
HC+		13.3	11.1	4.3
ASP		9.5	8.5	9.8
PASP		2.1	1.3	1.6
H/C		1.12	1.04	0.97
%S		2.02	1.42	1.16
c) Gas :				
C <sub>1</sub> /C <sub>5</sub> (1)		0.6	0.5	0.7
(2)		4.1	4.2	4.6
H <sub>2</sub> S		1.5	1.7	1.2
% Mass Balance (Total)		95.3	93.0	96.3
% Coal Conversion		91	86	85

Table 13 OPERATING CONDITIONS

	1st Stage
Gas	CO/H <sub>2</sub> or H <sub>2</sub>
Pressure (MPa)	
initial	5.2 or 8.2
reaction	15.6-20.7
Temperature( °C)	390
Reaction time (min.)	30
Feed	Highvale Coal/ Athabasca Bitumen
Ratio	1:2.5
Catalyst	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Table 14 COAL CONVERSION AND PRODUCT  
DISTRIBUTION

Carbon Monoxide Concentration (vol %) <sup>1</sup>	100	87	75	50	25
Coal Conversion (% MAF coal)	85	76	75	65	47
Product Distribution(g/100 g MAF feed)					
Hydrocarbon Gases (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	1	1	1	1	1
Distillable Oils (up to 525 °C)	31	32	32	32	32
Pyridine Soluble Organics	57	54	51	50	47

1 balance of gas is hydrogen

Table 15 PRODUCT QUALITIES

Carbon Monoxide %	100 <sup>1</sup>	87	75	50	25
A. Distillable Oil <sup>2</sup>					
naphtha		9	7	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>
light gas oil		55	54	58	60
heavy gas oil	36	39	32	29	
sulfur	2.6	2.6	2.7	2.7	2.8
hydrogen:carbon	1.65	1.6	1.6	1.6	1.6
B. Pyridine Extract					
hydrogen : carbon	1.35	1.3	1.25	1.25	1.25
nitrogen	2.3	1.6	1.2	1.1	1.3
sulfur	3.4	3.8	4.1	3.7	4.0
Class Analysis					
hydrocarbons		49	45	61 <sup>1</sup>	60
asphaltenes		43	50	31	31
preasphaltenes		8	5	7	9

1 single analysis

2 all percent except hydrogen to carbon ratio

1-3-4) CANMET に於ける石炭エネルギー開発<sup>1)</sup>  
はじめに

カナダには巨大な埋蔵量の低品位炭とピチューメン及び重質油があるため、両者を用いた Co-processing はカナダにおける固有のエネルギー開発研究の課題である。従って、CANMET はこれまで行ってきた CANMET-Hydroprocessing を発展させて石炭とピチューメンのアップグレーディングとを同時に行う CANMET Co-processing の開発に着手し、今日、なお、それを継続している。その概念は石炭の直接液化プロセスにおいて用いる石炭系媒体油をピチューメンや他の溶媒に置換する点を除けば、両者の概念は類似したものである。Fig. 7 に CANMET プロセスの開発計画を示した。

Fig. 8 では Co-processing と直接液化の基本的なフローを比較し、Table 16 には Co-processing, Liquefaction, Hydro-

cracking の3つのプロセスで得られた結果の比較を行った。この図から分かるように、Co-processing でのオイル収率は Hydrocracking によるよりも少しすくなかったけれど、直接液化によるよりも4-5倍も多く得られた。また、ガス収率は Hydrocracking より Co-processing でより多く得られた。その理由は石炭スラリーには活性な多くの Minerals が含まれているためと考えている。

水素消費量について考えてみると、CANMET Co-processing に於ける水素消費量はかなり高い。その理由は、水素ガスが共存しない系で、Cold Lake vacuum bottom は非常に良好な水素ドナー性を発揮する、という結果に基づくものである。水素消費に関するもう1つの重要な尺度は有効水素利用率 (distillable oil (g)/水素消費量 (g)) である。この利用率も Co-processing の方が石炭の2段液化法よりも高い。

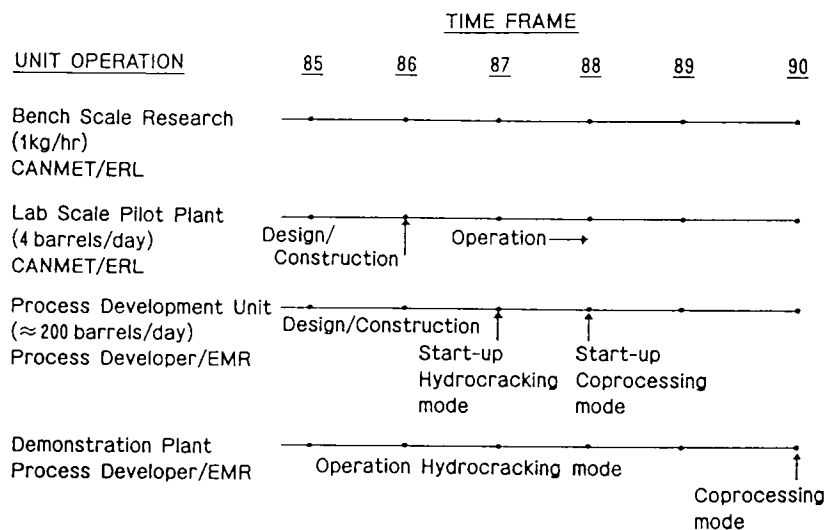


Fig. 7 Research and development plan

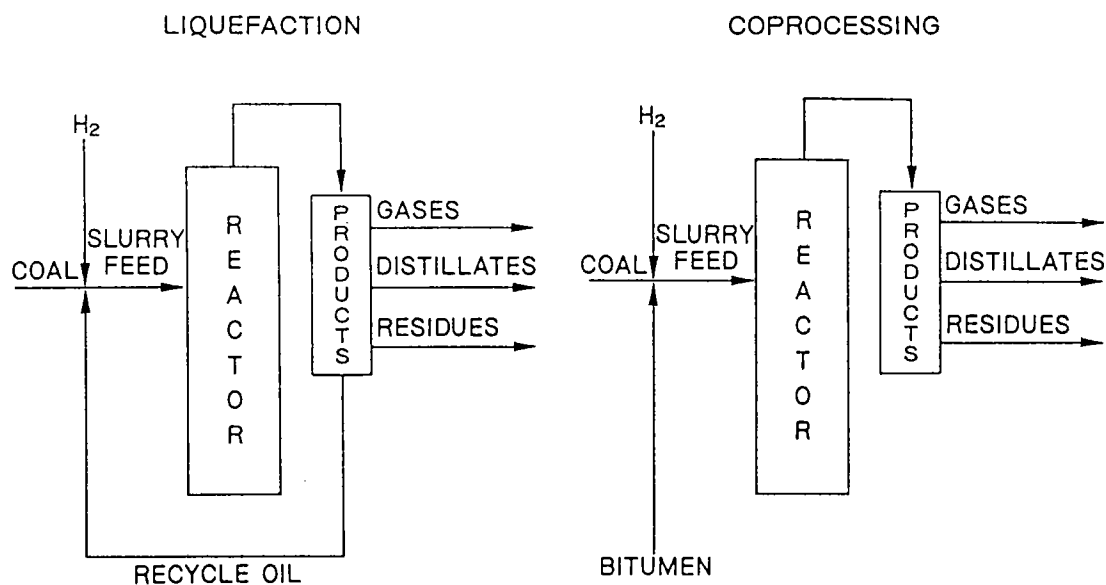


Fig. 8 Process schematics

Table 16 Comparison of processes

	Basis:g/100 maf slurry feed		
	Liquefaction	Coprocessing	Hydrocracking
Conditions			
Coal(maf)	33	30	—
Concentration		Same	
Temperature		///	
Pressure		///	
Space velocity		///	
H <sub>2</sub> feed rate		///	
Solvent	Anthracene oil	Vacuum bottoms	Vacuum bottoms
Yields			
Gases(C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	1.3	5.4	3.8
Total oil	16.5	75.9	81.9
Residue	13.2	29.6	22.5
Conversions			
Coal(wt %)	85.6	83.9	—
Pitch(wt %)	57.5	66.5	72.2
Hydrogen			
Consumption	2.7	4.0	3.3
Utilization			
Efficiency (g dist./gH <sub>2</sub> )	6.0	15.5	22.2

a) CANMET Co-processing

実験

原料

石炭は Forestburg subbituminous C coal (Luscar Ltd.) をドライアイス中で-74-+37ミクロンに粉碎したものを  
用いた。その物性を Table 17に示した。

ピッチューメンは Imperial Oil Ltd. の Strathcona リファイ

ナリーでカットされた Cold lake vacuum bottom (+454℃) を用いた。その物性を Table 18に示した。

石炭系媒体油は Crowley Tar Products Inc., から供給されたアントラセン油を水素添加したものを  
用いた。その物性を Table 19に示した。

触媒は使い捨て触媒である CANMET additive が用いられ、Fig.9には CANMET process のフローシートを示した。



Table 17 Characteristics of Forestburg subbituminous C coal

Proximate analysis "as received", wt %	
Moisture	19.17
Ash	7.68
Volatile matter	34.00
Fixed carbon	39.15
Ultimate analysis "dry basis", wt %	
Carbon	64.04
Hydrogen	3.87
Sulphur	0.53
Nitrogen	1.65
Ash	9.50
Oxygen by difference	20.41
Metal content	
Fe	2379 ppm
Ni	18 ppm
V	trace
Calorific value	
	4933 cal/g
	8879 Btu/lb
Petrographic analysis	
Mean R (random)	0.42
Vitrinite	92.2 vol %
Liptinite	2.6 vol %
Inertinite	3.1 vol %
Mineral matter	2.1 vol %

\* Supplied by the Energy Research Unit, University of Regina

Table 18 Characteristics of Cold Lake vacuum bottoms

General	
Specific gravity 15/15°C	1.038 wt %
Conradson carbon residue	17.1 wt %
Asphaltenes	23.48 wt %
Preasphaltenes	0.2 wt %
Aromaticity ( <sup>1</sup> H NMR)	34.5 %
Viscosity at 80°C	249.12 poise
100°C	23.40 "
110°C	21.59 "
Distillation (spinning band method)	
IBP	420 °C
Distillate (-525°C)	16.75 wt %
Residue (+525°C)	83.25 wt %
Elemental analysis, wt %	
Carbon	78.6
Hydrogen	9.3
Sulphur	5.5
Nitrogen	0.6
Ash	0.0
Oxygen by difference	5.9
Metal content ppm	
Ni	93
V	235
Fe	18

#### 分 析

##### 1) Distillable oil

比重測定は PARR 比重計によった。

各フラクションの蒸留曲線は ASTM D-2287による蒸留ガスクロに従って求めた。

Table 19 Characteristics of hydrogenated anthracene oil

General	
Specific gravity 15/15 °C	1.08
Viscosity at 15 °C	0.205 poise
at 25 °C	0.146 poise
Aromaticity	81.01 %
Distillation	
IBP	243°C
50 vol % off at	308°C
FBP	376°C
Elemental analysis, wt %	
Carbon	91.73
Hydrogen	6.45
Nitrogen	0.56
Sulphur	0.17
Oxygen	1.02

元素分析は CHN 240 Perkin Elmer Analyser によって C, H, N 元素の分析を行った。

その他, GC-MS による PONA 分析, 並びに, <sup>1</sup>H-nmr による構造指数解析を行った。

##### 2) 蒸留残さ分

C, H, N, S, O の元素分析, Soxhlet 抽出法によるオイル, アスファルテン, プレアスファルテン分の分別抽出, ASTM D-482法による灰分分析, Jarrell Ash Model 850 AA 分光器による金属含有量分析も行った。

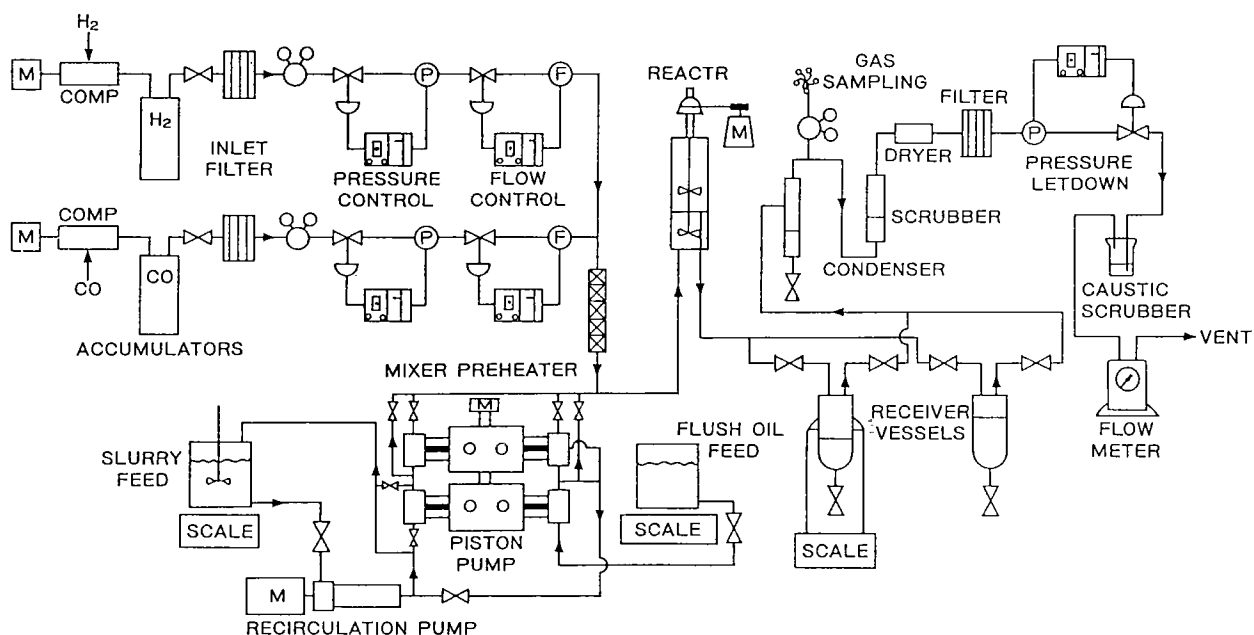


Fig. 9 CANMET bench-scale coprocessing unit

### Distillable oil 収率とその特性

Fig. 10には3つのプロセスからのナフサ、軽質ガス油 (LGO), および、重質ガス油 (HGO) 留分の収率を示した。3つのプロセスの間の比較では、Hydrocracking, Co-processing, 液化の順に収率が減少する傾向がみられた。特徴的なことは、液化ではLGO収率は非常に低くなるが、HGO収率は反対に最も高くなった。このことは、恐らく水素化されたアントラセン媒体油のアップグレーディングに伴って石炭が重合したものと思われる。ここで得た石炭液化による14.5 wt. %の distillate 収率 (44.0 wt. % maf Coal base) は、これまでの研究の中で、1段法の結果としては最も高い値である。得られた distillate の元素比, H/C, によってその特性を調べてみた。原料の H/C と distillate の H/C の増加率を比較してみると、Co-processing では36%, Hydrocracking では18%, 液化ではわずかに、7%にすぎなかった。脱硫率は、Co-processing と Hydrocracking では約75 wt. %であったのに対し、液化では、石炭中の硫黄含有率が0.17 wt. %と低かったこともあって、非常に低かった。芳香族性は、当然のことながら、液化による distillate が最も高かった。

### 残さ油収率とその特性

Vacuum bottom 中のプレアスファルテン含有量は非常に少ないため、当然のことながら、Hydrocracking による残さ油中のプレアスファルテン含有量は非常に少ない。しかし、Co-processing では石炭がプレアスファルテンからアスファルテンへのルートを経由して分解するためこの残さ油中のプレアスファルテン含有量は非常に高い値を示した。このため、液化による THF 不溶分は27%であるのに対して、Co-processing では11%と相対的に低い値を示した。

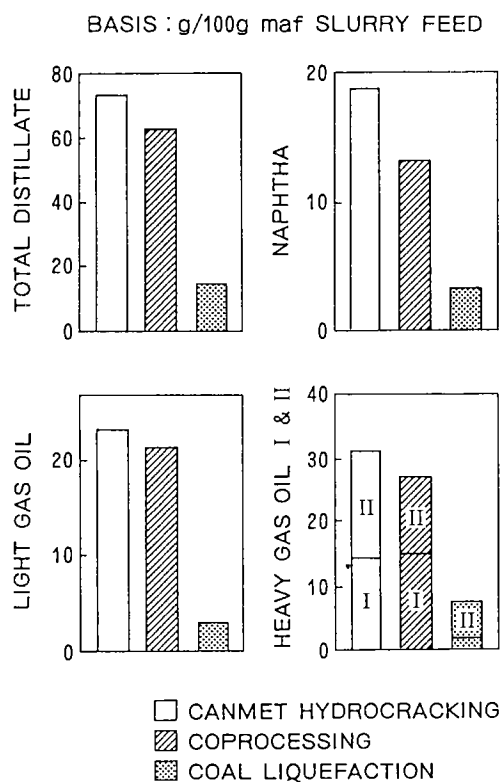


Fig. 10 Comparison of distillate yields

b) CANMET Co-processing の特色

1) 液収率

Fig. 11には distillate (C<sub>5</sub> to -525°C), 残さ (+525°C) および炭化水素ガス収率をピッチ転化率の関数として表示した。

ただし,

$$\text{ピッチ転化率} = 1 - \frac{+525^\circ\text{C (product)}}{+525^\circ\text{C (feed)}}$$

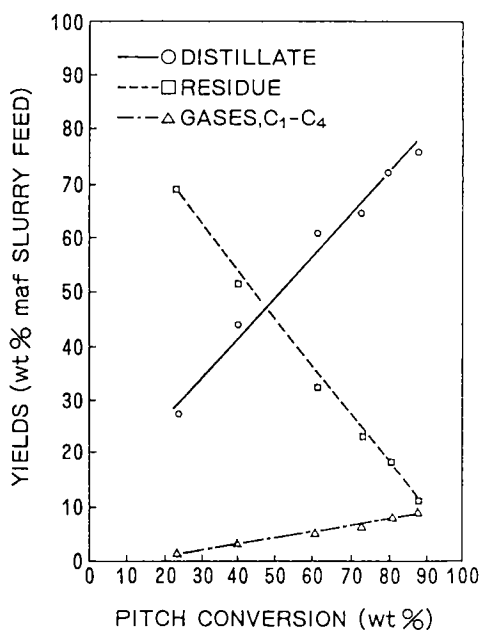


Fig. 11 Distillate characteristics as a function of severity

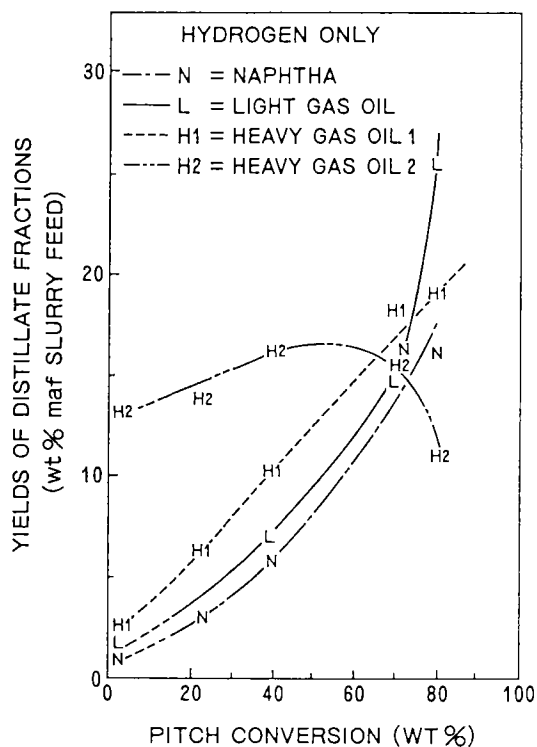


Fig. 12 Coprocessing yields as a function of severity

Distillate 収率は残さ収率の減少に順じて直線的に増加したが, ガス収率はほとんど変化しなかった。Fig. 12をみると過激な反応条件下で HGO 収率は減少し, Distillate は軽油, 中油の増加につれて増加している。この Distillate の比重をみると (Fig. 13), 0.953から0.893に減少している。これは API 比重の10単位の増加に対応した軽質化である。Fig. 14には脱硫率を示した。シビアリティーが増すにつれて脱硫率は大きくなっている。

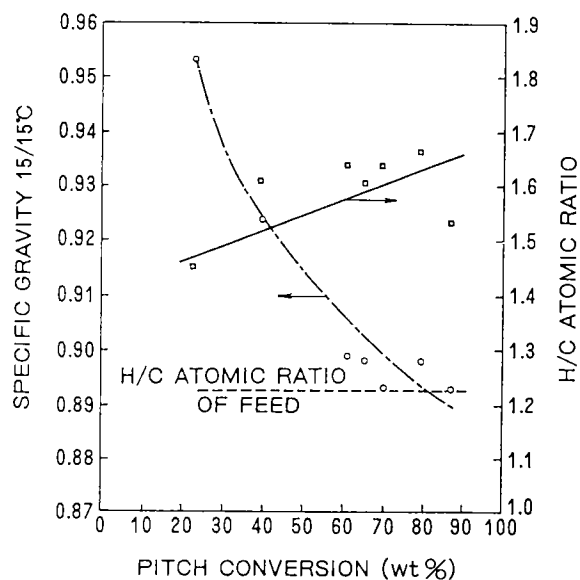


Fig. 13 Yields of distillate fractions as a function of severity

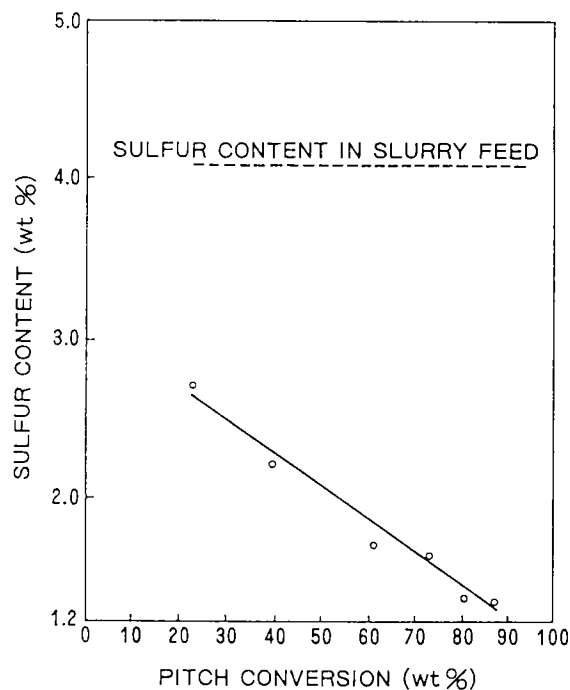


Fig. 14 Sulphur in distillate as a function of severity

## 2) 石炭の転化

シビアリティーの変化によって石炭の転化率は51-87%まで変化している。Fig. 15には石炭およびピッチ転化率に対する空間速度の影響を示した。Fig. 16にはオイル、アスファルテン、プレアスファルテン、THF不溶分のシビアリティーによる変化をまとめた。これによると、プレアスファルテンは不安定な化合物であるため容易に反応してアスファルテンに変化する。従って、プレアスファルテンのシビアリティーに対する影響はほとんどみられない。

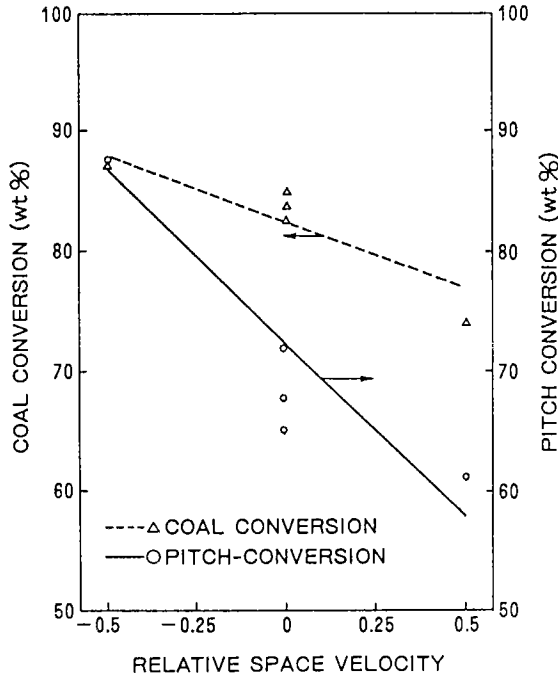


Fig. 15 Coal and pitch conversion vs space velocity

リティーによる変化をまとめた。これによると、プレアスファルテンは不安定な化合物であるため容易に反応してアスファルテンに変化する。従って、プレアスファルテンのシビアリティーに対する影響はほとんどみられない。

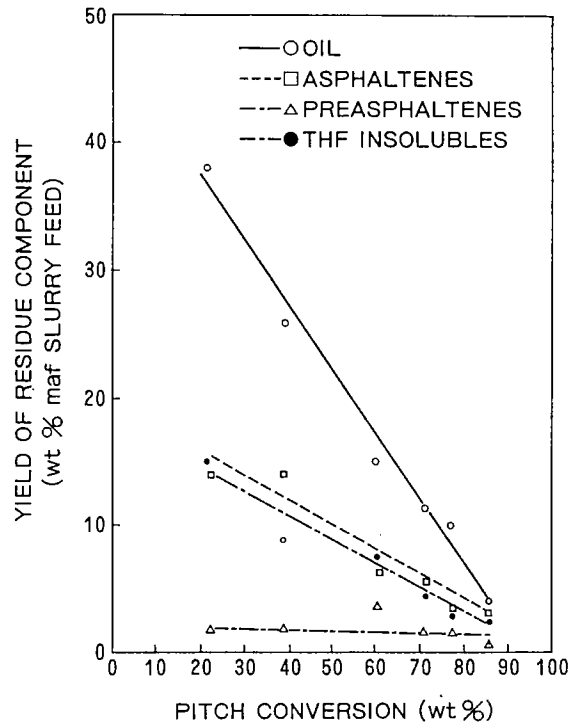


Fig. 16 Coal conversion as a function of severity

## 3) 合成ガスを用いた Co-processing

水素に代わって合成ガス ( $\text{CO} / 2\text{H}_2$ ) を用いた Co-processing を試みた。水素を用いたこれまでの結果と比べて、合成ガスを用いた場合、Distillate、残さ、ガス収率、石炭転化率およびピッチ転化率はほとんど変わらなかったが、水素消費量には大きな差が見られた。合成ガスを用いたときの水素消費量をシフト反応経路で進行するとして計算し、Fig. 17に合成ガスによって生成した Distillate を比較し、Fig. 18にピッチ転化率に対するその水素消費量の変化をプロットした。高いシビアリティーの下では、合成油は中油の生成には有効であったが、軽油の生成にはむしろマイナスであった。ところが、低いシビアリティーの下では、反対の傾向が現れた。Fig. 19に示した各フラクションの蒸留曲線を見ても、雰囲気ガスの効果がシビアリティーによって大きく影響を受けることが明かである。

## 4) Co-processing における石炭濃度の影響

CANMET Co-processing の performance のため、減圧残さに対する石炭の濃度を11レベルも変えてその影響を調べた。その結果を、Fig. 20に Distillate 収率と石炭濃度の相関としてまとめた。Fig. 21には残さとガス収率に及ぼす石炭

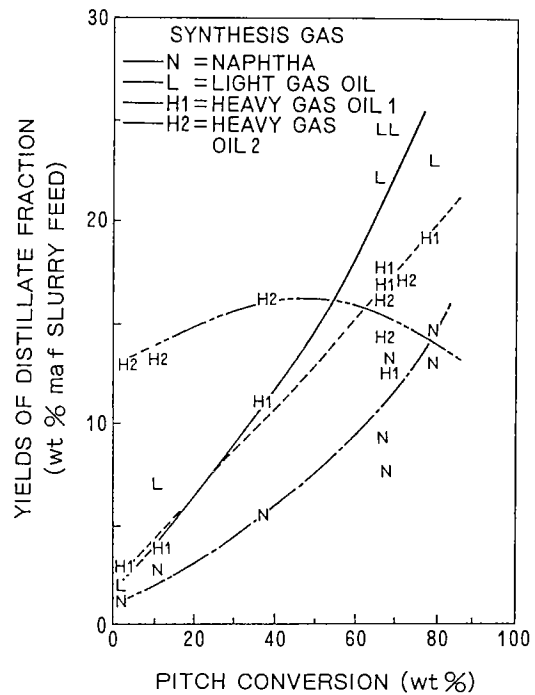


Fig. 17 Yields of distillate fraction as a function of severity

濃度を, Fig. 22には Distillate の比重, 芳香族指数, H/C 原子比とスラリー中の石炭濃度との相関をまとめた。スラリー中の石炭濃度の増加につれて H/C 原子比は低下し, 芳香族性は増した。このことは Distillate 中の石炭液化油の比率が増加したことを示唆している。しかし, その増加率はフィード中の石炭濃度の増加率に比べると, 非常に低いものであった。Fig. 23には石炭濃度と脱硫率の関係を示した。元来, 石炭中の硫黄含有率はそれほど高くない。従って, スラリー中の石炭含有率が増すにつれてスラリー中の硫黄含有率の減少ほどには減少しなかった。換言すれば, Distillate 中の硫黄含有率はフィード中よりも, むしろ, 高くなっていると示唆される。

石炭転化率はフィード中のある石炭含有率の点で極小値を示した。現時点で, この理由は不明である。極小値を越えたところで, 石炭転化率は少し上昇した。これは, 恐らく, 石炭中の灰分の触媒作用ではないかと考えている。

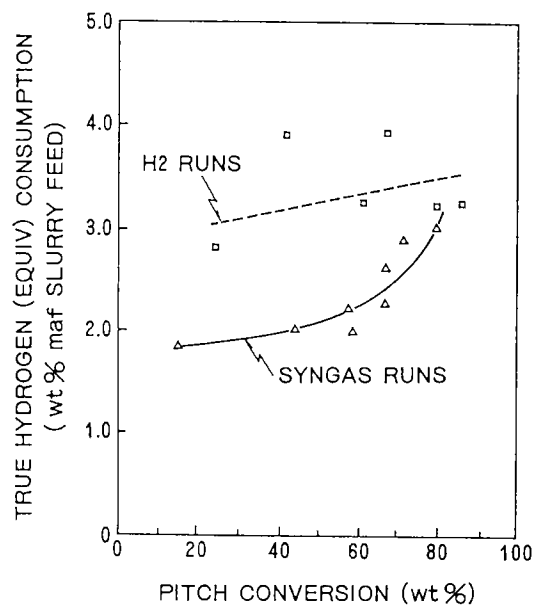


Fig. 18 Hydrogen consumption as a function of severity-synthesis gas

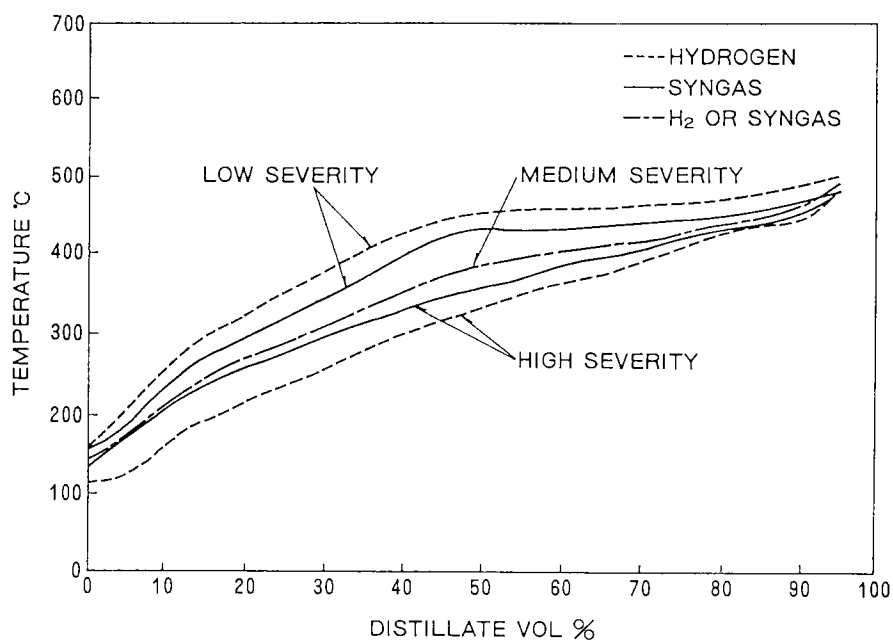


Fig. 19 Simulated distillation curves

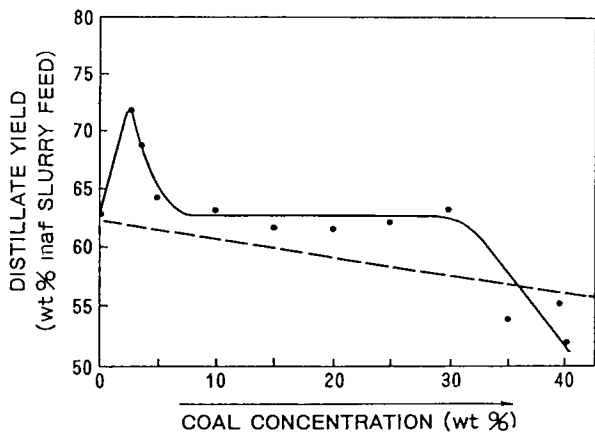


Fig. 20 Effect of feed coal concentration on distillate yields

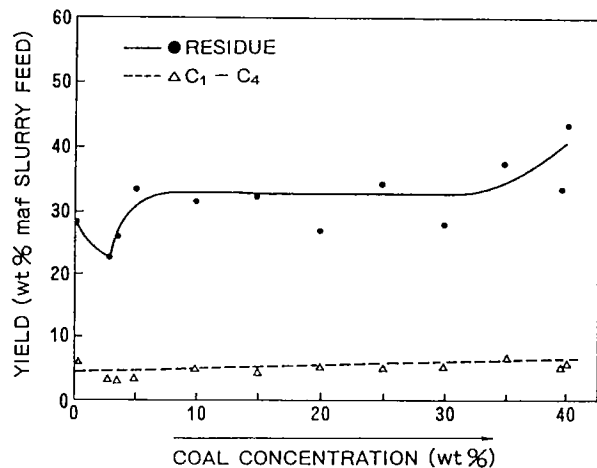


Fig. 21 Residue and gas yields as a function of coal concentration

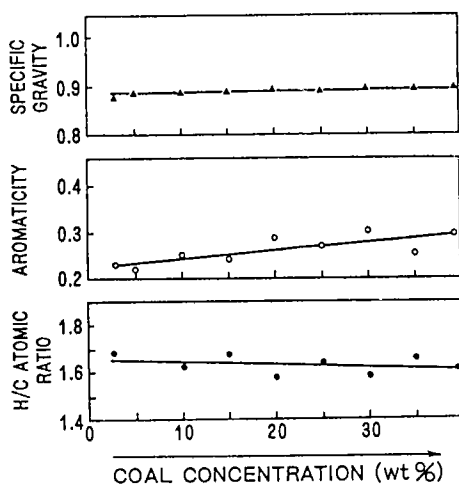


Fig. 22 Distillate characteristics as a function of coal concentration

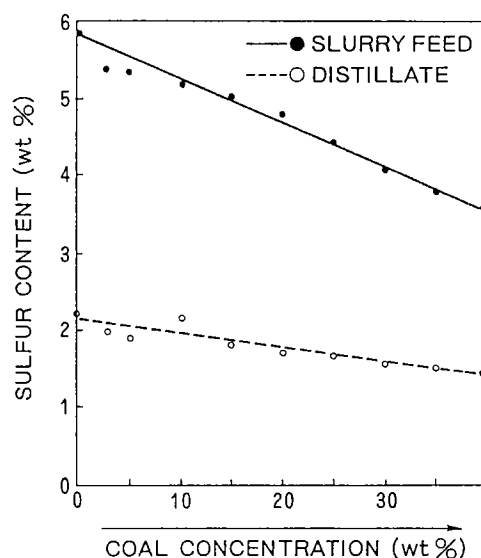


Fig. 23 Sulphur content vs coal concentration

## 結 論

- 1) Co-processing によるオイル収率は Hydrocracking によるより0.7%少なかったものの直接液化の4.6倍ものオイル収率をもたらした。
- 2) 石炭の転化率は Co-processing においても、直接液化においても、ほとんど差はみられなかった。
- 3) Co-processing における水素消費量は直接液化におけるより50%も多く、Hydrocracking よりも21%多かった。
- 4) 水素利用率は直接液化の場合の2.6倍も高かったが、Hydrocracking よりも30%も低かった。
- 5) 水素添加率は Co-processing では36%、Hydrocracking では18%、直接液化ではわずかに7%にすぎなかった。
- 6) Co-processing で得た Distillate は直接液化で得た Distillate に比して、H/C は高く、比重は低く、芳香族性

は低く、硫黄含有率は高かった。

## Process Performance

- 1) スラリー中の石炭含有率が非常に低い場合、Distillate 収率は、石炭を用いない系の Distillate 収率よりも格段に高くなった。
- 2) 石炭含有率を高めて行くと、Distillate 収率は石炭を用いない系の Distillate 収率に近づいてゆく、または、一致する。
- 3) さらに、石炭含有率を高めて、臨界状態にまで高めると、Distillate 収率は明らかに低下する。
- 4) 以上の範囲内に石炭含有率を保っているならば、得られる Distillate の物性はほぼ、一定である。

c) Co-processing における触媒開発  
はじめに

Co-processing の概念は決して新しいものではない。しかし、石炭の直接液化に比べると、軽油収率の上昇のための循環プロセスを必要としない、という、プロセスの経済性を向上させることができる利点が改めて評価されるようになったため、近年、多くの努力が払われるようになってきた。

ここでは、Semi-batch 式オートクレーブを用いて、Forestburg subbituminous C coal と Cold Lake Vacuum Bottom (CLVB) (1 : 2 重量比) の Hydroprocessing に対する各種触媒の活性を調べた。反応に用いた触媒は、Ni, Co, Mo, W, Ca に加えて、Na-Hydrous titanate ( $\text{NaTi}_2\text{O}_5\text{H}$ ), チタン酸塩のナトリウムを Co, Zn, Ni 等でイオン交換した金属交換型チタン酸塩触媒, Metal-exchanged hydrous titanates,  $\text{M}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , (MEHT) に、についても調べた。

実験

反 応

300ml のオートクレーブに原料と触媒を充填し、これに水素を流通させる半回分式によって反応を行った。反応圧力は 3.4 Mpa, 反応温度は 370, 400, 430°C, 反応時間は、触媒の効果を明確に知るために、3 - 5 hrs と比較的長くとした。水素の流速は、275 ml-STP / min. に固定した。この流速による反応系内の水素の滞留時間は約 15 分と計算された。

スラリー

用いた石炭とピチューメンの物性を Table 20 にまとめた。これらの原料のうち Cold Lake subbituminous C の 19.8 g (-100メッシュ) と CLVB の 40.8 g を混合してスラリーを調製した。

分 析

反応生成物を Soxhlet 溶媒抽出法によってペンタン可溶分 (オイル), ペンタン可溶-トルエン不溶分 (アスファルテン), トルエン不溶-THF 可溶分 (プレアスファルテン) および THF 不溶分 (レジン) に分別した。オイル分の元素分析と蒸留曲線を測定した。出口ガスは GC によって組成分析した。コーク生成は THF 不溶分の顕微鏡観察によって解析した。

Table 20 Characteristics of Feedstocks

Forestburg subbituminous C coal			
ultimate analysis, wt %		proximate analysis, wt %	
carbon	64.04	moisture	9.2
hydrogen	3.87	ash	7.8
sulfur	0.53	volatiles	46.5
nitrogen	1.65	fixed carbon (by difference)	36.5
oxygen	20.41		
Cold Lake vacuum bottoms			
ultimate analysis, wt %		other characteristics	
carbon	84.04	IBP	420°C
hydrogen	9.94	oil	72.3%
sulfur	5.46	asphaltenes	27.7%
nitrogen	0.63	-525°C	20%
oxygen	0.50	525°C	80%

触媒調製法

a) 遷移金属系<sup>12)</sup>

使用した触媒の種類と使用量を Table 21 にまとめた。その中で、Co-Mo / Coal 触媒は硝酸コバルトとモリブデン酸アンモニウムの水溶液を 100-200メッシュに粉砕した Forestburg 炭に含浸させて調製した。同様にして、硝酸コバルトを含浸させて Co / Coal を調製した。表面積は共に 25 m<sup>2</sup>/g であった。Mo / TiO<sub>2</sub> はモリブデン酸アンモニウムを担体の TiO<sub>2</sub> に含浸させ、355°C, 5 hrs 焼成したものである。Ca(OH)<sub>2</sub> はそれ単身を用い、Mo-Ca(OH)<sub>2</sub> は Ca(OH)<sub>2</sub> にモリブデン酸アンモンを含浸させて調製した。いずれの触媒も予備硫化などの前処理は行わなかった。

原料スラリー中の硫黄含有量は 2.3 wt. % で、この量はここで用いた触媒量の Co, Mo, Ni 1 原子当り 12 原子の S

に相当する。

b) チタン酸塩 (MEHT) 系<sup>14)</sup>

この触媒の調製法は Dosch ら<sup>15,16)</sup> の方法に準じた。すなわち、2-プロポキシ Ti 塩,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  を 0°C に冷却した NaOH のメタノール溶液中に溶解して反応させる。反応後、この溶液に 10% の蒸留水を溶かしたアセトンを加えると、チタン酸塩 ( $\text{NaTi}_2\text{O}_5\text{H}$ ) が沈殿してくる。この沈殿を水、アセトンで洗浄し、減圧乾燥して担保とする。この担体はナトリウムイオンのところで他の遷移金属カチオンと容易にイオン交換する。カチオン交換した後、水とアセトンで洗浄し、ついで、減圧乾燥する。反応に使用する前には 400°C, 2 hrs, 空気中で焼成した。Table 21 に各種の MEHT 触媒と Argon Plasma Spectrometry と Neutron Activation 法で分析したその組成を示した。その

中で, MB-531 (ref) は比較のために用いた Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Harshaw HT-400E) である。

c) 修飾 Mo-HT 触媒<sup>18)</sup>

b) で述べたと同じ方法で, Mo-HT 触媒 (Mo は11%以下) にプロモータとして他のカチオンを交換した触媒を調製した。MB-603, 613, 621, 622, 623には13%以下の

Ni を同時交換, MB-592, 626 B, 630には5%以下の Co を同時交換し, MB-626 B, 630には1%以下の Al を同時交換して Mo-HT 触媒を修飾した。これらの触媒は反応前に350℃で4 hrs, 10% -H<sub>2</sub>S を含む H<sub>2</sub> 気流中で予備硫化して用いた。また, この触媒の分散度はアンモニアに代わって酸素によってもとめた。

Table 21 Catalysts for Hydroprocessing Mixtures of Coal and Heavy Oil

Catalyst	Composition (wt%)		Wt. of metal per run(g)		Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Co-Mo/Coal	Mo	5.5	Mo	0.178	25
	Co	2.0	Co	0.065	
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Harshaw HT-400E)	Mo	8.9	Mo	0.287	180
	Co	2.6	Co	0.087	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.67	
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Harshaw Ni-4301)	W	19	W	0.608	180
	Ni	5	Ni	0.16	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.278	
	SiO <sub>2</sub>	54	SiO <sub>2</sub>	1.728	
Mo/TiO <sub>2</sub>	Mo	18.6	Mo	0.298	30
	TiO <sub>2</sub>	70.8	TiO <sub>2</sub>	1.133	
Co/coal	Co	5.4	Co	0.173	25
Ca(OH) <sub>2</sub>			Ca	1.742	
Mo-Ca(OH) <sub>2</sub>	Mo	10.4	Mo	0.166	
	Ca	48.6	Ca	0.555	

触媒物件の測定

a) 細孔分布の測定

水銀ポロシメータによって測定した。MEHT 触媒 (MB-592) の細孔分布を標準に用いたアルミナ担体の MB-531 触媒のそれと比較し, Fig. 29に示した。この図から分かるように, MEHT 触媒の細孔分布は500Å以上でブロードな分布を持ち, アルミナ担体触媒とはかなり異なった細孔分布を持つ触媒であることがわかった。このように大きくて, ブロードな細孔径は石炭やピチューメンのような巨大分子の細孔内拡散を容易にする。

b) 表面積の測定

BET 法によった。MEHT 触媒の表面積は60-150m<sup>2</sup>/gであった。

c) X線回折

MEHT 担体の焼成前の X線回折図は無定形ないしは500Å以下のマイクロ結晶であるため担体としてふさわしい条件を備えている。これを400℃で焼成しても, なお, 80-120Åの微結晶形を維持していた。

d) 酸性量の測定

He 気流中, 120℃に保った触媒に NH<sub>3</sub> ガスをパルスで

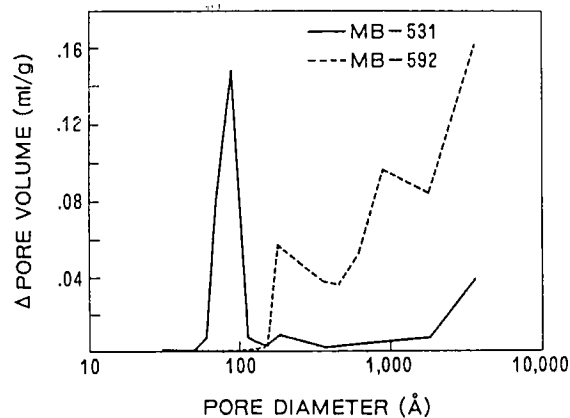


Fig. 29 Incremental pore volume as a function of pore diameter, (from mercury porosimetry data) for Co-Mo catalysts supported on alumina (MB-531) or on hydrous titanate.

注入し, その吸着量の精算値を全酸量とした。

e) XPS の測定

MEHT 触媒表面のカチオンおよび異原子価硫黄の濃度分布を見るために XPS を測定した。



## 結 果

### 遷移金属系触媒

ここで得た実験で最も高活性を示した Co-Mo 触媒を用いて反応温度の影響を調べ、Fig. 24 に示した。レジンの転化率は、370℃で39%、400℃で53%、430℃では17%であった。Fig. 24 から分かるように、アスファルテン収率は反応温度の上昇につれて次第に減少したが、レジンは400℃で最小収率を示した後、反応温度を430℃に上昇するとその収率は大幅に増加した。

5種類の触媒を400℃、5 hrsの反応条件でテストしその結果を Figs. 25と26にまとめた。触媒の効果はレジンのオイル分への移行に見られた。中でも、Co-Mo系触媒はレジンの50-60%をオイル分に転化したためオイル分総量は feed の60 wt. %に達した。このことを無触媒の場合と比較すると著しい相違である。Co/Coal や Ni-W/S. A 触媒の活性はこれに次いだ、Ni-W/S. A 触媒の石炭液活性は比較的高いものの、この触媒活性は少し低かった。その理由は、恐らく、担体のシリカアルミナの酸性質が影響していたものと考えている。Ca(OH)<sub>2</sub>触媒はほとんど活性を示さなかったが、無触媒と比較するとわずかではあるが活性が認められた。オイル分の蒸留曲線をとって35%留出時の沸点を調べてみると、ここで得たいずれのオイル分も CLVB の IBP、420℃よりも低かった。このことは十分に注目すべきであろう。

Fig. 27では担体の酸、塩基性の生成物分布に与える影響を調べた。この図で明らかなように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTiO<sub>2</sub>を担体に用いた触媒系のオイル収率はCa(OH)<sub>2</sub>を担体に用いた系よりもずっと大きかった。これはレジンの転化と対応している。

Fig. 28には反応温度が400℃での、レジンの転化率と Distillate 中の硫黄含有率との関係を示した。この場合にも Co-Mo系触媒は優れた脱硫率を示し、その最大脱硫率は50%に達した。酸性担体も脱硫効果を促進しているが、De Beer ら<sup>13)</sup>の指摘にあるように、石炭等、炭素系担体にも有効な脱硫効果が認められた。

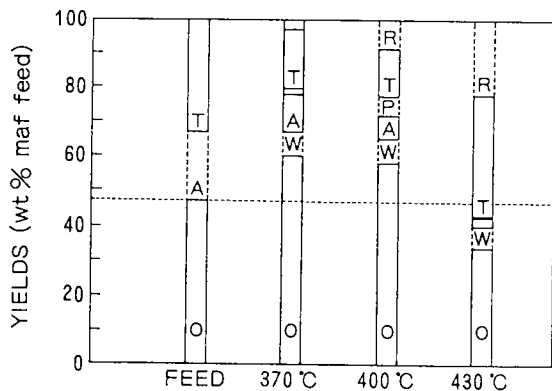


Fig. 24 Yields of oil, asphaltenes, and THF insolubles for Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tested in hydroprocessing at 370 and 400 °C (for 5 h) and at 430 °C (for 3 h).

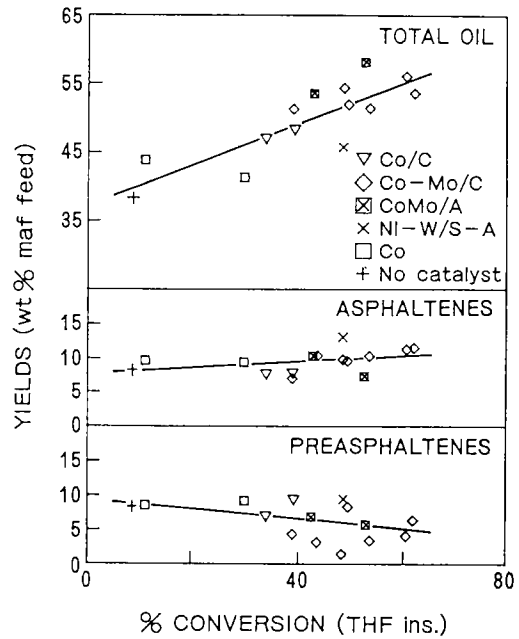


Fig. 25 Yields of oil, asphaltenes, and preasphaltenes as functions of conversion of THF insolubles in catalytic hydroprocessing at 400 °C.

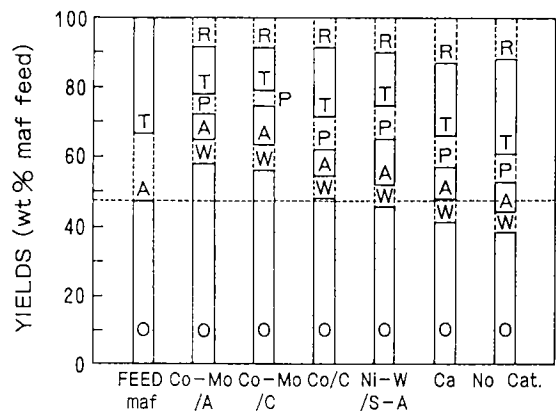


Fig. 26 Yields of oil, asphaltenes, preasphaltenes, and THF Insolubles for catalysts tested in hydroprocessing of coal and heavy oil at 400 °C (O = oil, W = aqueous phase, A = asphaltenes, P = preasphaltenes, T = THF insolubles, R = gas and loss).

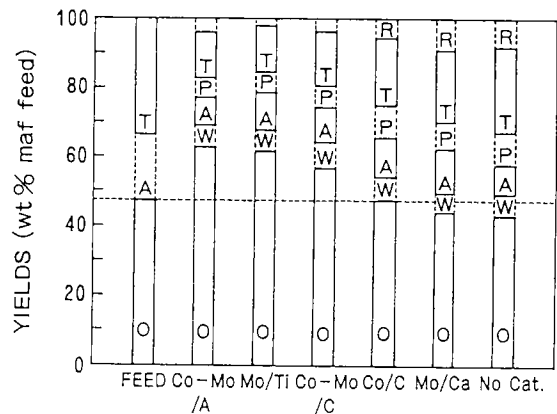


Fig. 27 Yields of oil, asphaltenes, preasphaltenes, and THF insolubles for Mo and Co-Mo on various supports tested at 400 °C (letters defined in Figure 26).

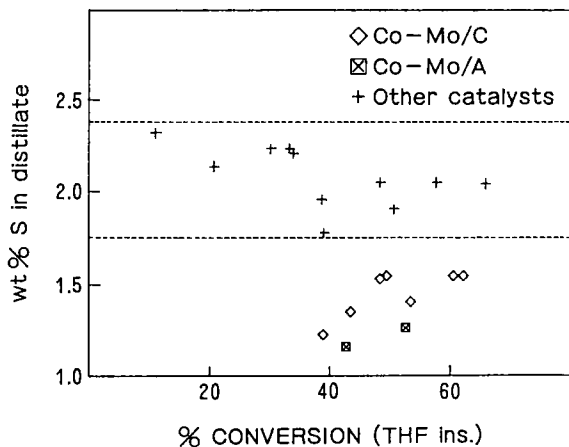


Fig. 28 Sulfur content of distillates as a function of conversion of THF insolubles in catalytic hydro-processing at 400 °C. The dotted lines indicate the sulfur content for catalysts without cobalt-molybdenum (95 % confidence interval).

### MEHT 触媒系

Fig. 30に Co-Mo 系触媒の担体の影響をまとめた。410°Cでのチタン酸担体のオイル収率に与える効果は著しく、その収率は65%近くにも達した。これにともなって、残さ収率は著しく減少した。Fig. 31にはカチオン交換型 HT 触媒のガスおよびコーク生成率に対するカチオンの効果について示した。Mo-HT 触媒によるガス生成はほとんど見られなかった。その理由は、 $Al_2O_3$  担体に比してチタン酸塩の酸性度が低いためであろうと考えている。しかし、Fig. 31で示したように Zn や Sn-HT 触媒のように気体生成物を多く生成する触媒はコーク生成も非常に多くなっている。担体が同じチタン酸であってもガス生成が多くなっているのは Zn や Sn 自身が強い分解活性をもつことを物語っている。その理由は、Zn や Sn の場合、炭化水素分子内での水素の分子移動があまり活発になり得ないことによるものと考えている。

Fig. 32にここで用いた触媒の活性比較を行った。Pd-HT および Mo-HT 触媒、中でも、Mo-HT 触媒の活性の特徴は、アルミナ担体 Co-Mo 触媒 (MB-531) よりかなり高いオイル収率と非常に低い THF 不溶分収率を示していることである。さらに、Mo-HT 触媒の場合、ガス生成量が極めて小さいことも大きな特色である。

Fig. 33では脱硫効果を調べた。カチオン交換したいずれの HT 触媒もアルミナ担持 Co-Mo 触媒 (MB-531) の脱硫率を下回った。最も脱硫率の高かった Co/Mo-HT 触媒の脱硫率は約30%で MB-531の45%には遠く及ばなかった。

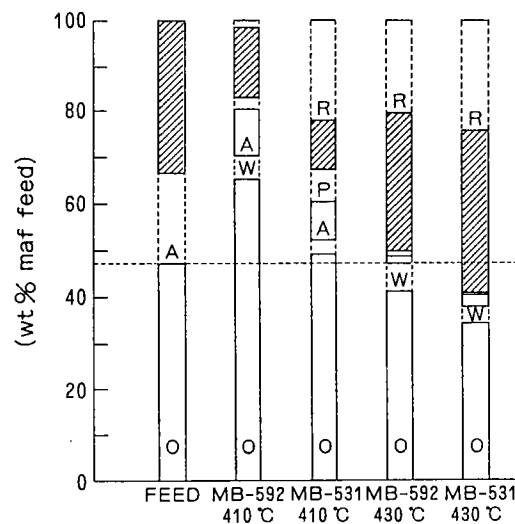


Fig. 30 Product distribution for Co-Mo catalysts supported on alumina (MB-531) or on hydrous titanate and tested at 410 and 430 °C (O=oil, W=aqueous phase, A=asphaltenes, P=preasphaltenes, shaded area=THF insolubles, R=gas and loss).

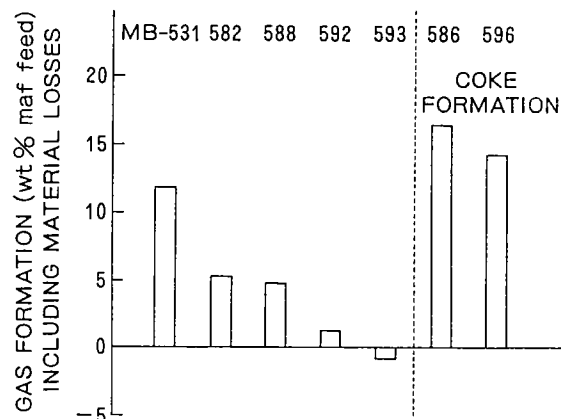


Fig. 31 Yields of gases including losses for MEHT catalysts tested at 410 °C

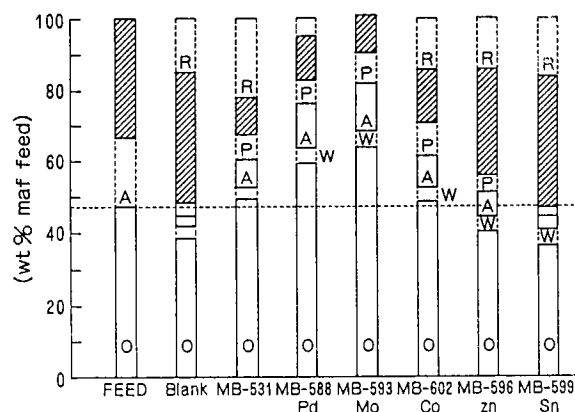


Fig. 32 Product distribution for MEHT catalysts tested at 410 °C (O=oil, W=aqueous phase, A=asphaltenes, P=preasphaltenes, shaded area = THF insolubles, R = gas and loss),

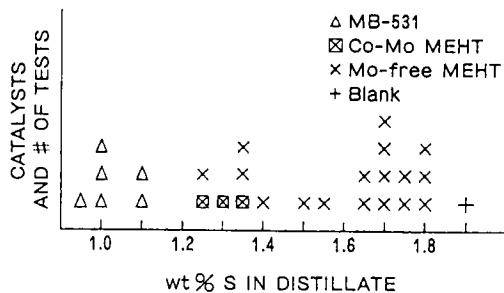


Fig. 33 Performance of MEHT catalysts for hydrosulfurization.

修飾型 Mo-HT 触媒系<sup>18)</sup>

a) 表面分析

T-22には使用前と使用後の触媒の XPS 測定の結果を示した。これによるとチタン酸塩担体系触媒 (Co/Mo-HT) の Mo 3d<sub>5/2</sub> の結合エネルギーはアルミナ担体系触媒 (MB-531) のそれより少し低い。この差は Co/Mo-HT 触媒中の Mo の電気陰性度は少し高く、CoMoO<sub>4</sub> や MoTiO<sub>5</sub> の存在を示唆するもので、アルミナ担体系の Co-Mo 触媒の場合に期待される MoO<sub>3</sub>, や Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のような触媒種の存在を示唆するものではないようである。また、MEHT 触媒のいずれの表面からも、検出感度0.1 wt. % を越える Na<sup>+</sup>は検出されなかった。このような結果をプロモータの側から調べてみると、Co 2p<sub>3/2</sub> の結合エネルギー (781.4 eV) は CoO や Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ではなく CoMoO<sub>4</sub> や Co(OH)<sub>2</sub> や CoTiO<sub>3</sub> の存在を示唆するものである。T-23には Co, Mo の表面濃度の計算結果をまとめた。触媒の焼成温度を300℃から500℃に上昇させると Co/Mo の表面濃度比と Ti の表面濃度はほとんど変化しなかったのに対して、Co/Ti と Mo/Ti の表面濃度比はいずれも50%上昇した。このことは Ti に対して Co や Mo の方が易動性が高く、両者の易動性はほとんど同じであるこ

とを示唆している。

プロモーター金属の分散度をみると、MEHT 触媒の場合、10.9 Mo atoms / nm<sup>2</sup> であるのに対して、Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は、3.6 atoms Mo / nm<sup>2</sup> であった。このことから Mo-HT 触媒の Mo は表面に凝集していることが明らかとなった。この形態は恐らく、CoMoO<sub>4</sub> の凝集体であろうと考えている。

b) 反応結果

Fig. 34に Co-processing における触媒の酸性量の関係を示したが、これによると、1) 酸量が極端に少ない場合、THF 不溶分およびオイル分は共に非常に少なくなるが、ガス発生率は少し高くなった。2) 酸量が少し増加すると、オイル収率は増加し、THF 不溶分も増加し、プラトーが現れる。3) さらに、酸量が増加すると、オイル分も THF 不溶分も急激に減少した。オイル収率と THF 不溶分は共に同じ傾向を示したが、ガス生成量は全く逆の傾向を示した。

神谷ら<sup>19)</sup>の研究は、水素供与性は3縮合環芳香族化合物の方が2縮合環芳香族化合物より高く、同時に、クラッキング速度は酸強度の強いほど大きいことも示唆している。このように、酸触媒はクラッキングを促進し、脂環芳香族化合物や他の水素供与化合物の濃度に影響を与えている。すなわち、アスファルテンやプレアスファルテンのような水素供与性化合物が存在しているところでは酸量の増加がオイル収率を増加させる。しかし、あまり酸量が増加すると極端に水素供与性物質の濃度が減少してしまうためオイル収率は逆に小さくなってしまふのであろう。

Fig. 35には酸量の脱硫活性に対する効果を示した。これによるとチオフェンの脱硫率は酸量の増加に対して直線的に増加した。この図から触媒の酸点はチオフェンの脱硫に有効に作用していることが示唆された。Fig. 36にはチオ

Table 22 XPS binding energy<sup>a)</sup>, E<sub>b</sub> in eV (±0.2 eV)

	T <sub>calc</sub>	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	O 1s
Co-Mo on titanates (MB-592)	150	232.4	781.8	530.4
	350	232.4	781.4	530.2
	400	232.4	781.4	530.0
	500	232.2	781.4	530.0
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MB-531)	(500) <sup>b</sup>	232.6	781.9	531.6
THF -592 <sup>c</sup> (spent MB-592) <sup>c</sup>		232.6	781.4	530.0
		228.6	779.0	532.0
				533.4
THF-531 <sup>c</sup> (spent MB-531) <sup>c</sup>		232.6	ND <sup>d</sup>	530.6
		228.6		532.2
				533.4

a) Peak positions are referenced to Ti 2p<sub>3/2</sub> at 458.6 eV for MB-592 and Al 2p at 74.4 eV for MB-531

b) Possible calcination temperature used by the manufacturer

c) Contains more than one species of molybdenum and cobalt; also contains Fe 2p (711.0 eV), Ca 2p (347.0), Al 2p (74.4), Si 2p (102.4), Mg 1s (1305.0)

d) ND: not detectable

Table 23 Elemental surface composition<sup>a</sup> of Co-Mo catalyst, at% ( $\pm 10\%$ )

T <sub>calc</sub> °C	On hydrous titanates (MB-592)				On alumina (MB-531)
	150	350	400	500	
Co	3.3 (7.6)	3.5 (7.8)	3.5 (7.7)	4.9(10.5)	0.8 (2.3)
Mo	2.4 (9.0)	3.1(11.3)	3.8(13.6)	3.6(12.6)	1.9 (8.8)
Ti [Al]	20.9(39.2)	21.4(38.7)	20.8(37.1)	21.2(36.7)	[30.8(39.9)]
O	61.5(38.6)	63.5(38.4)	63.6(38.8)	62.2(37.9)	56.2(43.3)
C	11.8 (5.6)	8.5 (3.9)	8.4 (3.8)	5.1 (2.2)	10.3 (5.9)

a) Values in brackets are in weight per cent

b) Bulk analysis - MB-592 : 2.8 (10.1)% Mo, 2.2 (5.0)% Co, 22.2 (40.5)% Ti

- MB-531 : 2.0 (8.9)% Mo, 1.0 (2.6)% Co, 35.8 (43.9)% Al

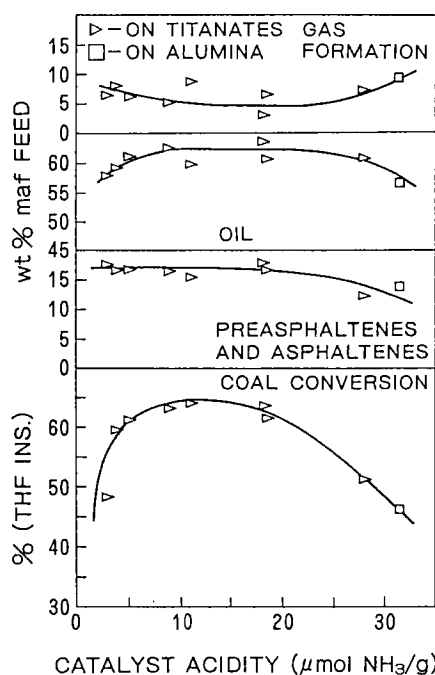


Fig. 34 Coal conversion and product distribution as functions of catalyst acidity.

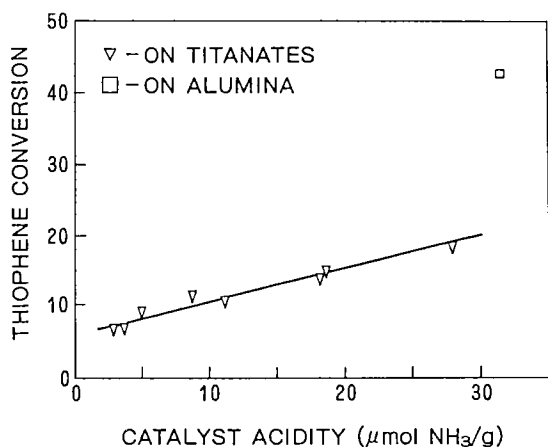


Fig. 35 Conversion of thiophene as a function of the acid site density of the catalyst.

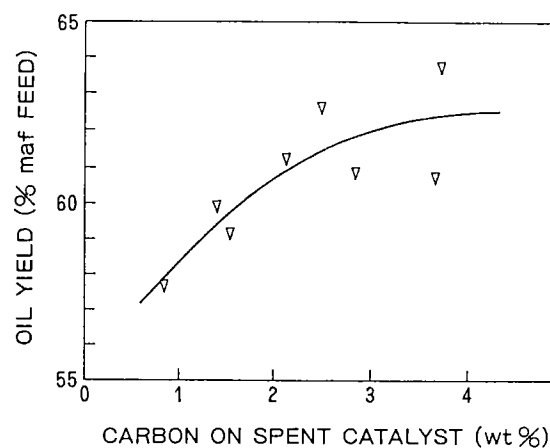


Fig. 36 Oil production from coprocessing versus carbon content in spent catalyst after thiophene HDS.

フェンの HDS 反応後の触媒上に沈着した炭素質の量とオイル収率との関係を示した。これに類似した関係は SRC-II のアップグレード<sup>20)</sup>やピチューメンの水素化分解<sup>21)</sup>においても見いだされていることであるが、反応後の触媒上の炭素質の量が増加するにつれてオイル収率も増加した。その傾向は沈着炭素量が 2.5% までは、ほぼ、直線的であった。その後は、オイル収率は少し減少するものの、増加傾向は保たれている。このことは、反応中、原料の炭化水素化合物は非常に強く触媒に吸着しているためと考えられている。<sup>18)</sup>

そのことを明らかにするために反応後の触媒の XPS 測定を行い、その結果を Fig. 37 に示した。触媒は反応中にほとんど硫化されていたことが明かである。S 2p についてみると硫黄の原子価は 6<sup>+</sup>, 4<sup>+</sup>, 0, および 2<sup>-</sup> のものが観察された。さらに、チオ硫酸 (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) またはジオチナイド (S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) によると思われる S 2p が 167 eV に観察された。これらの硫酸塩は灰分中に含まれていたのかもしれない、と推測している。MEHT 触媒の特徴的な活性、すなわち、オイル収率の増大、ガス収率の減少、石炭転化率の増大等は、

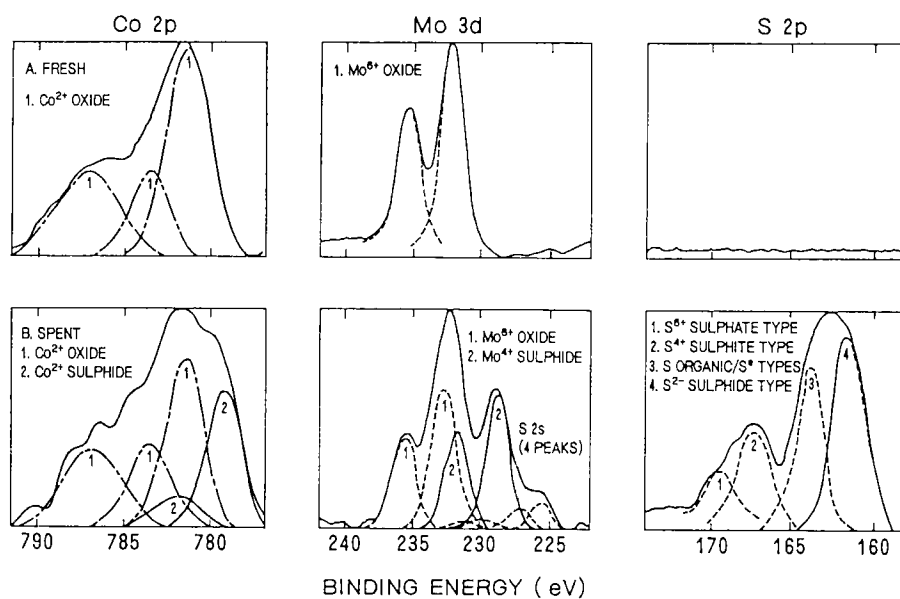


Fig. 37 XPS spectra (Co 2p, Mo 3d, S 2p) of cobalt-molybdenum supported on hydrous "titanates".

- 1) 担体が非常に幅広く、かつ、大きな細孔分布をもっていたこと、
  - 2) 担体が Mo, Co の電気陰性度を増大させたことによって、原料の炭化水素がより強く触媒に吸着し、低次の炭化水素を増加させたこと、
  - 3) 適度の酸点の分布があつてクラッキングが促進されたこと、
- など、に依存していると結論している。

#### まとめ

CANMET に於ける石炭転換エネルギー開発研究の主なものをここにまとめた。Co-processing におけるポテンシャルティーは以前から行われていたピチューメンの Hydrocracking をその技術開発の背景としているため触媒開発にその特徴が良く現れている。

## 2) 石炭液化, 並びに, Co-processing の関連基礎研究

### はじめに

石炭液化のみならず, Co-processing に対しても関連する共通的研究課題として石炭ならびにピチューメン中の<sup>13</sup>Cおよび<sup>12</sup>Cの天然存在比を利用した<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C同位体分析, H-D交換反応, 及び, ラジカル反応についての最近の研究についてまとめた。それは, これらの研究分野は石炭転換反応に関する研究を進めていく上で非常に重要な役割を果たすものであるためその詳細を知ることは石炭液化はもとより, Co-processing に関する研究の推進上極めて重要な課題であると思うからである。

### 2-1) <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 同位体分析法<sup>22)</sup>

石炭とピチューメンとの共液化, すなわち, Co-processing を行った場合, 生成油である distillable oil 中に含まれる石炭系成分とピチューメン系成分の正確な混合比を知ることはプロセス評価を行う上で極めて重要である。しかし, 両者は化石燃料であり, 炭化水素で, かつ, 石炭の芳香族指数はかなり高いという特徴を持っているが, ピチューメンにもかなり多くの芳香族分が含まれている。さらに, 反応中に芳香環の開裂や側鎖の環化が起こると合成油中の両者の正確な存在比を求めることは不可能に近い。

この問題を解決するために地質学的なアプローチがなされた。すなわち, 化石燃料の成因に係わることであるが, 石炭とピチューメン中の天然存在<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比に差があることを利用して Co-processing 生成油に含まれる両者の含有率を定量する方法が考案された。例えば, Suncor ピチューメンと Highvale 炭中の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C存在比の差は3.68% (±0.9%) であることを利用して生成油中の石炭油含有率を求めると, その含有率が5%以上であれば, 10%以内の分析誤差で定量出来ることが明らかとなった。この方法は石炭およびピチューメン中の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比が不変である,<sup>23)</sup> ことの上に立っている。

#### a) 同位体分析法

Ycor または石英管中に秤量した石炭と2.5gのCuOと金属Cuのストリップ及び銀粒を加え, 冷凍してから10<sup>-5</sup>Torrに排気してシールする。この石英管を500℃で, 20-24hrs加熱したのち, 24hrsかけて徐々に冷却する。石英管中のガスは液体窒素で冷凍し, 真空ラインに取り出して石英シールを破く。非凝縮性ガスはポンプ排出するが, CO<sub>2</sub>ガスはドライアイス/エタノールトラップ中に石英管を浸して水分を深冷分離する。水分を分離したCO<sub>2</sub>は再

度ドライアイスで冷却してから気化させてマンメータ圧にて総量を求める(注1)。CO<sub>2</sub>中の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比は, 酸素中の<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>Oを標準としてm/e=45のピークで補正して求める<sup>24)</sup>。

#### b) 計算方法

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Bit}}f_{\text{Bit}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{Coal}}f_{\text{Coal}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} \dots\dots(1)$$

$$f_{\text{Bit}} + f_{\text{Coal}} = 1 \dots\dots\dots(2)$$

式(1)および(2)によって Co-processing によって生成した油に含まれる石炭とピチューメンのフラクションは計算されるが, 起源の異なる2種類の物質の同位体存在比を求めるのであるから標準物質との相対値で表す方が誤差を少なくできる。そこで標準物質に炭酸塩鈹物を選び, その同位体存在比との差を, 式(3)によって求め, この値を用いて石炭とピチューメン含有率の計算を行う。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})^* - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}}$$

(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)\* は試料の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>Cを示す。

Co-processing 生成油中の石炭含有率を求めるには, 式(1)を(2)に代入してf<sub>Bit</sub>を消去すると,

$$f_{\text{coal}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Coal}}}{1 - \delta^{13}\text{C}_{\text{Bit}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Coal}}} \dots\dots\dots(4)$$

が得られる。

#### c) 各種の石炭とピチューメン中の同位体存在比および各留分の同位体存在比

各種の石炭やピチューメン中の同位体存在比は常に一定でなければならない。Table 24に各種の試料のδ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>(%)をまとめた。この表の結果は実験誤差(±0.7%)の範囲内で一致している。反応中に石炭やピチューメンは熱的に分解して低品位化する過程で低級炭化水素ガス, 炭酸ガスおよび一酸化炭素を作ると同時に, <sup>12</sup>Cを濃縮したり, 希釈したりする。石炭を500℃で熱分解すると, CO<sub>2</sub>中の<sup>13</sup>Cは3.0%濃縮されるが, CO中の<sup>13</sup>Cは逆に11.4%希釈される<sup>24)</sup>。また, 褐炭から生成したメタンガス中の<sup>13</sup>Cは4-5%希釈されている, という報告もある<sup>25,26)</sup>。

そのため正確な同位体存在比 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) を求めるには Table 25 に示したような補正值が必要となる。この表の中で D-1 は 390°C でオートクレーブから直接留出した留分。D-2 は D-1 留分を留去後、17.5 MPa  $\text{H}_2$  加圧下、440°C、60 min. 間反応させた後、200°C で留出した留分。D-3 は  $\text{N}_2$  雰囲気下で 545°C で留出した留分。PE は残さのピリジン抽出分である。この表の補正值は、低級炭化水素中に  $^{12}\text{C}$  が濃縮されているためピチューメンの  $^{12}\text{C}_{\text{PDB}}$  (%) と各フラクションの  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  (%) の差で表した補正值である。

Table 26 には Co-processing の実験条件と式(4)で求めた合成油の平均  $f_{\text{Coal}}$  (%) をまとめた。この合成油中の石炭フラクションを求めるには、式(5)を用いる。

$$\text{石炭フラクション中の炭素} = \frac{f_{\text{coal}} \times C}{\Sigma 100} \dots\dots\dots(5)$$

C : 各フラクションの全炭素 (g)

式(6)によって全炭素に対する石炭からの炭素の割合を求めることができる。

$$\text{炭素バランス} = \frac{\text{石炭フラクション中の炭素 (g)}}{\text{全炭素 (g)}} \dots\dots\dots(6)$$

Table 26 の結果に基づいて模擬的な計算をしてみた<sup>27)</sup>。まず、式(3)によって求められた原料の同位体濃度を次に示した。

原料 (g),	原料中の炭素 (g),	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (%)
H. V 炭 50	38.09	-25.54
ピチューメン 125	103.0	-29.22

Table 26 の Exp. 50 を例にとってみると、式(4)より、

$$f_{\text{D-1}} = 1 - \frac{(-28.69) - (-25.54)}{(-29.22) - (-25.54)} = 0.145$$

このとき、Table 25 の補正を行うと、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -28.69 + (-0.25) = -28.94$

$$f_{\text{D-1}}^{\text{correct}} = 1 - \frac{(-28.94) - (-25.54)}{(-29.22) - (-25.54)} = 0.076$$

この値は D-1 フラクション中の石炭系炭素含有率であるから、この値に D-1 フラクションの全炭素量を掛けると D-1 フラクション中に含まれる石炭系炭素量が求まる (注 2)。Distillables =  $\Sigma f_{\text{D-1}}, f_{\text{D-2}}, f_{\text{D-3}}$  と定義されている。

Table 27 には各条件下での Distillable oil 量 (g), 20.33 g (Exp. 40), 12.39 g (Exp. 44) に加えて carbon balance (%) を示した。この値は  $f_{\text{D-1}}, f_{\text{D-2}}, f_{\text{D-3}}$  および PE の合計量であるから、 $f_{\text{D-4}}$  は両者の差で求まる。Table 28 はここで行った同位体分析結果をフラクション毎にまとめたものである。この図の示唆するところは原料中の石炭系炭素量は約 27 wt. % であったが、ナフサ留分である

$f_{\text{D-1}}$  と  $f_{\text{D-2}}$  中の石炭分は非常に少なく、PE 分中に多い。これに対して、中油留分である  $f_{\text{D-3}}$  にはほぼ原料に見合う石炭系炭素が含まれていたことになる。

#### d) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体分析法を用いた触媒活性の評価<sup>28)</sup>

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  同位体存在比の方法を用いて合成油中の Coal derived carbon (CDC) と Bitumen derived carbon (BDC) を分類することによって Co-processing に対する各種の鉄系触媒の活性を評価した。

#### 反 応

内部に冷却コイルをもつ 1 liter オートクレーブに石炭とピチューメンを加え、同時に、その 3 wt. % の触媒を加え、8.6 MPa の水素で加圧する。これを 8°C/min で昇温し反応温度に達した後、その温度で 45 分間保持する。

原料は乾燥した Vesta 炭 (100 mesh) 60 g (35.4 g - Carbon) と Athabasca ピチューメン 125 g (102.3 g - Carbon) でこれに田部らが<sup>29)</sup>述べている 4 種の触媒に Sheritt Fort Saskatchewan Nickel refining Plant のスラッジ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  74.1 wt %, Ni 1900 ppm, Co 358 ppm, Mo 169 ppm) を加えた 5 種類の触媒の活性を比較した。

#### 結 果

Table 29 に反応結果を示した。これらの結果から CDC フラクションの maltane への移行に対してこれらの触媒はほとんど影響を示さなかった。しかし、石炭のアスファルテンへの移行に対してはいずれの触媒も大きく寄与した。例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , および、スラッジは  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  より効果的に石炭をアスファルテンに転化している。このピチューメン (+350°C) は Residue を全く含んでいなかったため、無触媒系で生成した Residual carbon (5.8%) は石炭のコーキングに起因するものであろう。この系に触媒を加えるとコーキング現象は著しく抑制された。Table 29 にみられるもう 1 つの傾向は、触媒の有無にかかわらず distillate 収率の多い系ほど residue 収率も多くなっていることである。特に、注目したいのは  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  触媒を用いた場合、distillate 収率と共に residue 収率もまた最大値を示し maltene 収率は、逆に、最小値を示したことである。

Table 30 に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  触媒を用いた時の反応温度の影響を示した。反応温度の上昇につれて CDC の distillate と maltene 収率は共に上昇したが、アスファルテン収率は 445°C では、逆に、減少し、residue 収率は増加している。この結果は石炭の分解にはピチューメンの分解より高温が必要であることを示唆したものであろう。BDC の挙動をみみると、distillate 収率は反応温度の上昇につれて大幅に上昇しているが、maltene とアスファルテンは次第に減少した。特に、445°C のおける maltene 収率の減少は著し

かった。これは maltene から distillate への移行が急速に進行したためであろう。しかし、residue 収率の増加も認められた。この傾向は CDC とは全く異なっていた。

気体生成物は BDC からは 415°C で初めて認められたが、反応温度が上昇すると CDC および BDC から 3-4% 生成した。

石炭濃度を 0-26 wt. % に変化させると、CDC の distillate, maltene, asphaltene, residue への移行は大幅に増大する。特に、石炭濃度が 15-26 wt. % の間で変化させると、CDC の residue への移行は 3 倍もの増大した。

触媒の効果をみると、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はコーキングによる BDC の residue への移行を防ぎ、且つ、石炭のアスファル

テン分への可溶化を促進していることが明らかとなった。しかし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> 触媒は BDC の residue への移行を増大させている。スラッチ触媒は石炭の可溶化に対して有効な役割を果たしていることが分かった。

まとめ

このように、合成油の (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C) 同位体存在比を求めることによって、Co-processing における石炭系およびピチューメン系炭素の液化率、並びに、触媒活性についてもこれまでの評価方法より詳細に知ることができる。この方法は Co-processing を進めて行く上で不可欠な分析法であると言えよう。

Table 24 Reservoir uniformity

Bitumen and coal fractions	$\delta^{13}C_{PDB}$ %
Suncor bitumen	-29.22
Stripped bitumen	-29.22
Toluene soluble	-29.10
Pentane soluble	-29.29
Middle distillate 350-524 °C	-29.24
524 °C distillate	-29.19
Highvale coal	-25.54
Pyridine extract	-25.64

Table 25 Measured isotopic correction factor

Product	$\delta^{13}C_{PDB}$ %	Correction Factor
Bitumen	-29.22	
D-1	-28.97	-.25
D-2	-28.80	-.42
D-3	-28.53	-.69
P.E.	-28.63	-.59

Table 26 Two stage co-processing of Highvale coal & Suncor bitumen coal  $\delta^{13}C_{PDB}(1) = -25.54\%$  bitumen  $\delta^{13}C_{PDB}(1) = -29.22$ , catalyst: Mo. Cat. /DMDS (2) stage 1

Experiment		50	49	48
Reducing gas	Stage 1	CO/H <sub>2</sub> O	CO/H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> DMDS(2)	CO/H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> DMDS
	Stage 2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SHELL 324	H <sub>2</sub> SHELL 324
$\delta^{13}C_{PDB}(1)$	D-1	-28.69	-28.63	-28.87
	D-2	-28.29	-28.31	-28.27
	D-3	-27.60	-27.67	-27.81
	P. E.	-26.02	-26.07	-26.13
Experiment		47	44	40
Reducing gas	Stage 1	CO/H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> DMDS	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> DMDS K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Stage 2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$\delta^{13}C_{PDB}(1)$	D-1	-28.80	-28.83	-28.61
	D-2	-28.35	-28.31	-28.49
	D-3	-27.73	-27.71	-27.59
	P. E.	-26.28	-26.03	-26.81

$$(1) \delta^{13}C_{PDB} = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{SAM} - (^{13}C/^{12}C)_{STD}}{(^{13}C/^{12}C)_{STD}} \times 100 \%$$

(2) Dimethyl disulphide

Dimethyl disulfide (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)



Table 27 Coal incorporated into distillable liquids

Run number	Carbon in the synthetic oil/coal charge (1)	(in gm)	Carbon balance in %
40	20.33		23
44	12.39		16
47	11.08		14
48	11.96		14
49	15.40		17
50	14.70		20

(1) In the initial coal charge 38.09 gm of carbon are present for all experimental runs.

Table 28 Range of coal incorporation into coprocessed oil

Fraction	Carbon balance in %
D-1	3-10
D-2	8-14
D-3	20-26
P.E.	50-71

Table 29 Effect of Iron Based Catalyst (CDC, BDC\*in grams)

Fraction	Blank		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO		Sludge	
	CDC	BDC	CDC	BDC	CDC	BDC	CDC	BDC	CDC	BDC	CDC	BDC
Distillate	7.3	52.7	6.7	46.1	6.5	46.1	7.7	46.1	8.8	54.2	7.6	49.6
Maltene	2.4	22.7	4.0	40.8	2.4	43.7	3.2	44.1	2.8	31.8	2.1	41.2
Asphaltene	9.7	9.5	17.6	11.8	18.7	11.6	13.5	8.7	12.2	11.3	16.5	10.4
Residue	13.5	5.8	5.7	0.2	6.7	0.1	10.4	1.8	10.5	2.2	7.6	0.8
Gas**	2.1	4.4	1.5	4.3	1.3	4.3	1.2	4.3	1.6	4.3	1.0	4.3
% Yield***	98.9	98.1	100.3	100.9	100.6	103.4	101.7	102.6	101.4	101.5	98.3	103.9

\* Feeds: 60 g of coal (35.4g carbon), 125g of bitumen (102.3g carbon)

\*\* From GC analysis

\*\*\* Based on carbon in the feed

Table 30 Effect of Temperature (BDC\* and CDC in grams)

	(415°C)		(430°C)		(445°C)	
	CDC	BDC	CDC	BDC	CDC	BDC
Distillate	5.9	37.5	6.7	46.1	11.1	60.4
Maltene	2.5	52.2	4.0	40.8	3.5	18.9
Asphaltene	11.7	13.7	17.6	11.8	13.8	10.8
Residue	12.3	0.1	5.7	0.2	7.2	2.1
Gas**	—	3.6	1.5	4.3	3.0	3.9
% Yield***	90.3	104.5	100.3	100.9	102.4	92.0

\* Feeds : 60g of coal (35.4g carbon), 126g of bitumen (103.1g carbon), 3 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (based on daf coal wt.)

\*\* From GC analysis

\*\*\* Based on feed carbon

## 2-2) 重水素トレーサーを用いた石炭の水素化反応機構

石炭や石炭油の水素化に重水素を用いる研究は過去にも見受けられたが、石炭の水素化反応機構の研究に重水素を用いたのは Kershaw<sup>38)</sup> が初めてと言われている。彼らは、He-H<sub>2</sub> および He-D<sub>2</sub> 混合ガスを用いて New Wakefield Colliery 炭を SnCl<sub>2</sub> 触媒の存在下、25 MPa, 450°C, 1 h 反応させて得られた気体生成物、特にメタンガス中の D/H 比を調べた結果、CH<sub>4</sub> (13%), CH<sub>3</sub>D (21%), CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> (37%), CHD<sub>3</sub> (22%) および CD<sub>4</sub> (7%) を得ている。例えば、この結果は石炭中に 4 級炭素 (>C<) が 7% 存在していた、というように、それぞれの組成は石炭中の

各種の炭素源の存在割合に起因している、と考えることができよう。その後、Schweighardt<sup>31)</sup> は SYNTHOL からの遠心分離油の重水素化分解生成油の <sup>2</sup>H-NMR 分析の結果、芳香族ベンジル基中の D/H はいずれの成分においても 1-2 であったが、非芳香族留分ではその値は非常に小さく、わずかに、0.2-0.6 に過ぎなかった。また、Franz<sup>32)</sup> は重水素ガスに代わって、1,1-tetralin-d<sub>2</sub> による交換反応を行って水素化反応機構を検討している。

このように、水素-重水素交換反応を石炭の水素化反応に利用する研究は積極的に行われ、貴重な成果をあげている。

## 2-2-1) 重水素ガスによる交換反応<sup>33)</sup>

ここにはオーストラリア亜歴青炭 (Liddel 炭) の重水素ガスによる反応結果をまとめた。

### 実験

反応 重量比が (1 : 3) の石炭とテトラリンを 1 liter のオートクレーブに充填しこれ等にモル組成の 6.9 Mpa の H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub> 混合ガス<sup>34)</sup> 雰囲気下で 400, 450℃ の反応温度で 0 - 4 hrs 加熱した。反応生成物をクロロフォルムで抽出して石炭の反応率をクロロフォルム可溶分で表し、その不溶分を residue とした。クロロフォルム可溶分を減圧下、100℃ においてクロロフォルムを留去した後、ヘキサンを加えその不溶分をアスファルテンとし、可溶分をヘキサン可溶分とした。

触媒の 1 つは重水素化 kaolinite<sup>33)</sup> で、これからの石炭への水素移行を見るために調製したもので、50ml オートクレーブ中、400℃ で重水素処理すると、50% の OH 基が重水素化されたことを FTIR によって確かめた。これを脱灰

炭/テトラリン混合系に加えて水素移行を調べた。触媒の他の 1 つは Ni / Mo 触媒 (Cyanamid HDS-3A) である。

### 重水素分析法

試料 (約 80mg) を酸素ガス雰囲気下で燃焼させて水を得る。この水を加熱した金属 Zn 上で H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> に還元する。得られた混合ガスを四重極質量分析計にて m/e を求め、H/D 比を計算した。

### FTIR 吸収スペクトル分析法

測定には Nicolet MX-IE, FTIR を用いた。十分に乾燥した 2 mg の試料と 500℃ で予備乾燥した CsI, 450mg とをパイプレータ式ミルの中で 2 分間混合する。その 200 ± 1 mg を直径 13mm の錠剤成型器に採って 9 ton で 1 分間加圧成型する。この錠剤を分光計にセットし、5 分間 N<sub>2</sub> パージし、分解能 2 cm<sup>-1</sup> で 540 回積算してスペクトルを得た。得られたピークの同定は Table 31 (a) に準じた。

Table 31(a) Assignment for the IR spectrum of coal (Roma, 1956 ; Durie et al., 1966 ; Farmer, 1974 ; Painter et al., 1981)

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	Assignment in Fig, 40
3735	Kaolinite O-H stretch	1
3610	Kaolinite O-H stretch	1
3300	Organic O-H stretch	2
3030	Aryl C-H stretch	3
2950-2850	Aliphatic C-H stretch	4
1600	Aryl ring C=C stretch, highly conjugated C=O	5
1490-1375	Aryl ring stretch CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> band	6
1375	CH <sub>3</sub> groups	7
1300-1100	C-O stretch O-H bend in phenoxy structures, ethers	8
900-700	Aryl ring C-H out of plane bending modes	9

### <sup>13</sup>C-NMR の分析

各フラクションの中の重水素分布を求めるための <sup>13</sup>C-NMR スペクトルの測定に際して、緩和剤として 0.03 M-Chromium acetylaceton を加え、パルス遅延を 5 秒にして測定を行った。残さ中の重水素分布の測定には固体 <sup>13</sup>C-NMR を用いた。これらのデータに基づいて H<sub>Ar</sub>, H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, D<sub>α</sub>, D<sub>R</sub> および D<sub>Ar</sub> を求めた。その同定に使用した化学シフトを Table 31 に示した。

### 結果

#### 無触媒系での重水素交換

Fig. 38 に反応結果を示し、Fig. 39 には residue 中の重水素含有率を示した。反応率や液収率はシビアリティーの高いところではほとんど変化しなくなるが、重水素含有率は

シビアリティーの上昇につれてほぼ直線的に上昇している。このような重水素の交換位置を知るために各フラクションの FTIR スペクトルを測定した。

### FTIR 分析

Figs. 40 と 41 には 400℃ および 425℃ 処理で得た residue の FTIR スペクトルを示した。図中にある数字は同定された吸収バンドを示し、Table 31 (a) にそれらをまとめた。Figs. 42 と 43 には 2800 - 2000cm<sup>-1</sup> 域の拡大スペクトルを示した。この中で、2200cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は C-D 伸縮振動によるもので、2270cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は芳香族の C-D 伸縮振動、2150cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は脂肪族の伸縮振動に帰属される。これらの結果は、石炭中の芳香族および脂肪族の C-H グループは共に H-D 交換をすることを示唆するものである。

Table 31 Assignment of NMR signals

	Chemical shift(ppm from tetramethylsilane)	Symbol	Assignment
Proton	6.2-9.2	H <sub>Ar</sub>	Aromatics
	1.7-4.4	H <sub>α</sub>	O-CH <sub>2</sub> α-CH <sub>3</sub> α-CH <sub>2</sub> β-CH <sub>2</sub> tetralins β-CH <sub>2</sub> indanes
	1.0-1.7	H <sub>β</sub>	β-CH <sub>3</sub> Remote CH <sub>2</sub> β-CH <sub>2</sub>
	<1.0	H <sub>γ</sub>	Remote CH <sub>3</sub>
Deuterium	6.2-9.2	D <sub>Ar</sub>	Aromatics
	1.7-6.2	D <sub>α</sub>	Deuterated analogues of H <sub>α</sub> assignments
	<1.7	D <sub>R</sub>	Deuterated analogues of H <sub>α</sub> and H <sub>γ</sub> assignments

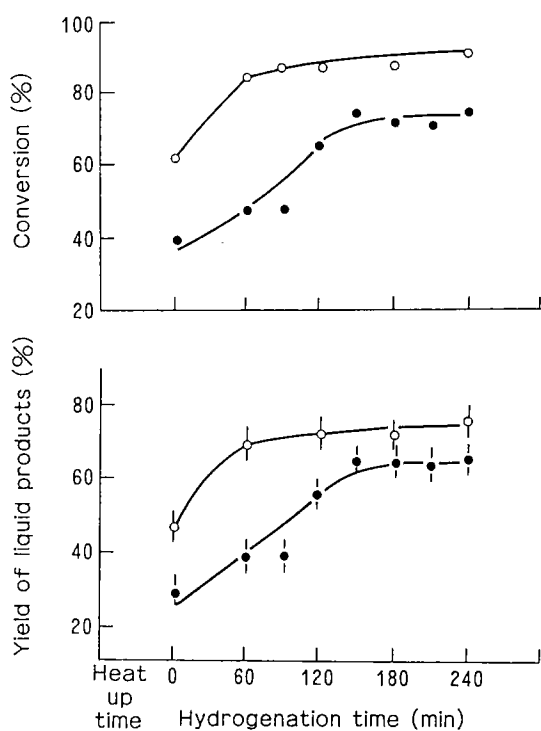


Fig. 38 Change in conversion and yield of liquid products with hydrogenation time (● conversion 400 °C, ○ conversion 425 °C, ● yield of liquid products 400 °C, ∅ yield of liquid products 425 °C).

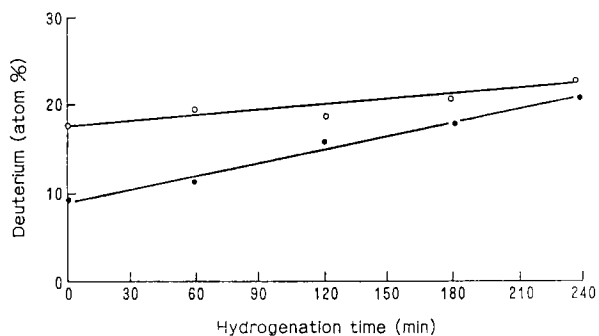


Fig. 39 Change in atom % deuterium content of residues with hydrogenation time (● 400 °C, ○ 425 °C).

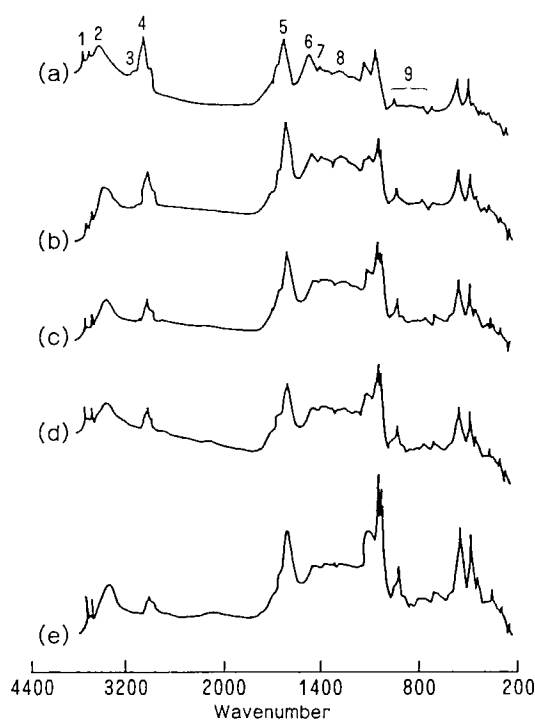


Fig. 40 FTIR spectra of selected residues-full wavelength range, 400 °C series: (a) starting coal, for assignments 1-9 see Table 31 (a); (b) residue after 1 hr reaction time at 400 °C; (c) residue after 2 hr reaction time at 400 °C; (d) residue after 3 hr reaction time at 400 °C; (e) residue after 4 hr reaction time at 400 °C.

#### H-D 交換に対する灰分の影響

FTIR 分析用の試料である residue は約50% ずつの有機物質と無機物質とから成っている。

Fig. 42と43に見られる2715と2671cm<sup>-1</sup>の吸収は灰分中に含まれている kaolinite の O-D であることは Farmer らの<sup>35)</sup> 研究に加えて、ここで行った重水素化 kaolinite のスペクトル, Fig. 44からも明らかである。この重水素化 kaolinite と脱灰炭または脱灰炭-テトラリン系で HD 交換反応を行った。その結果を Figs. 45と46に示した。いずれの場合も2700cm<sup>-1</sup>付近の kaolinite の OD 基の濃度は大幅

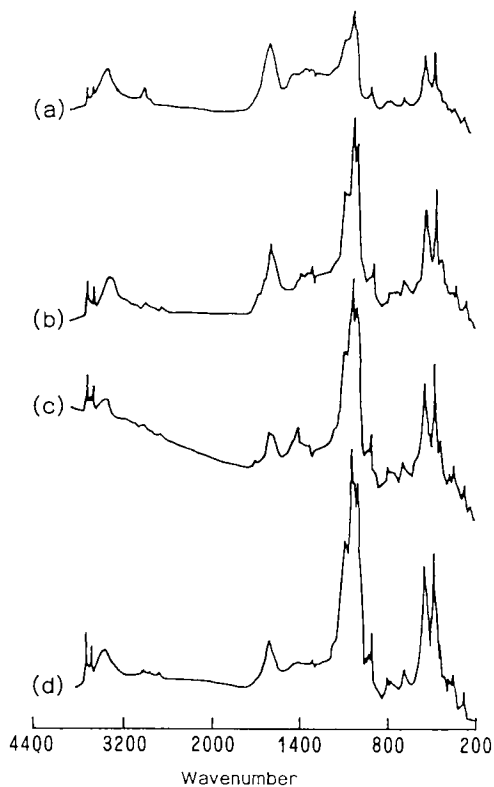


Fig. 41 FTIR spectra of selected residues-full wavelength range, 425 °C series: (a) residue after heat-up time only; (b) residue after 1 hr reaction time at 425 °C; (c) residue after 2 hr reaction time at 425 °C; (d) residue after 4 hr reaction time at 425 °C

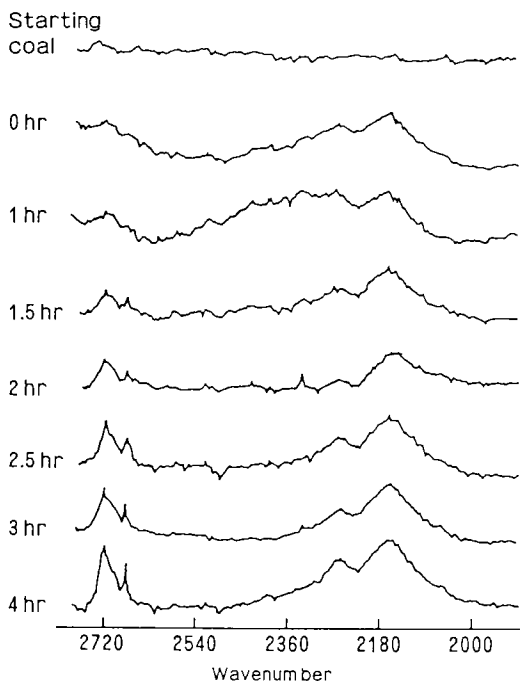


Fig. 42 Expanded FTIR spectra of residues in the range 2800–1900  $\text{cm}^{-1}$ , 400 °C series (baseline straightened by Nicolet software).

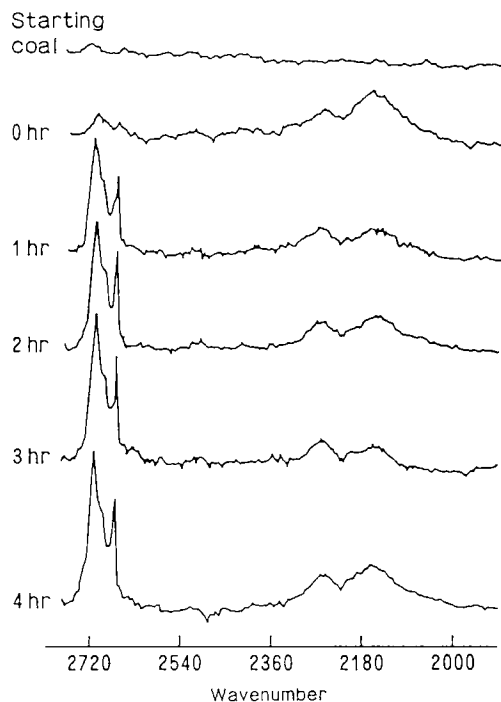


Fig. 43 Expanded FTIR spectra of residues in the range 2800–1900  $\text{cm}^{-1}$ , 425 °C series (base straightened by Nicolet software).

に減少した。

石炭中の灰分の作用として、Pyrite にみられるような石炭液化の触媒作用<sup>36)</sup>，ドナー溶媒の再水素化触媒作用<sup>37)</sup>，さらに、石炭の凝縮を防止する作用<sup>38)</sup>等が報告されている。これに対して、ここで得た結果は、灰分の新しい作用として、水素化反応における水素の貯蔵効果を示唆するものと判断している。

#### H-D 交換反応

石炭と重水素交換反応を400°Cと425°Cで行いその結果をFig. 47にまとめた。交換率は反応の経過時間に依存せず反応の初期に平衡に達している。 $H_{Ar}$  値は400°Cにより425°Cでのほうが高かった。この結果は生成物中の芳香族分は400°Cの場合よりもかなり高いことを示唆するものである。しかし、 $D_{Ar} / H_{Ar}$  比は400°Cの場合は0.6であったのに対して、425°Cの場合では約1.0となり、先の結果と対応していない。

Fig. 48には400°Cでの石炭共存下でのテトラリンの重水素交換の結果を示した。 $\alpha$ 位の重水素分布は反応時間の経過と共に大きくなったが、 $\beta$ 位の重水素分布は逆に小さくなった。この結果は、Heredyら<sup>40)</sup>によって既に指摘されていることで、無触媒系の特徴的な結果である。

Fig. 49には気体生成物中の重メタン分布を示した。この図の中にはNi / Mo 触媒存在下のデータも含めて交換反応活性を比較した。触媒共存下では重水素交換率は高かった。

Fig. 50には、反応系中の $D_2$ のモル比を変化させた場合のメタン中の重水素分布を示した。反応系中の $D_2$ 分布を

高めれば高めるほどメタン中の重水素分布は高くなった。また、重メタンは重水素化石炭の熱分解によっても生成するので、ついで、メタンの生成機構を調べた。それに先だつてメタンの重水素交換のブランク試験として  $D_2$  と  $CH_4$  とをオートクレーブに導入して  $400^\circ C$  で処理したが、重メタンは全く生成しなかった。また、石炭、 $H_2$ 、テトラリン混合系に  $CD_4$  を加えても未反応  $CD_4$  と  $CH_4$  を検出ただけでそれ以外の部分重水素化メタンは全く検出できなかった。この結果は、 $CH_4$  に関しては、重水素交換反応を考慮する必要は全くないことに加えて、石炭のラジカル反応にも全く関与しないことを示唆している。参考のため Table 32 に重メタンの HD 天然存在比を示した<sup>39)</sup>。以上の

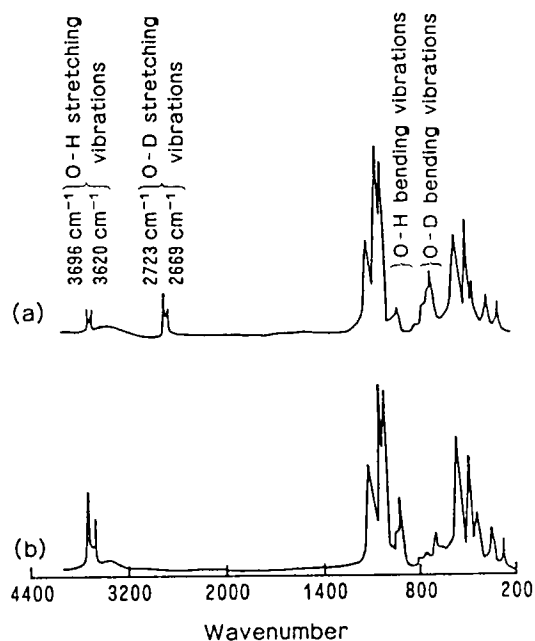


Fig. 44 FTIR spectra of kaolinites: (a) deuterated kaolinite (b) natural kaolinite.

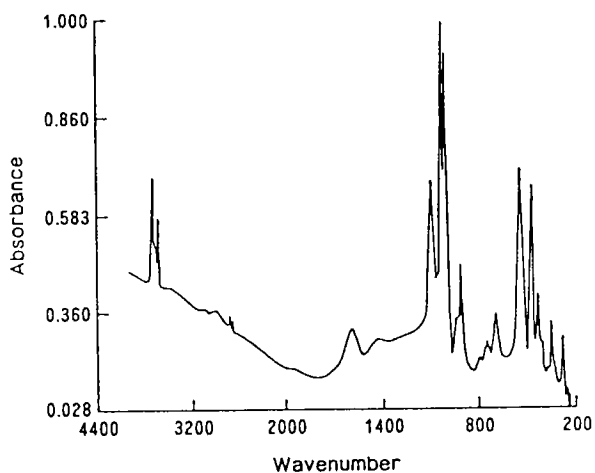


Fig. 45 FTIR spectrum of product formed by reaction of deuterated kaolinite with deminerallized coal at  $400^\circ C$

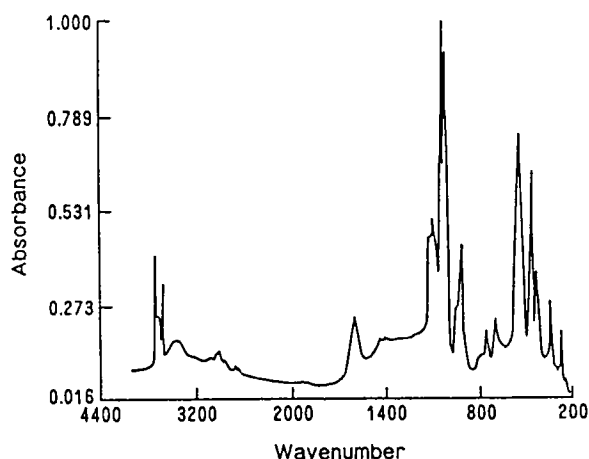


Fig. 46 FTIR spectrum of chloroform insoluble residue from the reaction of deuterated kaolinite with deminerallized coal and tetralin at  $400^\circ C$

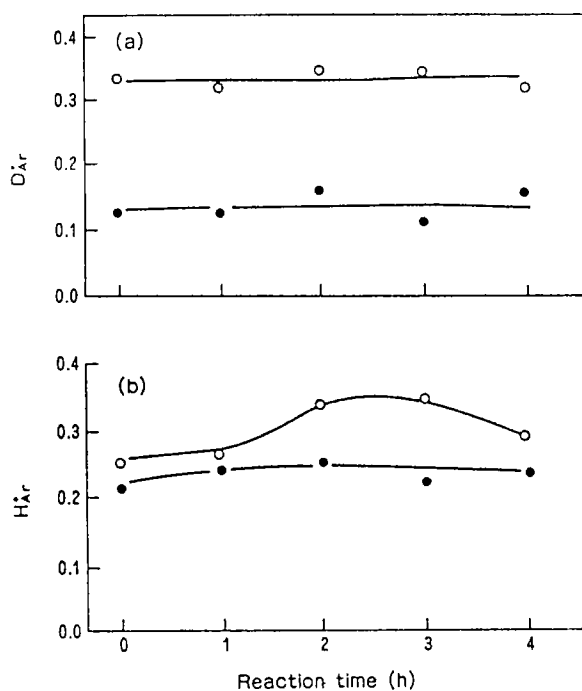


Fig. 47 Fraction of deuterium and hydrogen in aromatic structures in liquid products. O,  $425^\circ C$ ; ●,  $400^\circ C$ .

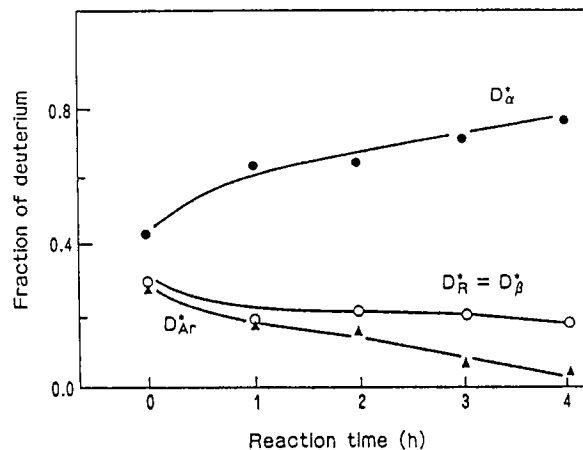


Fig. 48 Fraction of deuterium in recovered tetralin from reaction of Liddell coal with hydrogen-deuterium mixtures at  $400^\circ C$ .

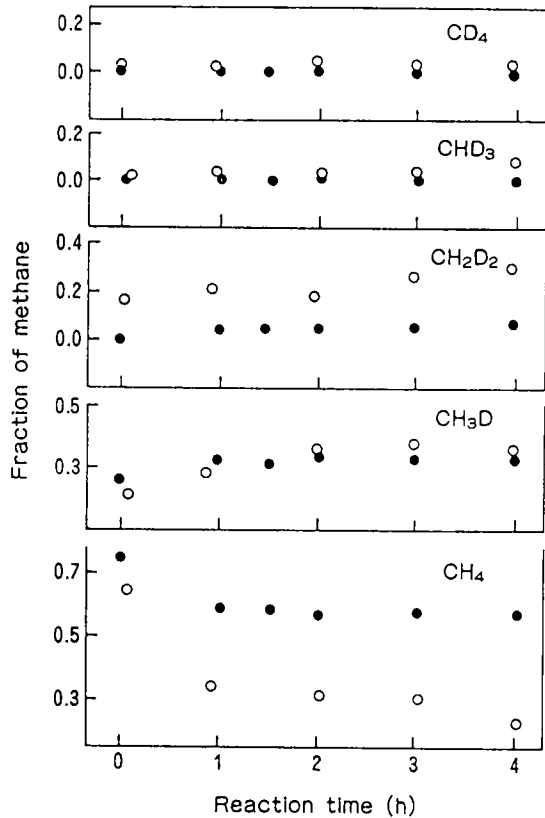


Fig. 49 Effect of time on the distribution of deuterium in deuteromethanes from the reaction of Liddell coal at 400 °C with equimolar hydrogen-deuterium gas mixtures. ●, uncatalysed; ○, Ni/Mo catalysed.

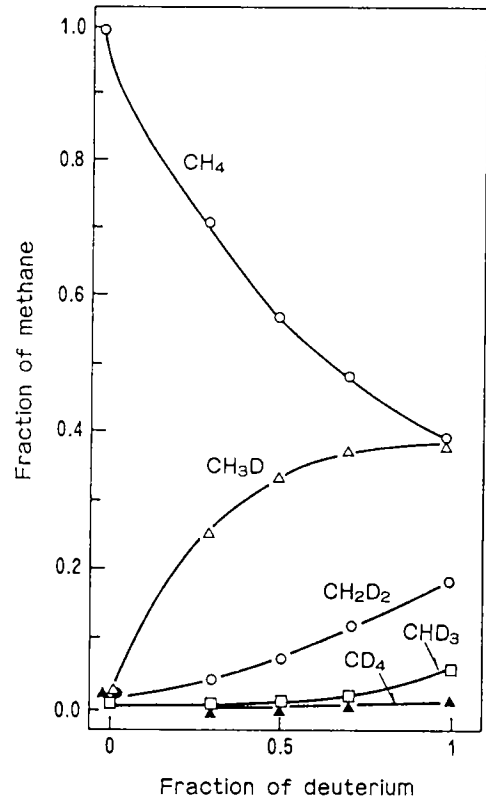


Fig. 50 Effect of varying the mole ratio of deuterium to hydrogen on the distribution of deuterium in the deuteromethanes obtained from reaction of Liddell coal at 400 °C for 4 h in the absence of catalyst.

結果を前提として重メタン分布を考えてみると、その分布は反応前、石炭中に置かれていたその炭素の環境に依存していると考えることができよう。つまり、 $CD_4$  となった炭素は石炭中で第 4 級炭素として存在していたのであろう

と推測される。石炭中にそのような炭素はほとんど希である。同様に、 $CD_3H$  は第 3 級炭素の存在を示唆するもので、これも非常に希である。このことは Fig. 50 中の  $CD_3H$  と  $CD_4$  の生成量から推測できる。

Table 32 Relative abundance of ions in mass spectra of deuteromethanes

Mass/charge ion	Relative abundance							
	20	19	18	17	16	15	14	13
$CD_4$	100	—	74.8	—	9.1	—	—	—
$CD_3H$	—	100	38.7	42.5	3.0	—	—	—
$CD_2H_2$	—	—	100	60.7	28.5	7.9	—	—
$CDH_3$	—	—	—	100	70.3	33.2	5.4	—
$CH_4$	—	—	—	—	100	70.8	7.3	2.5

#### 液化反応の機構

石炭液化反応機構を整理してみると基本的に 3 つの機構に整理される。

##### ラジカル機構 (Radical mechanism)<sup>41)</sup>

Curran らは Ni-Mo /  $Al_2O_3$  触媒は石炭の可溶化にはほとんど寄与していない。石炭が液化するのはそれが熱分解す

る際に生成するラジカルを経由して進行すると提案した。しかし、この機構はあまりにも単純化され過ぎている。先述したように、実際の気体生成物中には  $CH_4$  と  $CDH_3$  が  $H_2$  または  $D_2$  系での反応における唯一のメタンガス生成物である。もし、石炭の熱分解によって石炭組織の多くの結合が開裂してラジカルが生成するのであれば、 $CH_4$  と

CDH<sub>3</sub> 以外の重水素交換メタンが生成しないとは考え難いからである。

#### 協奏機構 ( Concerted mechanism )<sup>42</sup>

Virk らは石炭, フェナンスレン, アンスラセンと 1, 2-および 1, 4- dihydronaphthalene との水素移動反応において, 1, 2-体は 1, 4-体より速くフェナンスレンを還元するが, アントラセンは 1, 4-体によってより速く還元されることを見いだした。このような結果に基づいて協奏機構が提案された。すなわち, 石炭液化反応において dihydronaphthalene はテトラリンより優れたドナー溶媒であると推測される。Virk らはこの推測を実証する結果を報告した。

これに対して, King らは<sup>43)</sup> dihydronaphthalene は石炭が液化する 400℃ では不安定であるため容易にテトラリンに分解する。さらに, 重水素化テトラリンを用いた反応では協奏機構で期待されるはずの, 重水素の 2 つの水素の同時交換は起こらなかった, という事実によって協奏機構を否定している。加えて重要なことは, テトラリン中の重水素分布をみると  $\alpha$  位水素の交換比率が圧倒的に高かった。すなわち, 石炭分子は選択的, かつ, 可逆的にテトラリンのベンゼン位から水素を引き抜いたことになる。

#### 2 分子機構 ( Bimolecular mechanism )

Brower らは<sup>44)</sup> 石炭とテトラリンの反応の分子活性容積 ( Molecular activation Volume ) を測定して 2 分子機構を得た。すなわち, 石炭液化反応中のテトラリンとテトラリン-d<sub>12</sub> とのナフタリン生成過程における H-D 交換の同位体効果を測定し, 水素移動は遷移状態で起こるという結果を得た。しかし, この結果はラジカル機構でも説明がつく。ラジカル機構を絶対的に実現するには石炭に直接接触するような特別な触媒, 例えば, ハライドのような触媒がないところで, 液化反応が起こるより低い温度で石炭を分解させてみなければならない。これをメタン生成と照らし合わせてみると, もし, 水素化の過程で得られたメタンが直接石炭から誘導されたのであれば, 水素の分散 ( Scrambling ) は石炭の熱分解前か, または, 熱分解中に起こらなければならない。もし, メタンが液化油から生成したのであれば, 水素の分散は熱分解後に起こったことになる。ここで得た結果に対しては両方の説明が適用されるが, 石炭からのものも含めて, 水素の移動速度は極端に速い。結果として, メタンに含まれている水素はオリジナルの石炭構造が破壊されたとき, ある結合が開裂する, その開裂の軌跡と捕らえるのが妥当であろう。

無触媒下での H-D 交換反応の機構を以上のように考察した。

#### Ni-Mo 触媒共存系での重水素交換<sup>45)</sup>

Fig. 51 に液体生成物の溶媒抽出率の経時変化を示した。

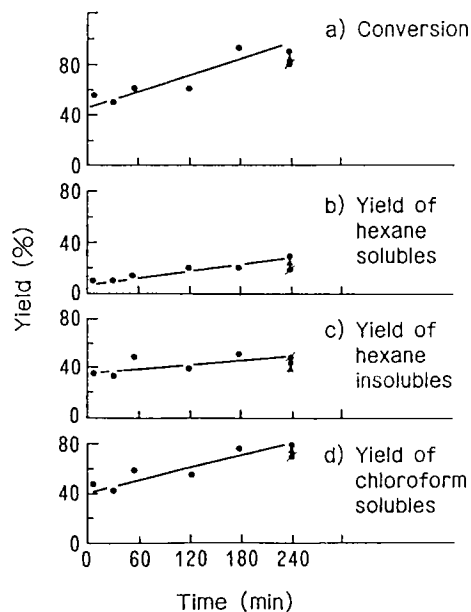


Fig. 51 Effect of time on yield of products from deuteration of Liddell coal at 400°C, 6.9 MPa cold charge pressure (● = initial pressure 3.45 MPa D<sub>2</sub>; ▲ = initial pressure 6.9 MPa H<sub>2</sub>; ■ = initial pressure 6.9 MPa D<sub>2</sub>).

反応温度 400℃ では反応開始後 10 分間のうちに 50% 近い転化率に達した。その後, 転化率は経時変化し, 4 hrs 後には 90% に達した。各フラクションも同様の傾向を示した。Fig. 52 は反応生成物中の H, D 分布の経時変化を示すものである。この図の結果は, H, D 分布の経時変化はあまり顕著なものではなく, 交換反応は反応初期に平衡に達してしまうことを示している。この結果は Franz ら<sup>32)</sup>の結果と全く異なっている。彼らの報告によれば, 427℃ で 1, 1-Tetralin-d<sub>2</sub> との交換反応は時間の経過につれて次第に交換率も高まった。この相違は 427℃ では液化油成分の脂環化合物の分解が促進されるためで, 400℃ ではこれらの化合物は未だ安定であることが H-D 交換反応率の経時変化の相違となって現れたのであろう。

ついで, ヘキサン可溶分と不溶分 (アスファルテン) の重水素分布を調べ, Fig. 53 と 54 に示した。これらの結果をまとめると,

- 1) 重水素は芳香族環から脂肪族  $\beta$  位や芳香族  $\alpha$  位さらにはアルキル基のメチル基にまで移行する。
- 2) 重水素はアスファルテンやヘキサン可溶分中のアルキル基よりも, むしろ芳香族など, 構造グループにも移行した。
- 3) 反応中に生成する重水も交換反応に関与している。
- 4) 芳香族環の重水素化は芳香族置換反応を経由して行なわれている。

2-2-2) 重水素化ドナー溶媒による H-D 交換反応  
 ここには重水素化したドナー溶媒からの水素移行に係る

硫黄化合物，含酸素化合物並びに，易還元性化合物の影響に関する結果をまとめた。

a) 硫黄化合物の効果<sup>46)</sup>

石炭液化において無機および有機硫黄化合物は非常に重要な役割を果たしている。これらの化合物は石炭構造の低分子化に大きく寄与していることが次第に明らかになっている。例えば，テトラリンの水素が石炭や液化油へ移行する場合，(Phenylmethyl) thiobenzene が benzyl 位への水素移動を大きく促進すること等である。

ここでは，テトラリン-d<sub>12</sub> と Diphenyl methane (DPM) との交換反応，芳香族，脂肪族 thiol，金属硫化物，硫化水素等の硫黄化合物の水素移動促進効果について検討した。さらに，金属硫化物-硫化水素，並びに，フェノールの共触媒効果についても検討した。

実験

テトラリン-d<sub>12</sub> と各種の有機硫黄化合物との H-D 交換反応を行った<sup>46-47)</sup>。

触媒は微粉化してガラス反応器に充填して反応させ，反応生成物は GC と NMR によって分析した。

有機硫黄化合物の効果

2, 3-Benzothiophene や Dibenzothiophene のようなヘテロ環状化合物はテトラリン-d<sub>12</sub> や DPM との水素交換をほとんど促進しないが，(Phenylmethyl) thiophene のような不安定チオエーテルは重水素化溶媒との水素交換に対して著しく高い活性を示すことが知られており，その反応スキームを T-33 に示した。この図の中で 1-T-d<sub>11</sub> は Benzyl ラジカルを表している。これと同様のスキームで水素移動を促すものに Benzene thiol や Thiol が報告されている<sup>49)</sup>。その Benzene thiol は Thioether の分解生成物の 1 つ

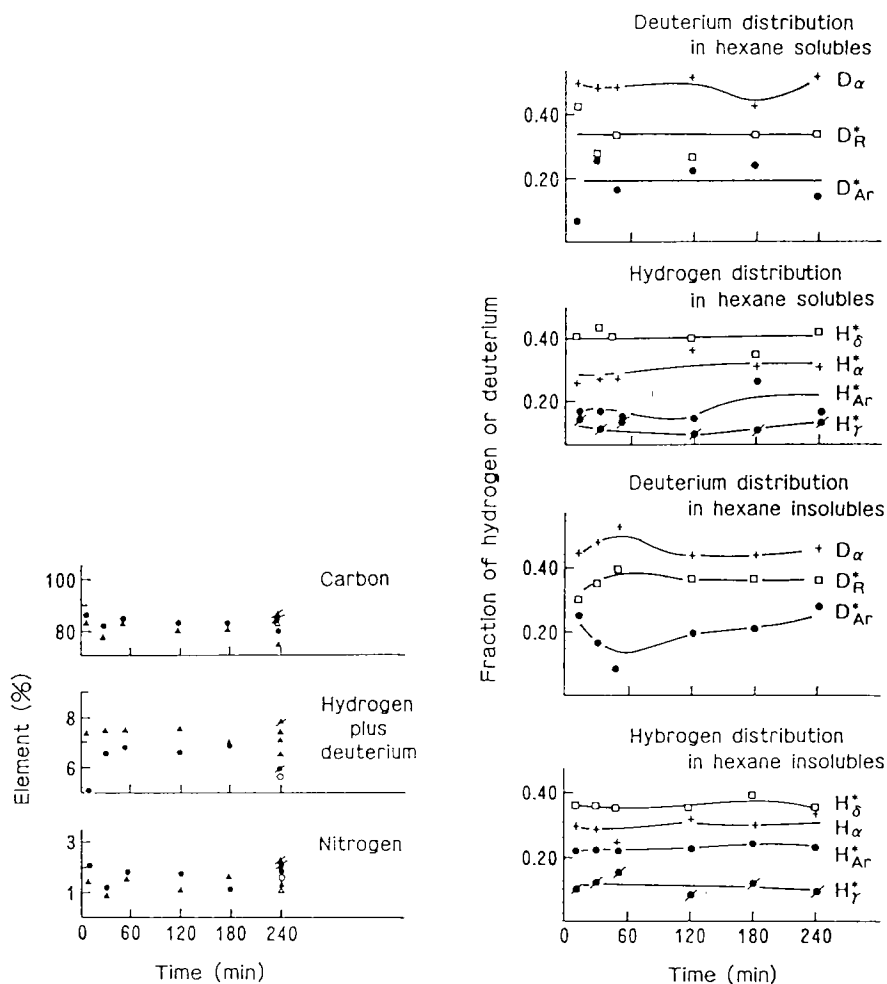


Fig. 52 Analytical data for products from deuteration of Liddell coal at 400 °C, 6.9 MPa cold charge pressure and deuterium and hydrogen distributions in hexane solubles and insolubles. (● = hexane insolubles, initial pressure 3.45 MPa H<sub>2</sub>, 3.45 MPa D<sub>2</sub>; ○ = hexane insolubles, initial pressure 6.9 MPa D<sub>2</sub>; ● = hexane insolubles, initial pressure 6.9 MPa H<sub>2</sub>; ▲ = hexane solubles, initial pressure 3.45 MPa H<sub>2</sub>, 3.45 MPa D<sub>2</sub>; △ = hexane solubles, initial pressure 6.9 MPa D<sub>2</sub>; ▲ = hexane solubles, initial pressure 6.9 MPa H<sub>2</sub>).



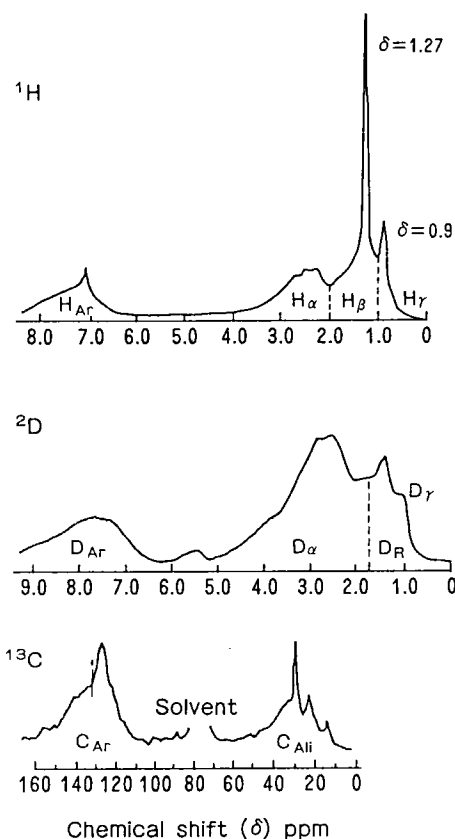


Fig. 53 NMR spectra of hexane solubles.

Table 33 Radical scheme

$C_6H_5CH_2SC_6H_5 + C_6H_5CH_2 + SC_6H_5$	2)
$C_6H_5CH_2 + T-d_{12} + C_6H_5CH_3 + 1-T-d_{11}$	3)
$C_6H_5S + T-d_{12} + C_6H_5SH + 1-T-d_{11}$	4)
$1-T-d_{11} + C_6H_5CH_2C_6H_5 + C_6H_5CHC_6H_5 + T-d_{11}$	5)
$C_6H_5CHC_6H_5 + T-d_{12} + 1-T-d_{11} + C_6H_5CHDC_6H_5$	6)

であることからみても Thioether の水素移動活性は十分に理解される。Table 34には400℃におけるテトラリン-d<sub>12</sub>とDPMとの水素交換に及ぼす各種硫黄化合物の活性をまとめた。この中では Diphenyl sulfide が最も高い活性を示し、Benzyl 位の H-D 交換反応率はほぼ平衡値に達した。このように芳香族 thiol は非常に高い H-D 交換活性を示すのに対して、脂肪族 thiol や H<sub>2</sub>S はほぼ中間の活性を示した。これらのことから芳香族 thiyl ラジカルの形成を促す物質が Benzyl 位の H-D 交換に対して有効な触媒であると結論されよう。

King らは<sup>48)</sup> Benzyl 位の H-D 交換反応を促す化合物は炭化水素の分解も促すことを見出している。T-35に1,3-Diphenylpropane の分解速度を示した。Thioether や Thiol は共にプロパンの分解反応に適したプロモータであるといえよう。その反応経路を式(1)と(2)に示した。この式

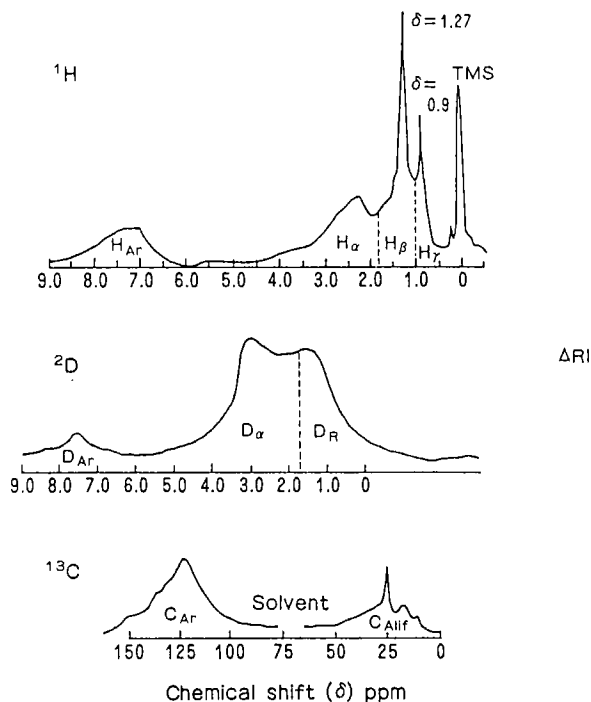


Fig. 54 NMR spectra of hexane insolubles from the deuteration of Liddell coal at 400 °C, 6.9 MPa cold charge pressure.

の示すところはβ開裂によって生成する Benzyl ラジカル濃度の増加につれて Thiyl ラジカルの役割が増幅されることを示唆するものである。Thiol や Thioether は共に Illinois No. 6 炭のピリジン不溶分を増加させることに寄与することが Table 36の結果から明らかである。

以上のことから有機硫黄化合物は Benzyl 位の H-D 交換、炭化水素の分解、石炭の可溶化に有効に作用することを示唆するものである。

#### 金属硫化物の効果

Table 37にテトラリン-d<sub>12</sub>のDPMのBenzyl位水素および芳香族水素への各種金属硫化物の水素交換活性を示した。硫化鉄、硫化クロム(3<sup>+</sup>)、Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、および硫化モリブデン(4<sup>+</sup>)、MoS<sub>2</sub>はほとんど活性を示さなかった。しかし、硫化モリブデン(6<sup>+</sup>)、MoS<sub>3</sub>と硫化タングステン(4<sup>+</sup>)、WS<sub>2</sub>、はいずれも高い活性を示した。これはMo(6<sup>+</sup>)は反応中にMo(4<sup>+</sup>)とSに分解し、このSが再び触媒に作用するため活性が発現すると考えられている。これと類似した機構はPyriteとPyrrhotiteとの活性発現機構に見ることができる<sup>50-51)</sup>。この場合、不安定な金属硫化物の存在下で作られたSとH<sub>2</sub>Sが実際の触媒種となっているのであろう。Table 38にはDPMとテトラリン-d<sub>12</sub>とのH-D交換反応におけるH<sub>2</sub>Sと硫化鉄との共触媒作用についてまとめた。この結果は両者の共触媒作用は明らかに認められる。従って、灰分中の硫黄や硫化物が反応中に分解したり水素化されたりすることによって同様

の触媒作用が現れることは十分に期待できる。そのような効果は式(3)に示したように、反応中に直接または間接的に生成した活性な Thiol の作用によってもたらされるのであろう。

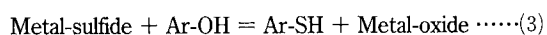


Table 39にはテトラリン-d<sub>12</sub>とDPMとの水素交換反応に対する Phenol 類と H<sub>2</sub>S との相乗効果に関する結果を示した。この相乗効果は H<sub>2</sub>S に代わって NaS<sub>2</sub> によっても

もたらされることも確かめた。

以上の結果をまとめると、

- 1) Thiol を作ることでできる硫化物は H-D 交換反応、炭化水素の分解、Illinois 炭の転化を促進することができる。
- 2) H<sub>2</sub>S は Phenol 類と反応して活性な Thiol を作ることで液相反応に有効な触媒作用が発現してくる。
- 3) 灰分中の硫黄が反応中に還元されて H<sub>2</sub>S を作り、これと硫黄とが液相反応に有効なフリーラジカル生成を促す、という共触媒作用をもたらす。

Table 34 The influence of organic sulfur compounds on the deuterium-hydrogen exchange reaction between tetralin-d<sub>12</sub> and diphenylmethane at 400°C. <sup>a</sup>

Additive	Time(min)	Deuterium content of the
		1-position of diphenylmethane(%)
None	30	15
(Phenylmethyl)-thio benzene	4	59
Diphenyldisulfide	2	66
Benzenthio	5	51
1-Naphthalenethiol	5	58
	30	73
Benzenemethanethiol	30	55
	10	68
1-Butanethiol	30	37
Hydrogen sulfide <sup>c</sup>	30	28

Table 35 The influence of certain organic sulfur compounds on the rate of decomposition of 1,3-diphenylpropane in tetralin at 400°C. <sup>a)</sup>

Additive	Time (min)	Decomposition (%)	Product	
			Toluene	Ethylbenzene
None	30	25	77	23
Illinois No. 6 coal (51 mg) <sup>b</sup>	30	43	58	42
(Phenylmethyl)-thio benzene <sup>b</sup>	30	77	73	27
Thiophenol	30	80	78	22

a 1,3-Diphenylpropane (0.758 mmole), tetralin (0.757 mmole), and the additive (0.09 mmole) were used in each reaction in a glass vessel.

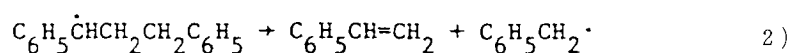
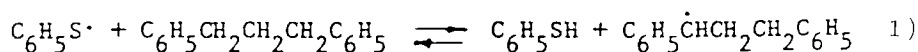


Table 36 The influence of sulfur compounds on the reaction of Illinois No. 6 coal with tetralin. <sup>a)</sup>

Additive	Reaction Conditions		Solubility(%)		
	Time (°C)	Time (min)	Pyridine	Toluene	Hexane
None	400	4	58	24	15
(Phenylmethyl)-thio benzene	400	4	88	13	10
Thiophenol	400	4	87	18	13

a Illinois No. 6 coal (0.76g), tetralin (1.57g) and the additive (1.35 mmole) were reacted in a 4.6 ml stainless steel reactor.

Table 37 The influence of metal sulfides on the hydrogen-deuterium exchange reaction between diphenylmethane and tetralin-d<sub>12</sub> at 400°C. <sup>a)</sup>

Metal sulfide.	Deuterium content (%)				
	Diphenylmethane		Tetralin		
	Ar	1-	Ar	1-	2-
None	0	15	91	91	91
Pyrite, FeS <sub>2</sub>	0	13	93	89	92
Iron (II) sulfide, FeS	0	16	93	90	90
Pyrrhotite, Fe <sub>1-x</sub> S	0	18	92	92	92
Bornite, Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	0	17	93	92	91
Sphalerite, ZnFeS	0	18	92	92	92
Chromium (III) sulfide, Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0	15	91	93	93
Molybdenum(IV) sulfide, MoS <sub>2</sub>	2	12	90	93	92
Molybdenum(VI) sulfide, MoS <sub>3</sub>	41	32	54	71	72
Tungsten (IV) sulfide, WS <sub>2</sub>	14	13	60	92	90

a Diphenylmethane (0.37 mmole), tetralin-d<sub>12</sub> (0.377 mmole), and the potential catalyst (0.045 mmole) were reacted in a glass vessel for 30 min. The initial deuterium content of the tetralin was 94% Ar-d, 95% 1-d, and 92% 2-d.

Table 38 The influence of hydrogen sulfide-metal sulfide catalysts on the exchange reaction between diphenylmethane and tetralin-d<sub>12</sub> at 400°C. <sup>a)</sup>

Catalyst	Deuterium content at the 1 position of diphenylmethane (%)
None	15
Hydrogen sulfide	25
With pyrite	30
With pyrrhotite	32
With molybdenum(IV) sulfide	24

a Diphenylmethane(0.376 mmole), tetralin-d (0.377 mmole) and the catalysts (0.02 mmole of each compound) were reacted for 30min. The exchange occurred selectively at the 56 position of tetralin.

Table 39 The influence of hydrogen sulfide-phenol cocatalysts on the hydrogen-deuterium exchange reaction of diphenylmethane and tetralin-d<sub>12</sub> at 400°C.

Catalyst	Deuterium content at the 1 position of diphenylmethane (%)
None	15
Hydrogen sulfide alone	25
With phenol	25
With 1-naphthol	30
With 9-phenanthrol	30

#### b) 含酸素化合物の効果<sup>57)</sup>

Cronauer らは<sup>52)</sup>石炭液化反応における水素移動の研究において含酸素化合物の中でも Diaryl や Cyclic ether にはほとんど反応促進効果が認められないのに、Dibenzyl 等の Dialkyl ethers はかなり高い活性を持つことを見出した。これらの化合物は分解して Alkyl ラジカルや Alkoxy ラジカルを作り、このラジカルが溶媒中で水素移動を促進すると説明している。同様の機構がアルデヒドやケトンにあることも見出されている。

Shah らは<sup>53)</sup>石炭や灰分中にある硫黄化合物にも同様の

ラジカル生成作用を見出し、ドナー溶媒の共存下で効果的に液化反応を促進することを指摘している。水素供与体の共存しない系では、熱分解で生成したラジカルはラジカル対ラジカルおよびラジカル対置換基反応によって重合するためそれ以上の熱分解に対抗することになる。ここに、もし、水素供与体が共存していたならば、ラジカルは水素添加されるため重合は最小限度にとどめられる。このように、C-C 結合の開裂を含むプロセスにおいては溶媒からの水素移動が非常に重要なプロセスとなる。

ここでの目的は水素の運命に関する時間と温度との関係

を調べると同時に、モデル化合物を用いて石炭液化反応中の水素移動の機構を解明することである。

## 実験

### 反応と分析

反応は管型マイクロ反応管（直径12.7mm，長さ17.8mm，容積10ml）で行った。反応管中にはボールミルを入れて流動層中にセットしこれを800回/分，上下振とうさせた。このシステムでは2-3分で450℃に達する。

この反応管に石炭1.5g，溶媒3.5gおよび水素初圧3.4MPaの条件を設定して実験を行った。用いた石炭はPittsburg Seamの亜歴青炭であるPowhatan炭（C：72.3，H：5.1，N：1.5，S：3.6，O：7.9，灰分：7.9）で149μm以下に粉碎して用いた。反応温度は300と450℃で反応時間は0-30分とした。溶媒のテトラリンは2種類，1つはテトラリン-d<sub>12</sub>他の1つは重水素雰囲気下でナフタリンを部分重水素化したもので<sup>54</sup>，NMR分析の結果，この部分重水素化テトラリンは脂環部にも芳香族部にも重水素が導入されたテトラリン-d<sub>4</sub>（C<sub>10</sub>H<sub>8.2</sub>D<sub>3.2</sub>）と同一した。

反応生成物はN<sub>2</sub>気流中で70℃の温浴上に2日間放置してテトラリンを蒸発させ，その後，ソックスレー抽出を行って，オイル（ペンタン可溶分），アスファルテン（ペンタン不溶-トルエン可溶分），プレアスファルテン（トルエン不溶-THF可溶分）およびTHF不溶分に分別した。

水素移動はテトラリンの脱水素率によって計算した。

### <sup>2</sup>H-NMR分析

NMR測定のための溶媒に用いたCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（オイルとアスファルテン用）およびTHF（プレアスファルテン用）中の天然重水素存在比を求めるには次式を用いた。

$$\frac{2n(\text{溶媒, g}) \times 0.00015}{\text{溶媒の分子量}}$$

ただし，n：標準ピークにおけるDの数

分析の結果，溶媒のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>とTHFの天然重水素存在比はそれぞれ，9.4と29.6×10<sup>-6</sup>g-D/ml-溶媒となった。THFはヘテロ原子に対するα位と芳香族に対するβ位と重複するピークを持っている。

水素 shuttling 実験は450℃，窒素雰囲気下，1.4gのテトラリン-d<sub>12</sub>，0.2gのBibenzylおよび0.4gの芳香族化合物（Bibenzyl，Naphthalene，Phenanthrene，Pyrene，Chrysene，またはBiphenyl）を加えて行った。テトラリン-d<sub>0</sub>を用いた時は重水素雰囲気下で反応を行った。

## 結果

### a) 水素移動

Powhatan炭のオイル，アスファルテン，プレアスファルテンへの転化率の経時変化をFigs. 55-57に示した。オ

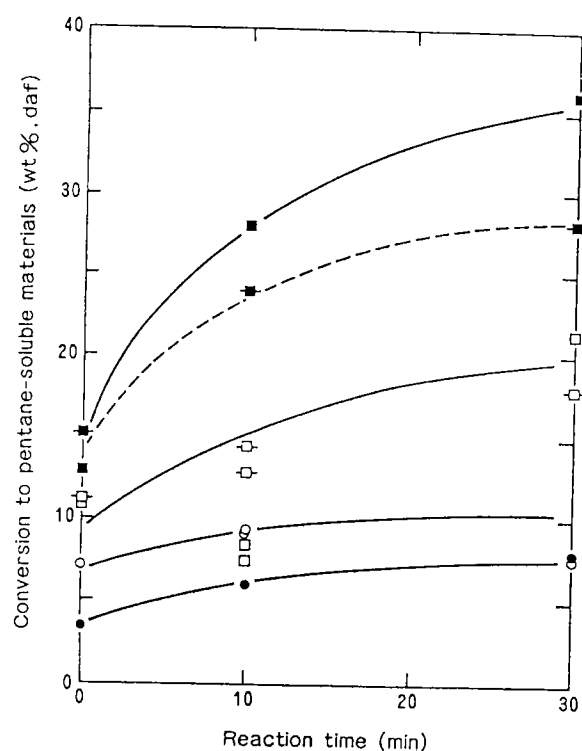


Fig. 55 Conversion of Powhatan coal to pentane-soluble materials. ■—■, d<sub>4</sub>-tet., 450 °C; ■---■, d<sub>12</sub>-tet., 450 °C; □, d<sub>4</sub>-tet., d<sub>12</sub>-tet., 400 °C; ○, d<sub>4</sub>-tet., 350 °C; ●, d<sub>4</sub>-tet., 300 °C

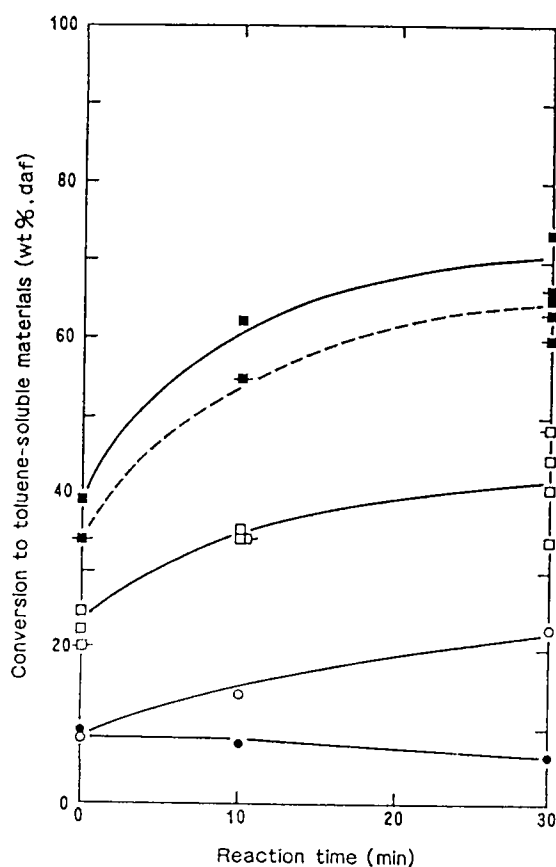


Fig. 56 Conversion of Powhatan coal to toluene-soluble materials. ■—■, d<sub>4</sub>-tet., 450 °C; ■---■, 450 °C; □, d<sub>4</sub>-tet., d<sub>12</sub>-tet., 400 °C; ○, d<sub>4</sub>-tet., 350 °C; ●, d<sub>4</sub>-tet., 300 °C

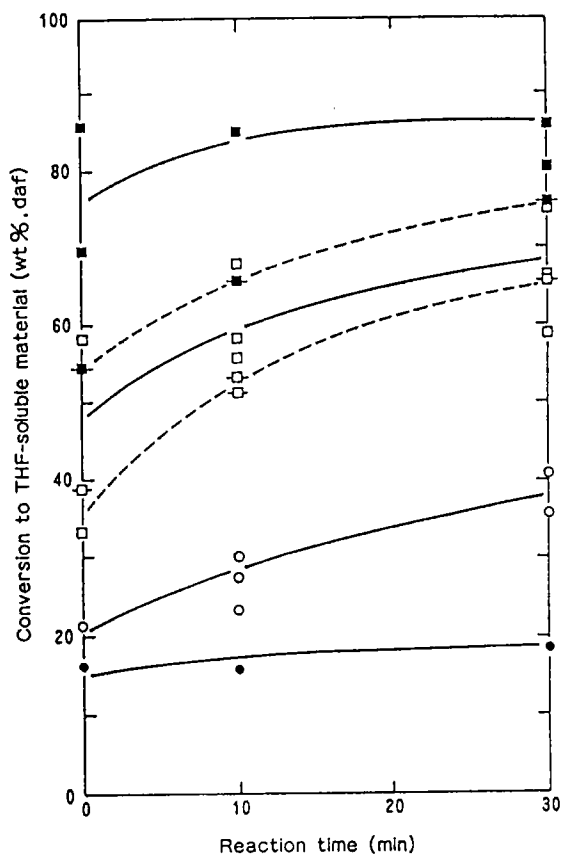


Fig. 57 Conversion of Powhatan coal to THF-soluble materials. ■—■,  $d_4$ -tet., 450 °C; ■---■,  $d_{12}$ -tet., 450 °C; □—□,  $d_4$ -tet., 400 °C; □---□,  $d_{12}$ -tet., 400 °C; ○,  $d_4$ -tet., 350 °C; ○,  $d_4$ -tet., 350 °C; ●,  $d_4$ -tet., 300 °C

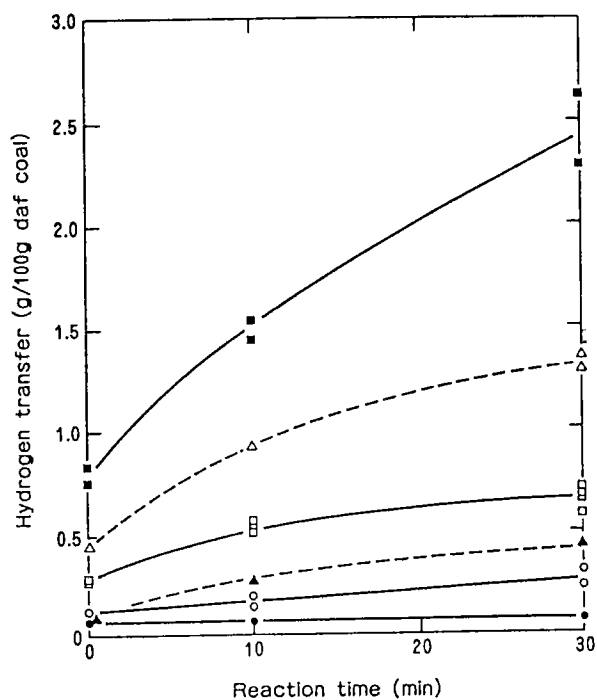


Fig. 58 Consumption of hydrogen during the liquefaction of Powhatan coal in  $d_4$ -tet. (calculated as g  $^1\text{H}$  equivalent/g daf coal). ■450 °C;  $\Delta$  $d_{12}$ -tet., 450 °C;  $\Delta$ ,  $d_{12}$ -tet., 400 °C;  $\square$ 350 °C;  $\bullet$ 300 °C

イル生成に関する Fig. 55の結果には特徴的な点はみられないが、Fig. 56の結果は特徴的である。すなわち、重水素化テトラリン溶媒を用いた時の方がアスファルテンへの転化率は10%も低くなっている。この傾向は Fig. 57にも表れている。

Fig. 58にはテトラリンからの石炭への水素移動量の経時変化を反応温度毎にプロットした。300と350°Cでのテトラリン- $d_4$ からの水素移行は非常に少ない。しかし、450°Cになると急激に移行量は増大した。これは石炭から生成したラジカルはテトラリン- $d_{12}$ よりも選択的にテトラリン- $d_4$ からより多くの水素および重水素を引き抜いたことになる。このことを確かめるためにアスファルテン分のH-D交換反応の結果を調べてみた。テトラリン- $d_{12}$ 中で450°C、30分間、1.5gの石炭を水素化したときに得られたアスファルテン中には0.05gのDが含まれていた。同じ反応をテトラリン- $d_4$ で行った場合、D含有量は0.0015gであった。しかし、テトラリン- $d_4$ 中のD含有率は $d_{12}$ 体の28%であるからD交換量は、 $0.05\text{g} \times 0.28$ 、よって0.014gとならねばならない。このことは、もし、同じ炭素にHとDとが結合していた場合、DよりもHのほうが引き抜かれ易いことを示唆している。

#### b) 各留分中の重水素分布

これまで提案されてきた3種の水素の分散(Scrambling)プロセスは、

- 1) ラジカル機構<sup>55)</sup>
- 2) 脂環芳香族-芳香族水素交換機構<sup>56)</sup>
- 3) Bibenzyl基やPhenyl基のような小さい芳香環の接触機構

である。

これらの機構によれば、同位体効果によって、液化油中の $\alpha$ -D/ $\alpha$ -H比は低温では小さくなるが、高温ではほとんど差がなくなるはずである。

Figs. 59と60にはテトラリン- $d_4$ と $d_{12}$ を溶媒にしたときのペンタン可溶分中のD分布を示し、Figs. 61と62にはトルエン可溶分中のD分布を示した。Figs. 55に示したペンタン可溶分中のD分布は反応温度によって多少の経時変化を見せたが、Fig. 59の結果にはほとんど経時変化はみられなかった。ペンタン可溶分の50%近くは芳香族炭素について水素と交換していた。反応温度が400°Cに上昇すると、芳香族水素の交換率は減少し、代わって、芳香族の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 水素の交換率が高まった。しかし、450°Cでの交換率は、ほぼ、平衡になった。これらの結果は同位体効果によるものとして説明されよう。

#### c) モデル化合物による交換反応

Bibenzyl およびテトラリン- $d_{12}$ と芳香族化合物との共存

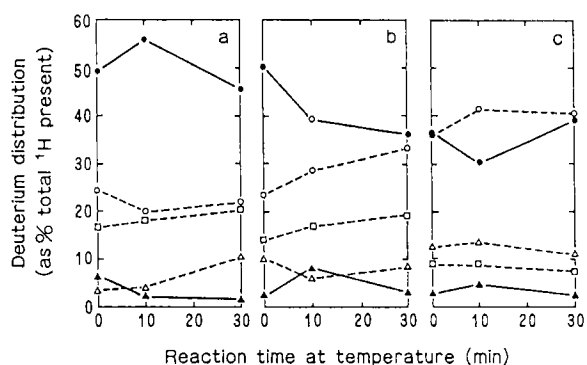


Fig. 59 Deuterium distribution in the pentane-soluble materials (oils) from the liquefaction of Powhatan coal in  $d_4$ -tetralin. (a) 350; (b) 400; (c) 450 °C

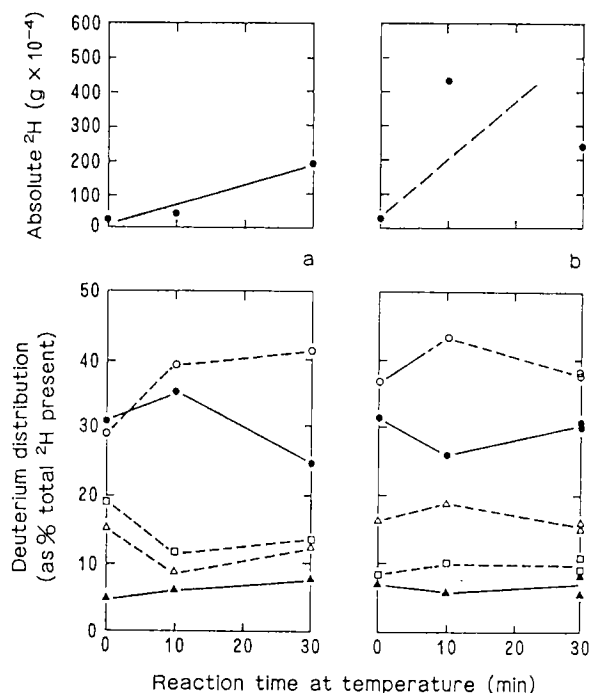


Fig. 60 Deuterium distribution in pentane-soluble materials (oils) from the liquefaction of Powhatan coal in  $d_{12}$ -tetralin. (a) 400; (b) 450 °C. O,  $\alpha$  to aromatics; ●, aromatic; □,  $\beta$  to aromatics; Δ,  $\gamma$  to aromatics; ▲, heteroaromatics

系における水素移行に伴う同位体効果を調べることを目的とした。あわせて、テトラリンのナフタリンへの脱水素に関する芳香族化合物の共存効果についても検討した。

Table 40にテトラリンを用いたときの結果をまとめた。この結果はテトラリン転化率は反応雰囲気依存性を示している。反応率に関する同位体効果もあまり顕著に現れていない。Table 41には Bibenzyl を共存させたときの D 分布を示した。これによると、窒素雰囲気下では Bibenzyl 中の D 分布は芳香環の縮合度の増加につれて減少したが、芳香族化合物の D 分布は逆に上昇した。 $D_2$  気流中では、両者共に、縮合度の増加と共に増加した。この結果は Benjamin らの<sup>55)</sup>提唱する  $\alpha$  水素移行説で説明される。すなわち、1) 開始反応では Bibenzyl が Benzyl ラジカ

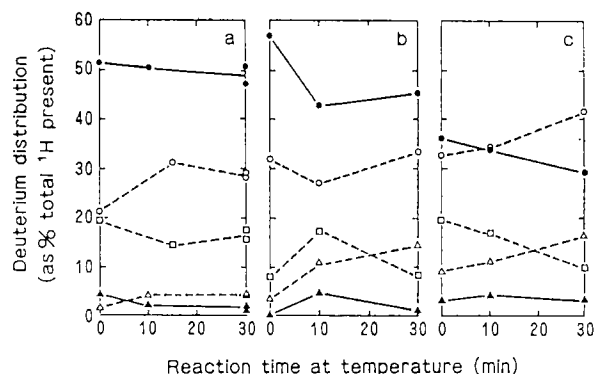


Fig. 61 Deuterium distribution in the toluene-soluble materials (oils plus asphaltenes) from the liquefaction of Powhatan coal in  $d_4$ -tetralin. (a) 350 °C; (b) 400; (c) 450 °C

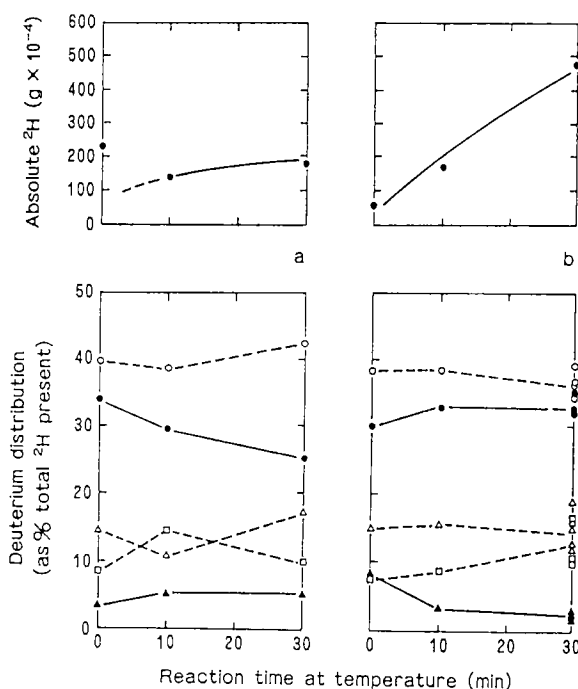


Fig. 62 Deuterium distribution in the toluene-soluble materials (oil plus asphaltenes) from the liquefaction of Powhatan coal in  $d_{12}$ -tetralin. (a) 400; (b) 450 °C. O,  $\alpha$  to aromatics; ●, aromatic; □,  $\beta$  to aromatics; Δ,  $\gamma$  to aromatics; ▲, heteroaromatics

ルに開裂し、2) 1つの Benzyl ラジカルが別の Bibenzyl 水素を引き抜く、3) そのラジカルはテトラリンから水素を引き抜いて自らは安定化するというもので、同様の機構で芳香族化合物ラジカルのテトラリンからの水素引き抜きによるラジカルの水素添加が進行する。この結果を別の観点からみると、芳香環の増大は交換反応の平衡定数の増大に結び付くため、高沸点循環油の共存によって石炭液化反応率が高められるという事実になって現れている。

#### まとめ

- 1) 水素は脂環芳香族、高沸点芳香族、ガス等の間の交換反応機構によって移行する。
- 2) 水素は灰分や触媒の存在下では、炭化水素の異性化や

溶媒のドナー性を低下させることなく触媒的に溶媒またはガスのどちらかから芳香族環へ移行する。

Table 40 Effect of aromatic compounds on conversion of tetralin to naphthalene<sup>a</sup>

Aromatic compound	% Naphthalene		% 1-Methylindan
	N <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	(D <sub>2</sub> atmosphere)
Dibenzyl	15.3 15.7 <sup>b</sup>	13.2 14.2 <sup>c</sup>	12.1
Dibenzyl+LTA	17.7	23.1	11.5
Dibenzyl+Pyr. -insol.	13.9 13.9 <sup>b</sup>	15.3 10.4 <sup>c</sup>	10.9
Biphenyl	8.5	6.3	
Naphthalene	6.1 <sup>d</sup>	3.3 <sup>d</sup>	
Phenanthrene	9.4	5.8	
Pyrene	6.9	5.0	
Pyrene+Pyr. -insol.	8.8	6.6	
Chrysene	6.3	4.9	

- a 70 wt % tetralin, 10% dibenzyl, 30% aromatic material. Unless otherwise specified, experiments carried out under N<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> utilized d<sub>12</sub>- and h<sub>12</sub>-tetralin, respectively. So the experiments involved also 5 wt % low-temperature ash (LTA) and pyridine-insolubles (Pyr. -insol.).  
The % naphthalene is the ratio of the amount of naphthalene to the total of the amounts of tetralin, naphthalene, butyl benzene, and 1-methylindan in the product mixture.  
Reaction conditions: 450 °C, 60 min, 3.45 MPa gas
- b h<sub>12</sub>-tetralin used instead of d<sub>12</sub>
- c H<sub>2</sub> atmosphere
- d Amount in excess of that originally present

Table 41 Deuterium incorporation expressed as per cent deuterium in total hydrogen<sup>a</sup>

Aromatic compound	Dibenzyl		Aromatic compound	
	N <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
Biphenyl	17.7	1.5	1.8	1.4
Naphthalene		4.6	5.9	4.0
Phenanthrene	13.1	5.1	10.3	29.5
Pyrene	12.2	3.5	23.5	52.8
Pyrene+Pyr. -insol.	12.9	1.7	23.4	30.6
Chrysene		2.4	16.0	16.4

a Conditions same as those of Table 40

### c) 易環元性化合物の効果<sup>58)</sup>

非触媒系の可溶化法は EDS や SRC 法に採り上げられているように非常に安定した液化法を約束するものである。そこで Rotto ら<sup>59)</sup>によって最初に始められた石炭液化研究へ適用した H-D 交換法を採りいれて、400°C で Illinois NO. 6 炭並びにテトラリン-d<sub>12</sub> と DPM またはナフタリン-d<sub>8</sub> との交換反応を行って石炭組織構造と H-D 交換

反応との関連について調べた。交換反応は酸塩基によっては開始されなかったが、無触媒系でも、不安定な結合や還元され易い結合をもった化合物によって開始されることを見出した。

## 実 験

試料の石炭とテトラリン- $d_{12}$ をガラス管またはステンレス管に封入し、それを流動層型砂浴にセットし400℃で反応させた。交換反応に対する反応管材質の影響はみられなかった。反応生成物は重クロロフォルムに溶解して分析試料とした。

用いた Illinois No. 6 炭は(C : 70.9, H : 5.2, N : 0.6, Cl : 0.14, FeS<sub>2</sub> : 0.81, 有機硫黄 : 2.71, O : 11.4, 灰分 : 8.2 wt %)であった。ナフタリン- $d_8$ は Larson ら<sup>60)</sup>の方法で合成し、テトラリン- $d_{12}$ はナフタリン- $d_8$ を重水素化した得た<sup>61)</sup>。Benzylphenyl ether と N-benzylaniline の合成は常法に従ったが、1, 4 -diphenylbutane は 1, 4 -diphenylbutadiene の水素化によった。テトラリンと DPM の精製は色がつかなくなるまで濃硫酸で洗浄した後、炭酸ナトリウム水溶液で中和洗浄し、油層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、テトラリンの場合は、0.013 Torr, 40℃で減圧蒸留して精製した。DPM の場合は、エタノールから再結晶させて精製した。

## 結 果

### a) 石炭との交換反応

Tables 42と43には、それぞれ、Illinois 炭とテトラリン- $d_{12}$ およびナフタリン- $d_8$ との交換反応の結果を示した。Table 42のナフタリンはテトラリンの脱水素によって生成したものである。

テトラリン- $d_{12}$ の場合、 $\alpha$ 位水素の交換反応は急速に進行するが、芳香族水素の交換は最も遅かった。また、脱

水素してナフタリンを生成するとき、1位のD濃度は2位のそれより低かった。この他に、テトラリンの分解によって生成すると予想される n-butylbenzene や Methylindane 中の D 分布は分析しなかった。ナフタリン- $d_8$ の場合、Table 43から、1位水素の交換は2位水素の交換よりずっと速く進行したことが分かる。

次いで、Illinois 炭を通常のテトラリン中で400℃, 30分間処理した後、内容物を溶媒抽出した。そのヘキサン不溶分とテトラリン- $d_{12}$ とをガラス管中で、400℃, 30分間反応させた。その場合のテトラリンの $\alpha$ 位のD濃度は89%から69%に減少した。同じく、アスファルテンやプレアスファルテンの場合も、60%に減少した。液化油は石炭自身よりもテトラリンに対する溶解度は大きい。しかし、H-D 交換能を見る限り、石炭分子構造はヘキサン不溶分と同じ機能を有する、とも考えられる。換言すれば、ヘキサン不溶分はH-D 交換反応に関して不活性に変質していることになる。

溶媒-石炭間のH-D 交換反応の可逆性を調べる目的で、初めに、石炭を重水素化溶媒と400℃, 30分間処理した、そのヘキサン不溶分を通常のテトラリンやナフタリンと同じ条件で処理した。この結果を Table 44に示した。これによると、D は比較的速くテトラリンやナフタリンの1位の水素と交換した。このことは石炭と溶媒とのH-D 交換反応は可逆的であると結論される。この結果で興味深いことは、交換速度はテトラリンの場合の方が極端に遅かったが、交換率は両溶媒共、ほとんどが同じであった。

Table 42 The exchange reaction between Illinois No. 6 coal and tetralin- $d_{12}$  at 400 °C<sup>a</sup>

Reaction time(min)	Naphthalene (mmol %)	Deuterium content(%D)				
		Ar	Tetralin		Naphthalene	
			$\alpha$	$\beta$	1	2
0	0	92 <sup>b</sup>	89 <sup>b</sup>	91 <sup>b</sup>	—	—
4	0	91	81	88	—	—
8	4	91	75	88	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>
15	8	92	66	85	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>
30	12	90	69	87	77	83
60	17	90	67	86	78	83
120	18	90	70	87	78	83

a Coal (100 mg) and tetralin- $d_{12}$  (1.36mmol) were reacted in a glass tube

b The composition of the tetralin prior to heating the reaction mixture to 400 °C

c The quantity of naphthalene produced was insufficient for an accurate analysis of the deuterium content



Table 43 The exchange reaction between Illinois No.6 coal and naphthalene-d<sub>8</sub> at 400°C<sup>a)</sup>

Reaction time (min)	Deuterium content (%D)	
	1	2
0	95	95
4	91	94
8	89	93
15	85	93
30	82	92
60	81	92

a Coal (100 mg) and naphthalene-d<sub>8</sub> (1.48 mmol) were reacted in a glass tube

Table 44 The reversibility of the exchange reaction at 400°C<sup>a</sup>

Experiment	Reaction time (min)	Coal product (g)	Tetralin (mmole)	Reagents Naphthalene (mmole)	Deuterium content (%D)				
					Tetralin			Naphthalene	
					Ar	α	β	1	2
A <sup>b</sup>	20	0.124	1.42	—	0	16	5	—	—
B <sup>c</sup>	20	0.126	1.50	—	0	10	0	—	—
C <sup>b</sup>	60	0.122	—	1.44	—	—	—	15	3
D <sup>c</sup>	60	0.121	—	1.44	—	—	—	10	3

a The reactions were carried out in glass tubes

b The hexane-insoluble product from the reaction of coal and tetralin-d<sub>12</sub> at 400 °C for 15 min was used

c The hexane-insoluble product from the reaction of coal and naphthalene-d<sub>8</sub> at 400°C for 60 min was used

#### b) 標準物質との交換反応

Illinois 炭液化生成物中に含まれている化合物の中で Benzyl 基を有するものを標準化合物に選定し、これらの化合物とテトラリン-d<sub>12</sub> との H-D 交換反応を行いその結果を Table 45 に示した。1-Phenylpropane には 4 種の水素があるが、その中で Benzyl 水素のみが選択的に交換した。それは、この分子の C-H 結合の結合エネルギーに依存するものである。すなわち、芳香族水素の結合エネルギーは 463 KJ/mole, Benzyl C-H は 342, 第 2 級水素は 396, 第 1 級は 409 で Benzyl C-H の結合エネルギーが最も低いことが知れる。これと同じ結果は DPM-d<sub>2</sub> との交換反応に於いても確かめられている<sup>62)</sup>。1,4-Diphenylbutane を用いた場合もその結果はほとんど同じ傾向であった。Methyl naphthalene はトルエンより交換活性は高かった。その理由は Phenyl 置換基は C-H 結合エネルギーを弱める性質があるためである。DPM は Diphenylethane や 1-Phenylpropane よりも容易に交換反応が進行した。その理由は、t-Butoxy ラジカル<sup>63)</sup> や Phenyl ラジカル<sup>64)</sup> による水素引き抜き速度の結果と一致している。フェンナスレン、アントラセン、テトラセンのジヒドロ体の場合も、C-H 解離エネルギーの大きさに準じた結果になっている。Table 46 ではこの交換反応系に石炭や液化油を共存させた場合の影響を調べた。Illinois 炭や液化油の共存によって交換反応は促進されたが、ピリジン不溶分にその効果は認められなかった。その理由は灰分が多く含まれていたため

であろう、と考えられる。

石炭液化法の改良を考える場合、添加物によって H-D 反応が促進させることも考慮すべき要素の 1 つであろう。そこで、DPM とテトラリン-d<sub>12</sub> と H-D の交換反応に及ぼす各種添加物の効果を調べ Table 47 にまとめた。

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>XC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 誘導体の中では硫化物が最も高い活性を示した。ESR の結果によると Illinois 炭のスピン濃度は 10<sup>19</sup> spins/g と報告され、H-D 交換反応に対してラジカル濃度が大きく影響することが指摘されている。そこでラジカル源として BDPA (α, γ-Bis-diphenylene-β-phenyl-allyl ラジカル) を添加したところ、Table 47 にみられるように非常に高い活性を示した。Illinois 炭にはフェノール、エーテル、カルボキシル基などの酸素が存在している。そこで、含酸素基の影響をみるために、十数種類の含酸素化合物の交換反応に与える影響について調べてみた。その中で、高活性を与えたのはアントラキノンとアントロンであった。しかし、含窒素化合物は全く活性を示さなかった。換言すれば、塩基性化合物には交換活性の促進効果を期待できないといえよう。

#### 考 察

H-D 交換反応において、最も初期の交換開始反応は熱的な単結合分離プロセスである。しかし、この種の反応が交換反応を促進するとは考え難い。その理由は Illinois 炭には交換反応を促進する Benzylic thioether はほとんど

含まれておらず、交換反応に活性を示さない Benzyl ether が含まれているのみである。加えて、分別した液化油にもそのような不安定な化合物は含まれていないからである。従って、交換反応を促進するプロセスとしてラジカル反応を考えなければならない。ラジカル生成剤である BDPA は低温では安定であるが温度の上昇につれて BDPA から水素引き抜きが起こり、これが交換反応の開始剤となる

のかもしれない。炭化水素の酸化に対するキノンの役割についてラジカル機構、イオン化機構、協奏機構などが論じられている。しかし、ここでは、キノンに関しては、それらの機構を区別して当てはめることが出来る結果を得ることはできなかった。また、1,4-ベンゾキノンにも活性が認められなかった。それは、この化合物は反応条件下でテトラリンによって還元されて安定なヒドロキノンに変わ

Table 45 The exchange reactions of representative hydrocarbons with tetralin-d<sub>12</sub> at 400°C<sup>a</sup>

Reaction time (h)	Compound	Deuterium content at the benzylic position of the recovered compound (%D) <sup>b</sup>
1	1-Phenylpropane	10
4	1-Phenylpropane	23
2	1,4-Diphenylbutane <sup>c</sup>	18
10	Toluene	8
4	1-Methylnaphthalene	15
1	Diphenylmethane	28
2	Diphenylmethane	33
4	Diphenylmethane	40
8	Diphenylmethane	47
1	1,2-Diphenylethane	12
1	9,10-Dihydrophenanthrene	3
1	9,10-Dihydroanthracene	27
1	5,12-Dihydotetracene	43

a The compound (0.758 mmol) and tetralin-d<sub>12</sub>(0.758 mmol) were reacted in a glass tube

b Only a small quantity of deuterium was introduced into the other positions of these molecules under these experimental conditions

c Approx. 5% of 1,4-diphenylbutane decomposed in 2 h

Table 46 The influence of Illinois No. 6 coal and coal products on the exchange reaction of tetralin-d<sub>12</sub> with 1-phenylpropane and diphenylmethane at 400°C<sup>a</sup>

Compound	Additive	Reaction time (h)	Deuterium content at the benzylic position of the recovered compound (%D) <sup>b</sup>
1-Phenylpropane	None	2	15
1-Phenylpropane	Illinois No. 6 coal, 25mg	2	32
Diphenylmethane	None	1	28
Diphenylmethane	Illinois No. 6 coal, 25mg	1	43
Diphenylmethane <sup>c</sup>	Asphaltene, pre-asphaltene fraction	1	44
Diphenylmethane <sup>d</sup>	Pyridine-insoluble residue	1	27

a The compound (0.377 mmol) and tetralin-d<sub>12</sub>(0.376 mmol) were reacted in a glass tube

b Only a small quantity of deuterium was introduced into the other positions of 1-phenylpropane or diphenylmethane

c The combined asphaltene and preasphaltene fraction (23mg) produced from the reaction of an equivalent quantity of this coal with tetralin at 400°C for 30 min was added

d The pyridine-insoluble fraction (3mg) produced from the reaction of an equivalent quantity of this coal with tetralin at 400°C for 30 min was added

Table 47 The influence of representative compounds on the exchange reaction of diphenylmethane and tetralin-d<sub>12</sub> at 400°C<sup>a</sup>

Compound added	Deuterium content at the benzylic position of	Comment on the fate of the additive diphenylmethane(%D) <sup>b</sup>
None	28	
The C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> XC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> derivatives		
1,2-Diphenylethane (=CH <sub>2</sub> )	26	36% decomposed to toluene in 24 h <sup>c</sup>
Benzyl phenyl ether (X=O)	39	Completely decomposed
Benzyl phenyl sulphide (X=S) <sup>c</sup>	65	Completely decomposed to toluene and thiophenol
N-Benzylaniline (X=N)	38	70% decomposed to toluene and aniline
A hydrocarbon radical		
BDP in benzene	52	Completely decomposed to toluene and fluorene
Oxygen-containing compounds		
2,3-Benzofuran	30	Stable
Dibenzofuran	27	Stable
1,4-Benzoquinone	30	Completely reduced to hydroquinone
1,4-Naphthoquinone	36	Completely reduced to 1,4-dihydroxynaphthalene (98%) and 1-naphthol (2%) in 5 min <sup>2</sup>
9,10-Anthraquinone	52	93% reduced to anthrone (40%), anthracene (31%), 9,10-dihydroanthracene (9%), and 1,2,3,4-tetrahydroanthracene (13%)
Acetophenone	26	Stable
Benzophenone	31	17% reduced to diphenylmethane in 90 min <sup>f</sup>
Anthrone	41	Completely converted to anthracene (53%), 9,10-dihydroanthracene (13%), 1,2,3,4-tetrahydroanthracene (20%), and 9,10-anthraquinone (13%)
Phenols and carboxylic acids		
Phenol	25	Stable
Hydroquinone	24	Stable
o-Cresol	25	Stable
1-Naphthol	27	Stable
2-Naphthol	26	Stable
2-Hydroxypyridine	27	Partly converted to intractable solid
3-Hydroxypyridine	24	Partly converted to intractable solid
Benzonic acid	28	23% decomposed to benzene and carbon dioxide in 2 h at 427°C
1-Naphthoic acid	24	Slightly decomposed
Basic compounds		
Quinoline	28	Stable
6-Methylquinoline	29	Stable
Aniline	28	Stable
Cyclohexylamine	25	Stable
Di-straight-chain butylamine	23	Stable
Piperidine	15	Stable
Hydrocarbons		
E-Stilbene	36	36% reduced to 1,2-diphenylethane
Indene	41	Completely reduced to indan
Tetracene	43	Completely reduced to 5,12-dihydrotetracene
Anthracene	33	18% reduced to 9,10-dihydroanthracene (6%) and 1,2,3,4-tetrahydroanthracene (12%)
9,10-Dihydroanthracene	29	19% disproportionated to anthracene and 1,2,3,4-tetrahydroanthracene
Pyrene	28	Stable
Phenanthrene	27	Stable
Fluorene	26	Stable
Other heterocycles		
Indole	24	Stable
Carbazole	23	Stable
Acridine	51	70% reduced to 9,10-dihydroacridine (42%) and 1,2,3,4-tetrahydroacridine (28%)
2,3-Benzothiophene	28	Stable
Dibenzothiophene	30	Stable

a The deuterium exchange experiments were performed with diphenylmethane (0.377 mmol), tetralin-d<sub>12</sub> (0.376 mmol), and the additive (0.045 mmol) in a glass tube for 60 min. The additives were studied under the same conditions (except as noted) using tetralin (0.376 mmol) and the additive (0.045 mmol)

b Exchange of the aromatic hydrogen atoms is very slow in all cases

c Only 10 min were necessary for virtually complete exchange of the benzylic hydrogen atoms

るためである。これに対して、9,10-アントラキノンが活性を示すのは、交換反応活性を持つアントロン、アントラセン、9,10-ジヒドロアントラセンに還元されるためである、ことを明らかにした。カルボニル化合物も高活性を示すが、Illinois 炭中の存在量は極めて微量であるためその寄与は無視できる。アルケンや多環芳香族化合物も重要である。これらは、まず、微量のアルケンが開始剤となってテトラリン-d<sub>12</sub>とDPMとの交換反応を開始する。そのアルケン濃度は0.5 wt. %で十分である。

以上のように、石炭液化反応に有効に作用すると考えられるラジカル反応をH-D交換反応によって評価した。

### 2-3) 石炭液化反応におけるフリーラジカルの挙動

1976年、Curranらは<sup>65-66)</sup>石炭液化反応の機構として、熱的に生成したラジカルがドナー溶媒から水素を引き抜いて安定化するラジカル機構を最初に提案した。その後、Wisn<sup>67)</sup>や Neavel<sup>68)</sup>らは水素ドナー機構を拡張して今日に至っている。

ここでは石炭液化反応機構にラジカル機構を適用する場合、非常に重要であるC-C結合の解離に対する水素ガスの役割、および、ESRによって測定したラジカル濃度と液化反応活性との関係について述べる。

#### 2-3-1) C-C結合の解離と外部水素の役割<sup>69)</sup>

石炭中に確認されている各種の化合物の中で各種のC-C結合を持つ化合物をモデル化合物としてラジカル機構における水素ガスの役割の解明を試みた。

#### 実 験

長さ20cm、内系13mm(肉厚3mm)、内容積40mlのステンレス製チューブ型反応管を用いて反応を行った。反応管材質の影響をみるためにガラスライニングを施した同様の反応管で同じ実験を行ったが両者に差は認められなかった。従って、実験はすべてステンレス反応管で行った。

反応に際して、標準試料を0.5-1.0g、ドナー溶媒としてテトラリンを加えてから水素を充填した。反応管を流動層型加熱炉に置き、毎分120回の上下振とうをしながら1分間で450℃まで昇温させた。反応は450℃、30分間とし、30分経過後、反応間を急冷して反応を終了させた。


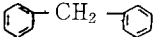
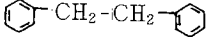
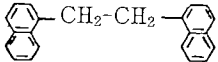
Table 48にはここで用いたモデル化合物とそれぞれ解離エネルギーとを示した。解離エネルギーの計算に際してBensonら<sup>70)</sup>の熱化学グループ値とGldenら<sup>71)</sup>の共鳴安定エネルギー値を参照した。

#### 結 果

##### a) 熱分解

Table 48に示したモデル化合物は幅広いC-C結合の解離エネルギーを持っている。その中でBibenzylの解離エ

Table 48 Model coal structures

Structure	Bond strength kJ/mol
	480
	350
	235
	210

ネルギーは非常に大きいため、石炭液化反応条件下では十分なC-C結合の解離は期待できない。テトラリン共存下、450℃、10 MPaの水素雰囲気下で30分間反応させてもほとんど変化は見られなかった。これに次いで大きな解離エネルギーを持つのがDPMで、同じ反応条件下で処理しても反応率は1%以下であった。これらのことから、石炭液化反応において熱的に開裂するC-C結合はDPMより弱い結合を持った化合物に限られることが分かる。

##### b) Biphenyl-テトラリン-水素系の反応

Biphenylのβ結合は比較的弱い結合であるため450℃で30分間、単に、熱分解するだけでTable 49に示したような多くの生成物を与えた。この結果は外部から水素を与えなかった熱分解の結果であるため、主生成物はトルエンとスチルベン(trans-diphenylethylene)で、これらはBenzylラジカルから水素を引き抜いて安定化した結果生成したものであることは明白である。他の生成物はBenzylラジカルの重合によるもので、反応温度を470℃に上げると高沸点化合物収率は16%に上昇した。この結果を石炭液化反応に対応させてみると、石炭構造中の固有の水素が引き抜かれてラジカルが安定化し、液化油とチャーとを生成することに結び付く。

これに対して外部水素源としてテトラリンまたは水素ガスを共存させ同じ条件で反応を行った時の結果をTable 50に示した。この場合の主生成物はトルエンで、スチルベンは全く生成しなかった。また、Bibenzylの反応率は47%に低下したが、水素圧を11 MPaに上げると反応率は58%に上昇し、トルエン収率も増加し、さらに、ベンゼンやエチルベンゼン収率も増した。Table 50のうち、テトラリンのみが共存する系はドナー機構によって進行した反応結果である。この場合、Bibenzylは熱分解によってβ開裂をしてBenzylラジカルをつくり、このラジカルがテトラリンから水素を引き抜いてトルエンになって安定化した、と考えることができる。しかし、ベンゼンやエチルベンゼンの生成にはα開裂を伴わなければならない。α開裂には97 kcal/moleの解離エネルギーが必要であるためこの条件ではほとんど起こり得ない。従って、ドナー機構の律速段

Table 49 Pyrolysis of dibenzyl at 450 °C, 30 min

Products	wt %
Benzene	0.9
Toluene	30.5
Ethylbenzene	0.7
Phenanthrene	3.4
Stilbene	28.4
Dibenzyl	30.9
Tribenzyl	0.2
Other heavy cmpds. (>C <sub>14</sub> )	3.1

Table 50 Pyrolysis of dibenzyl at 450 °C, 30 min with tetralin and molecular hydrogen

Feed (mmol)		
Dibenzyl	2.8	2.8
Tetralin	3.8	3.8
Hydrogen	—	70
Products, ex. sol.(wt %)		
Benzene	0.1	7.1
Toluene	43.1	41.5
Ethylbenzene	0.9	8.2
Dibenzyl	52.6	42.2

階は Bibenzyl の β 開裂で、反応速度は Bibenzyl 濃度の 1 次 に比例することが予想される。

これに対して水素ガスが共存する系では大量のベンゼンとエチルベンゼンが生成している。この結果はドナー機構では説明できない。Fig. 63にはテトラリンと水素とが共存する系での Bibenzyl の開裂経路を示した。まず、Bibenzyl は開裂して Benzyl ラジカルになり、これがテトラリンから水素を引き抜いてトルエンになって安定化する。式 1-3) に示したように、テトラリンはさらに脱水素されてジヒドロナフタリンにもなる。水素ガスが共存した場合、式 4) と 6) の反応も考えられるが、これらの反応は水素分子の開裂を必要とするため吸熱反応となって式 2) より起こり難い。従って、テトラリンと水素とが共存する系では、水素圧が低いときは無視できるが、水素圧が高くなるにつれて水素移行は競争的にテトラリンと水素ガスとから引き抜かれる。例えば、水素圧が 11 MPa で反応を行った場合、テトラリンからの水素移行は、テトラリンのみで反応を行った場合の水素供給量の約 50% に減少し、残りの水素は水素ガスから供給されたことから明かである。

式 5) は水素化分解である。この反応が起こるためには水素ガスは、最初に、芳香環に導入されて中間体である Cyclohexadiene ラジカルを生成しなければならない。このラジカルは不安定であるため直ちに開裂を起こしてベンゼンとエチルベンゼンになる。このとき、水素ガスによって水素化される。このことは、水素化分解において、ベンゼンやエチルベンゼンの生成速度は Bibenzyl と水素の両方に 1 次 に比例することを予測させる。従って、水素とテトラリンとが共存する系では β 開裂に係るトルエン収率に対する、α 開裂に係るベンゼンとエチルベンゼン収率の比

は水素圧に比例しなければならない。Fig. 64では両者間に良好な直線関係が得られている。

これまで述べてきた水素化分解による α 開裂機構がテトラリンの共存下で起こった場合、テトラリン自身も α 開裂を起こさねばならない。その時の生成物は n-Butylbenzene である。Fig. 65には n-Butylbenzene 収率の水素圧依存性を示した。この図から水素圧の上昇につれて α 開裂は直線的に増加した。この図にはトルエンやエチルベンゼンの α 開裂によって生成した低級ガス生成量も同時にプロットした。ガス生成は水素圧が 4 MPa を越えて高くなると n-Butylbenzene 生成量に沿って増加した。このことは水素圧が高くなり過ぎると芳香環の開裂が起こることを物語っている。この結果を石炭液化反応に対応させてみ

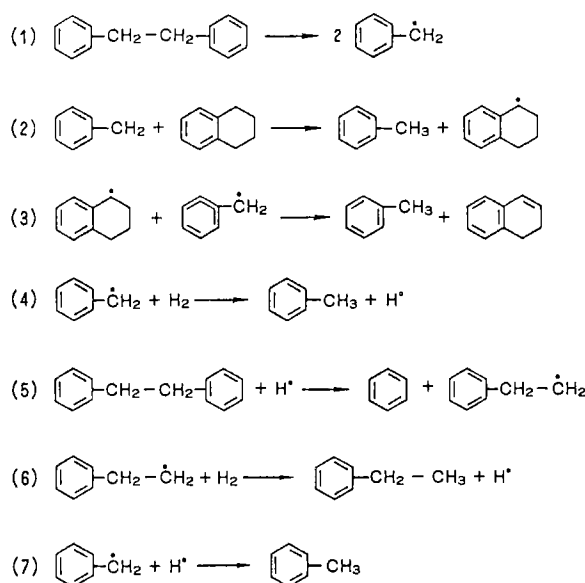


Fig. 63 Reaction scheme for the pyrolysis of dibenzyl in the presence of tetralin and molecular hydrogen

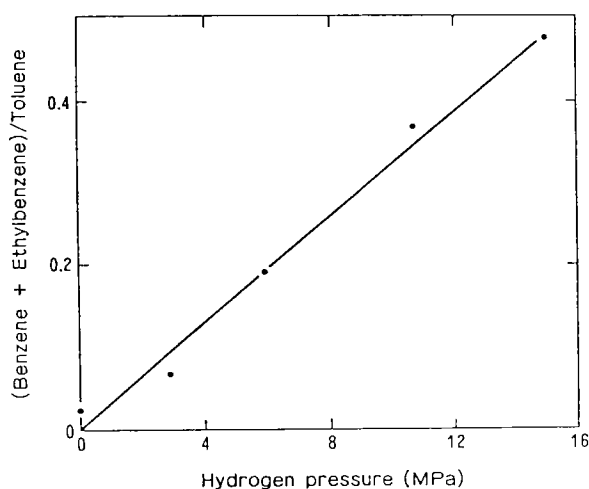


Fig. 64 Pyrolysis of dibenzyl with tetralin and hydrogen at 450 °C for 30 min; hydrocracking selectivity

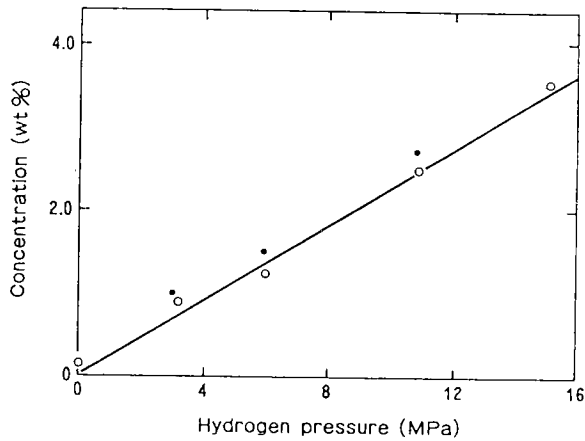


Fig. 65 Pyrolysis of dibenzyl with tetralin and hydrogen at 450 °C for 30 min; ○, straight-chain butylbenzene concentration; ●, concentration of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> gases

ると、高すぎる水素圧は溶媒の軽質化を招くため好ましいことではない、ことも示唆するものである。

#### c) Diphenyl の水素化分解

Table 48に示した解離エネルギーの値から Diphenyl は非常に安定な化合物で通常の石炭液化反応条件では分解し難い化合物であるが、水素圧が高くなれば Diphenyl といえども分解することを Table 51の結果は示している。すなわち、各実験の全てにテトラリンとラジカル開始剤である Bibenzyl を加えた。ただし、A シリーズは空試験である。18 A と 18 B (水素のないテトラリンのみの系) ではほとんど反応は進行しなかったが、水素圧を 5 MPa に上昇させた実験 20 A と 20 B および 10 MPa に上げた 21 A, 21 B の系では水素化分解反応が進行した。ベンゼン/トルエンの比およびエチルベンゼン/トルエンの比で表せる水素化分解機構/ドナー機構の比はラジカル開始剤を加えることによってベンゼン/トルエンの比が大幅に上昇した。この傾向は水素圧を高くした 21 B においてより顕著であった。このことは、水素圧が高く、ラジカル開始剤が共存している場合、Biphenyl はベンゼンに水素化分解されることを示唆している。

#### d) 1, 2 - Dinaphthylethane の熱分解

この化合物の  $\beta$  開裂は開裂生成物である 1 -Me-naphthyl ラジカルは非常に大きな共鳴安定化エネルギーを有するため容易に起こる。その  $\beta$  開裂エネルギーは 50 kcal/mole で Bizenyl の 56 kcal/mole より小さい。Table 54に両者の反応結果を比較した。このとき水素化分解機構によるエチルナフタリンやナフタリンの生成は極めて僅かで、ほとんどが  $\beta$  開裂生成物で占められていた。

まとめ

#### 1) 水素ドナー機構

石炭液化反応において、最初、石炭は熱分解による  $\beta$  開裂をしてラジカルを作る。その場に、もし、テトラリン等のドナー溶媒が共存していれば、そのラジカルはドナー溶媒から水素を引き抜いて安定化する。水素を引き抜かれた溶媒は芳香族化する。

#### 2) 水素化分解機構

この機構は  $\beta$  開裂が困難な化合物に対して適用される。まず、分子状の水素は芳香環に導入され Cyclohexadienyl 型のラジカルを作る。このラジカルは隣接する  $\alpha$  炭素にラジカル移行し、自らは安定化する。一般に、 $\alpha$  結合の解離エネルギーは  $\beta$  結合のそれより大きいいため  $\alpha$  開裂が起こるには水素圧は十分に高くなければならない。しかし、水素圧が高すぎると環の開裂や脱アルキル化が進行して溶媒の軽質化を招く。

#### 3) 水素ドナーおよび水素化分解の競争機構

ドナー溶媒と水素ガスとが共存する系では、水素圧が低い場合はほとんど  $\beta$  開裂であるが、水素圧が高くなるにつれて、水素化分解による  $\alpha$  開裂も起こり、反応生成物は両者の混合物となる。

#### 4) C - C 結合開裂と解離エネルギーの相関

石炭中に存在する化合物の C - C 結合開裂はその解離エネルギーによってあらかじめ予測することができるが、ラジカル開始剤が共存している場合は、比較的容易に  $\alpha$  開裂も進行する。

Table 51 Hydrocracking of diphenyl at 450 °C, 30 min

Experiment	18A	18B	20A	20B	21A	21B
Feed (mmol)						
Dibenzyl	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Tetralin	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Diphenyl	0	3.3	0	3.3	0	3.3
Hydrogen	0	0	39	39	68	68
Product ratios (ms)						
Benzene/toluene	0	0	0.09	0.18	0.18	0.30
Ethylbenzene/toluene	0.01	0.01	0.10	0.10	0.18	0.17

Table 52 Pyrolysis of 1,2-dinaphthylethane with tetralin at 450 °C, 30 min, 11 MPa H<sub>2</sub>

Feed	Dibenzyl	Dinaphthylethane
Bond strength (kJ/mol)	235	210
Conversion (wt %)	58	99
Hydrocracking	0.36	0.03
Thermalcracking		

Table 53 SRC e. s. r. data<sup>a</sup>

Sample	g-value	Linewidth (G)	Spin concentration (spins/g)
SRC filter-cake solids	2.0026	2.9	$18 \times 10^{18}$
Filtrate	2.0031	6.4	$0.7 \times 10^{18}$
Filter feed	2.0027	1.4	$3.5 \times 10^{18}$
Recycle or process solvent	2.0029	9.4	$0.2 \times 10^{18}$
Wash solvent	2.0037	6.8	$6 \times 10^{15}$
Wilsonville SRC solid product	2.0028	1.0	$15 \times 10^{18}$

a All materials are from the P & G SRC pilot plant at Tacoma, Washington, except as noted

Table 54 Chemical analysis of P &amp; M materials

Constituent (wt %)	Feed coal	Filter-cake solids	Process solvent <sup>a</sup>	SRC product <sup>a</sup>	Filter-wash solvent <sup>a</sup>
C	69.5	34.5	88.5-89.5	85.6-87.2	~86
H	5.0	1.8	6.8-7.1	5.5-5.9	~8.5
N	1.34	0.8	0.7-0.9	1.7-2.1	0.9-1.1
O	9.1	25.9 <sup>b</sup>	1.8-3.2	4.4-5.8	2.6-5.8
S	3.99	7.6 <sup>b</sup>	0.9-1.0	0.8-1.1	0.2-0.3
Ash	11.2	55.6			
H <sub>2</sub> O	0.5				

a Typical ranges of values (B. E. Davis, GR & DC, personal communication).

b Organic and mineral. A large portion of this material is in the ash

### 2-3-2) ESR による石炭中のラジカル挙動

#### a) SRC 生成物中のラジカル分布<sup>72)</sup>

フリーラジカルは石炭液化反応機構を考察するための最も重要な反応機構である。液化反応中に起こるコーキングもこのラジカル重合に起因すると考えられている。

ここでは SRC 生成物中のラジカル分析の結果を示す。

#### 実 験

試料は Pittsburgh & Midway Coal Mining Co. SRC Pilot Plant からと Catalytic Inc. SRC (Alabama) からの製品を用いた。

Table 53 に各試料の ESR 分析の結果を示した。このフリーラジカル濃度は Dual-cavity Standard Interechange 法で、ライン幅と g 値は Single-cavity (波数カウンターと NMR ガウスメーター付き) により測定した。g 値とラジカル濃度の標準には DPPH (Diphenyl picryl hydrazyl) のベンゼン溶液を用いた。更に詳細な測定条件は前報<sup>73)</sup>に準じた。

#### 結 果

SRC filter cake solid には 55% の灰分が含まれているため残り 45% の有機物のスピンの濃度は  $40 \times 10^{18}/g$  となる、

ESR の線幅、2.9 g あわせてほぼ妥当な結果である。しかし、Table 53 で得たラジカル濃度は、SRC プロセス中の温度で加熱した vitrinite 等で求められているスピン濃度  $10^{20}/g$  に比べると非常に低く<sup>74)</sup>、1% にも満たない。このことは SRC プロセス中に大部分のラジカルは水素化されたことになる。Table 54 に各試料の元素分析値を示した。原料石炭中の水素含有量と SRC 製品中水素含有量はほとんど同じであることからしても Table 53 のスピン濃度の妥当性を伺うことができる。g 値の差はほとんど認められなかった。SRC filter cake solids の g 値は典型的な芳香族炭化水素の g 値であり、ヘテロ原子による影響は認められなかった。Solvent と filtrate の g 値は炭化水素の g 値の中で最も高い値であるため、恐らく、ラジカル中心の近傍にヘテロ原子が存在しているのであろう。SRC filter wash solvent の g 値はエーテル、キノンのような含酸素ラジカルに起因するものと思われる。

Retcofsky らは<sup>75)</sup>石炭中の水素含有量と ESR スペクトルの線幅との関係を検討し、以下のような経験式をまとめた。

$$\Delta H_{pp} = 1.6 H - 1.8$$

ここで  $\Delta H_{pp}$  はガウス、H は水素の wt. %

ESR で得た線幅をこの式に当てはめて各試料の水素含

有量を計算し、Table 54に示した元素分析値と比較した。Rycycle oil の計算値/分析値 (7.0/6.95), filtrate のそれ (5.1/6.6) ではほぼ一致しているが、filtercake solid については (3.0/1.8) で大幅に異なった。この試料には55%の灰分が含まれているので、灰分中に水素源は存在しないと仮定して補正すると、(3.0/4.8) となった。

ライン幅を検討してみると、wash solv. スペクトル幅は 6.8 g で、この値を上式から得たスペクトル幅、11.8 g と大きく異なっている。このような大幅な違いはバルク物質の相違によるものと推測される。

ここでの結果は石炭液化反応の検討にフリーラジカルの化学がどのように役立つのかを示している。

#### b) ドナー溶媒共存下のラジカル挙動

フリーラジカルの生成、消滅に関して、フリーラジカルの性質および反応中の寿命、さらに、それらに与える反応温度、溶媒の種類、ガスの影響等、について ESR による考察をまとめた<sup>76-77)</sup>。

#### 実験

Table 55に示したように、ここで用いた石炭は1種類の褐炭、2種類の亜歴青炭、2種類の高揮発炭、および1種類の低揮発炭である。

ESR の測定は、内径 2 mm の ESR 管に共に 0.3 g の石炭と溶媒とを混合して、充填し、この ESR 管を内径 6 mm のステンレス製オートクレーブに置き、9.3 MPa の水素または窒素を充填して所定の温度に加熱した。反応終了後、オートクレーブを冷却し、ESR 管を系外に取り出し、空气中でシールして ESR を測定した。

Table 55 Maceral samples

Maceral	Rank	Seam and Location	Purity
Fusinite	hyb	Ill. No. 6	>90%
Fusinite	hyb	Waynesburg Seam Laurel Point Mine, Marion Co. WV	>95%
Vitrinite	hvAb	Waynesburg Seam Laurel Point Mine, Marion Co. WV	>95%
Vitrinite	hvCb	Hiawatha Seam King Mine B Seam Utah	68%
Vitrinite	hvBb	Pittsburgh No.8 Seam Smithfield OH	>95%
Vitrinite	Subbituminous	Armstrong Seam Sheridan WY Strip	>98%
Resinite	Subbituminou	Armstrong Seam Sharidane WY Strip	>98%
Resinite	hvCb	Hiawatha Seam King Mine Utah	>99%

#### 結果

Wyodak 炭を常温、無溶媒下で水素または窒素雰囲気下でのスピン濃度は  $29 \times 10^{18}$  spins/g ( $H_2$ ) と  $45 \times 10^{18}$  spins/g ( $N_2$ ) で、これを減圧下に置くと、両者共に、 $90 \times 10^{18}$  spins/g に上昇した。同じ試料を  $13^\circ C/min.$  で昇温し、 $440^\circ C$  で 2 時間放置した時、スピン濃度は、 $25 - 30 \times 10^{18}/g$  に g 値は 2.0028 にライン幅は 5.1-5.5 g となりいずれの試料についても差は現れなかった。Figs. 66 と 67 にはラジカル生成速度の昇温速度依存性を示した。Fig. 66 は昇温速度が小さい場合で、滞留時間が長いことに対応する結果である。この場合、ドナー水素を全く含まないナフタリン/ $N_2$  系のラジカル濃度は、この系とは全く対照的なテトラリン/ $H_2$  系の約 2 倍であった。これに対して、昇温速度が大きい、つまり、滞留時間が短い場合のスピン濃度は 5 倍にもなった。このような滞留時間の影響は安定な Char の生成や軽質分の再重合のようなプロセスによるものである、と考えている。Fig. 68 には処理温度に対する g 値の影響を、最も典型的な結果である Waynesburg 炭と Illinois 炭の場合について示した。g 値はほとんど典型的な芳香族化合物が示す 2.0026-2.0029 の間に分布していた。

各種溶媒からのラジカル生成量について調べた。Wyodak 炭と各種溶媒とを等重量比で混合し、12 MPa の水素も窒素雰囲気下で  $3^\circ C/min.$  の昇温速度で  $425^\circ C$  または  $480^\circ C$  まで加熱し、10 分間放置して ESR を測定した。テトラリンや THQ のラジカル消滅効果は非常に高かった。これに対して、抗酸化剤である D 22 はあまり効果的ではなかった。メタノール、デカン、2-オクタノールもほとんど同様に効果的ではなかった。ナフタリンは全く効果を示さなかった。溶媒の違いによる g 値やライン幅の差はみられなかった。このラジカル消滅効果の順は水素ドナー性の順を示すもので、テトラリンのような脂環芳香族類が有効な水素ドナー性を有している。

#### c) 高温高压キャビティーによるラジカルの in-situ 測定

石炭液化反応中に生成したフリーラジカルは水素ドナーからの水素引き抜きや灰分の触媒作用<sup>78)</sup>によって水素添加されることはこれまでの研究によって明らかとなっている。ここでは、特に、石炭の直接水素添加および SRC-II プロセスにおけるフリーラジカルの生成と消滅を特別にデザインしたキャビティー反応管を用いた ESR によって追跡した。

#### 実験

##### 高温高压キャビティーと試料調製

このキャビティーの詳細は既報<sup>78)</sup>に示したが、その基本構想は真輪製シリンダーにベリウム-銅合金を内壁にラ



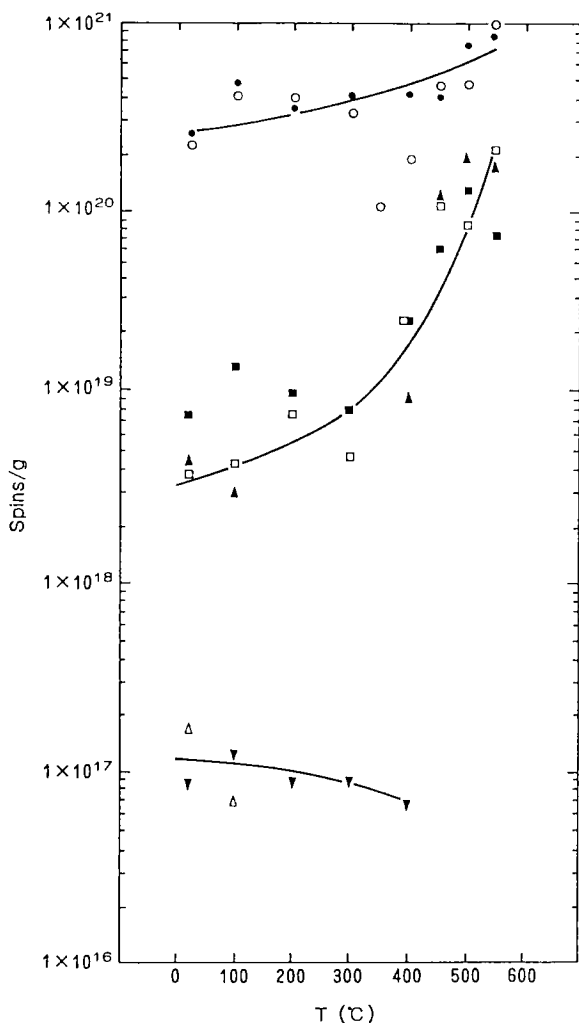


Fig. 66 Logarithmic plot of radical concentration versus evacuation temperature for a series of fusin, fusinites, vitrinites and resinities. ●, Fusinite hv Ab WV; ○, fusiniteshv IL; ■, vitrinite subbit WY; □, vitrinite hvAb WV; ▲, vitrinite hvBb OH; △, resinite subbit WY; ▼, resinite hvCb UT

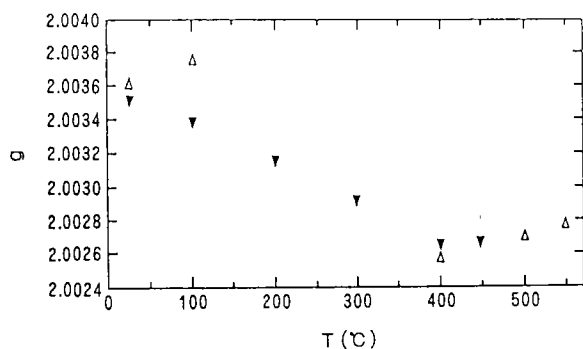


Fig. 67 g-Value versus evacuation temperature for ▼, resinite hvC bit UT; △, resinite subbit WY

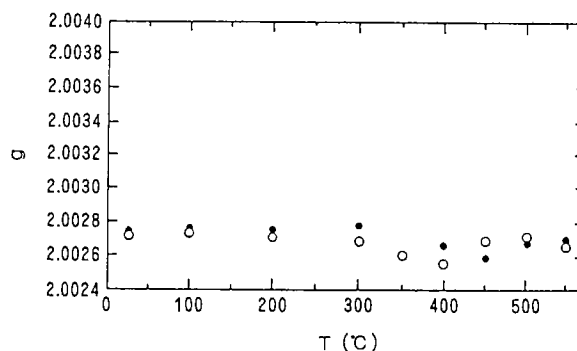


Fig. 68 g-Value versus evacuation temperature for ●, fusinite Waynesburg hvAb; ○, fusinite ILL No. 6 hvb

イニングしたキャビティーで、これを4つのヒーター輪で加熱する。このキャビティーは500°C、12 MPaに耐えることができる。

0.3 gの石炭を内径2.5mm、外径4.0mm、の石英製 ESR 試料管に充填すると高さは7.5mmになる。溶媒を用いる時は非常に薄い毛細管を ESR 試料管の底に置いてから石炭を注ぎ込み、その毛細管を通して必要量の溶媒を注入する。溶媒の注入が終わったら、毛細管を取り除く。この試料管をキャビティーに入れて反応条件を設定する。

試料を加熱する前に各試料の室温でのベースラインを測定した。絶対スピン濃度の測定に先だって石英管に  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  を少量充填しておきこれをキャビティーの内壁にセロテープで接着して内部標準とした。この内壁は水冷されているため標準試料は加熱分解から保護される。スピン濃度は DPPH のベンゼン溶液に対する相対値として、通常の方法<sup>79)</sup>で求めた。

用いた Powhatan NO. 5 炭の分析値を Table 56 に示した。加熱前の Powhatan 炭のスピン濃度を、10 min./1000 g、1 min./100 g、2.5 min./100 g のスキャン速度で測定した。その結果は、 $10.2 \times 10^{18}$  spins/g であった。

500°C に加熱した時の g 値は  $2.00282 \pm 0.00005$  でこの値は典型的な芳香族化合物の g 値と一致する。

Table 56 Analytical data on Powhatan No.5 coal

Analysis	(wt %, as received)
Moisture	1.2
C	71.7
H	5.0
N	1.1
Cl	0.06
S	3.3
O(diff)	7.5
Ash	10.2
Vol. matter	40.0
Fixed carbon	48.6

## 結 果

### *In-situ* 測定

いずれの石炭も加熱することによってスピン濃度は7-10倍に増加した。この試料を冷却してもスピン濃度はほとんど変化しなかった。Fig. 69にその結果を示した。この結果は10.34 MPaの水素共存下、加熱速度3°C/min.で450°Cまで加熱した時のスピン濃度の経時変化で、共存する溶媒の種類によってスピン濃度は大きく異なっている。予想されるように、ナフタリンのラジカル安定化能は非常に低いため生成したラジカルはほとんど変化していない。

空試験として、ナフタリン、テトラリンおよび SRC-II HDのみを11 MPaの水素ガス共存下、460°Cまで加熱したところ、SRC-II HDからは非常に小さいシグナルが得られた他には、いずれの試料からも ESR シグナルは全く得られなかった。そのシグナル強度は $0.2 \times 10^{18}/g$ で溶媒共存系の石炭からのスピン濃度、 $10 \times 10^{18}/g$ の50分の1であった。このことは SRC-II といえども溶媒からのラジカル生成はほとんど無視できることを示している。すなわち、ラジカルは石炭構造の開裂によって生成するものである。

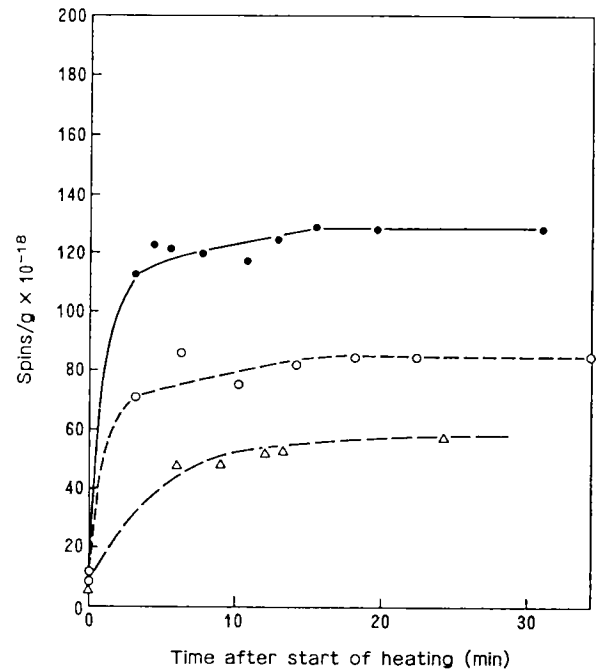


Fig. 69 Composite of Powhatan No. 5 coal and  $H_2$  with naphthalene, tetralin and no solvent. Spin concentration versus time. Temperature at  $T=0$ ,  $\approx 20^\circ C$ ; temperature at  $T>0$ ,  $450^\circ C$ ; ●, naphthalene (03-03-1E); ○, tetralin (02-27-1E); △, no solvent (02-12-1E)

参考資料

- 1) K. Morgan Macrae "An assessment of the potential for coal-derived syncrudes in Canada", 1988 (6), Canadian Energy Research Institute
  - 2) N. Berkowitz and J. G. Spaight, Fuel **54**, 138 (1975) and S. E. Moschopedis, Fuel, Vol.59, 67, (1980)
  - 3) S. E. Moschopedis, Liq. Fuel Tech., **2**, 177 (1984)
  - 4) J. F. Kelly, S. A. Fouda, P. M. Rahimi and M. Ikura, A status report CANMET ERL, Div. Report ERS/ERL 84-52 (OPJ), 41pp (1984)
  - 5) S. E. Moschopedis and R. W. Hawkins, Fuel **60**, 1170 (1984)
  - 6) L. W. Chamber, R. J. Waugh, A. E. Silva and J. M. Denis, Energy Process/Can., **74** (6), 14 (1982)
  - 7) S. E. Moschopedis, R. W. Hawkins and H. Wasyluk, Alberta Research Council Report NO. YCLQ-13, April, (1982)
  - 8) G. Kovacic, ENR/ARC Coal conversion Research Program Final Report for 1984/1985, **1**, Report A
  - 9) T. Ouchi and D. Parker, ENR-ARC coal conversion research program, Final report for Apr. 1st to Sep. 30, (1985)
  - 10) Y. Takemura and T. Ouchi, Fuel, **62**, 1133, (1983)
  - 11) J. F. Kelly, S. A. Founda, P. Rahimi, and M. Ikura. Proc. Coal Conversion Contractor's Review Meeting, Session V, pp21, Nov., 14-16, Calgary, Canada.
  - 12) J. Monnier and J. F. Kriz Ind. Eng. Chem. Res. Dev., **25** 537 (1986)
  - 13) V. H. DeBeer, F. J. Derbyshire, C. K. Groot, R. Prins, A. W. Scaroni and J. M. Solar, Fuel, **63**, 1095 (1984)
  - 14) J. Monnier, G. Denes, J. Potter and J. F. Kriz, J. Energy and Fuel, **1**, 332 (1987)
  - 15) R. G. Dosch, H. P. Stephene, and F. V. Stohl U. S. Patent **4**, 511, 455 (1985)
  - 16) H. P. Stephene, R. G. Dosch, F. V. Stohl, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **24**, 115 (1985)
  - 17) カチオン交換 1 水素チタン酸塩とする。
  - 18) J. Monnier, C. W. Fairbridge, J. R. Brown and J. F. Kriz, Proc. 9th Intl. Cong. on Catalysis **1**, 182 (1988)
  - 19) Y. Kamiyama, H. Ohta, A. Fukushima, M. Aizawa and T. Mizuki, Proc., 1983, Intl. Conf. Coal Sci., 195 (1985)
  - 20) T. Sahin, L. Berg and F. P. McCandless, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **23**, 495 (1984)
  - 21) P. M. Boorman, J. F. Kriz, J. R. Brown and M. Ternan, Proc. 8th Intl. Cong. on Catalysis, **2**, 281 (1984)
  - 22) J. G. Steer, t. Ouchi and K. Muehlenbacks, Fuel Processing Tech., **15**, 429 (1987)
  - 23) J. Steer, K. Muehlenbacks, T. Ouchi, D. Carson, B. Doherty and B. Ignasiak, 14th Bionnial Lignite Sym. on the Technology and Utilization of Low-Rank Coals, May 18-21, Dallas, Texas, (1987)
  - 24) H. Cuag, Geochim. Cosmochim. Acta., **12**, 133 (1957)
  - 25) H. M. Chung and W. M. Sackett, *ibid*, **43**, 1979 (1979)
  - 26) H. V. Friedrich and H. Juntgen, "Advanced in Organic Geochemistry", pp 639, Pergamon Press, Oxford (1972)
  - 27) 筆者が試みた結果である。
- 注 1)
- 試料量の記載が見あたらないので、その量を推定するため以下の計算をおこなった；
- CuO (2.5g) は 0.55 g の O を放出する。従って、この量の O で燃焼できる最大炭素量は 0.21 g で、生成する CO<sub>2</sub> は 392ml-NTP, 800℃ では 1540ml に膨張する。
- 注 2)
- 各フラクション中の炭素量の記載量が見あたらないので式(5)の計算は出来なかった。従って、Table 25の補正を行ったか否かについての検討は出来なかった。
- 28) K. Muehlenbacks, J. G. Steer, A. Hogg, T. Ouchi and G. Beaulieu, Prep. ACS meeting, Tronto, June, (1988)
  - 29) K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, and T. Iizuka, Research on Coal Liquefaction and Gasification published by The Ministry of Education, Science and Culture, Japan, Oct. (1984)
  - 30) J. R. Kershaw and G. Barrass, Fuel, **56** (10), 455 (1977)
  - 31) F. K. Schweighardt, B. C. Bockrath, R. A. Friedel and H. L. Retcofsky, Anal. Chem., **48** (8), 1254 (1976)
  - 32) Franz, Fuel, **58**, 405 (1979)
  - 33) M. Vassalio, P. M. Fredericks and M. A. Wilson, Org. Geochem., **5** (2), 75 (1983)
  - 34) 圧力表示なし。
  - 35) V. C. Farmer, "The Infrared Spectra of Minerals" p. 335, Mineralogical Soc., London (1974)
  - 36) D. K. Mukherjee and P. B. Chowdhury, Fuel, **55**, 4 (1976)
  - 37) F. J. Derbyshire, P. Varghes and D. D. Whitehurst, Proc. Intl. Cong. Coal Sci., 356 (1981)
  - 38) M. A. Wilson, A. M. Vassallo, and P. J. Collin, Fuel Proc. Tech., **8**, 213 (1984)
  - 40) L. A. Heredy, R. P. Showrenski, J. J. Ratto, and I. B. Golberg, Prep. ACS, Aiv. Fuel Chem., **26**, 114 (1982)
  - 41) G. P. Curran, R. T. Struck, and E. Gorin, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **6**, 166 (1967)
  - 42) P. S. Virk, Fuel **58**, 149 (1979)
  - 43) H. H. King and L. M. Stock, Fuel, **60**, 748 (1981)

- 44) K. R. Brower, *J. Org. Chem.*, **47**, 1889 (1982)
- 45) M. A. Wilson, P. J. Collin, P. F. Barron and A. M. Vassallo, *Fuel Proc. Tech.*, **5**, 281 (1982)
- 46) C. B. Huang and L. M. Stock, *Prep. ACS*, **27**, No. 3-4, Sept. 12-17, Kansas, (1982)
- 47) H. H. King and L. M. Stock, *Fuel*, **59**, 447 (1980)
- 48) *ibid*, *Fuel*, **61**, 257 (1982)
- 49) M. L. Poutsma, "Free radical", Ed. J. Kochi Wiley-Interscience (N. Y), (1973)
- 50) A. Attar, *Fuel*, **57**, 201 (1978)
- 51) P. A. Montano, A. S. Bommanner and V. Shah, *Fuel*, **60**, 703 (1981)
- 52) D. C. Cronauer, D. M. Jewell, T. Y. Shah and R. J. Modi, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 153 (1979)
- 53) Y. T. Shah and D. C. Cronauer, *Catl. Rev. Sci. Eng.*, **20**, 209 (1979)
- 54) D. C. Cronauer, G. R. Ruberto, D. C. Young, "DOE report, FE-2305-30, Phase II, Annual Report, May (1979)
- 55) B. M. Benjamin, M. J. Michalozyk and M. C. Woody, *Prep. AIChE, Div. Fuel Petrochem.*, **22**(5), 98 (1977)
- 56) H. H. King and L. M. Stock, *Fuel*, **59**, 447 (1980)
- 57) D. C. Cronauer, R. I. McNeil, D. C. Young, and R. G. Ruberto, *Fuel*, **61**(7), 610 (1982)
- 58) H. Hui King and L. M. Stock, *Fuel*, **61**(3), 257 (1982)
- 59) J. J. Ratto, L. A. Heredy and R. P. Skowronski, *Prep. ACS, Div. Fuel Chem.*, **24** (29), 155 (1979)
- 60) J. W. Larsen and L. W. Chang, *J. Org. Chem.* **43**, 3602 (1978)
- 61) T. J. Niewstad, P. Klapwijk and H. J. Van Bekkum, *J. Catl.*, **29**, 404 (1973)
- 62) B. M. Benjamin, M. J. Michalczyk and M. C. Woody, *Am. Ins. Chem. Eng. Fuel and Petrochem., Prep. Div.*, **1**, 366 (1980)
- 63) A. L. William, E. A. Oberright and J. W. Brooke, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1190 (1956)
- 64) R. E. Bridger and G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3754 (1963)
- 65) G. P. Curran, R. T. Struck and E. Gorin, *ACS, Prep. Div. Petrol. Chem.*, C-130 (1966)
- 66) G. P. Curran, R. T. Struck and E. Gorin, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **6**(2), 166 (1967)
- 67) W. H. Wiser, *Fuel*, **47**, 475 (1976)
- 68) R. C. Neavel, *Fuel*, **55**, 237 (1976)
- 69) L. W. Vernon, *Fuel*, **59**(2), 102 (1980)
- 70) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd. Ed., John Willey, N. Y. (1976) and "Free Radicals", Vol.1.2 (Ed. J. K. Kochi), John Willey, N. Y. (1973)
- 71) S. E. Stein and D. M. Golden, *J. Org. Chem.* **42**, 839 (1977)
- 72) D. W. Grandy and L. Petrakis, *Fuel*, **58** (3), 239 (1979). *ibid*, **59** (4), 227 (1980), **60** (2), 120 (1981)
- 73) L. Patrakis and D. W. Grandy, *Anal. Chem.*, **50**, 303 (1978)
- 74) D. E. G. Austen, D. J. E. Ingram, P. H. Given, C. R. Binder and L. W. Hill, "Coal Sci. ", *Adv. in Chemistry Ser.*, **55**, ACS, 344 pp (1966)
- 75) H. L. Retcofsky, G. P. Thompson, R. Raymond and R. A. Friedel, *Fuel*, **54**, 126 (1975)
- 76) L. Petrakis and D. W. Grandy, **60** (2), 115 (1981)
- 77) L. Patrakis, D. W. Grandy and R. G. Ruberto, *Fuel*, **60** (11), 1013 (1981)
- 78) D. W. Grandy and L. Patrakis, *J. Mag. Res.*, **41**, 367 (1980)
- 79) H. L. Rotcofsky, M. Hough and R. B. Ruberto, *Prep. ACS, Div. Fuel*, **24** (1), 83 (1979)

## あ と が き

これまで諸外国における石炭転換エネルギーに関する技術開発の現況並びに関連する基礎研究について述べてきた。ここに述べたもの以外にも新しい技術が開発されているだろうと思う。わが国に於いても褐炭と歴青炭の直接液化を目指した NEDOL 法の開発研究に多大の努力が払われていることは周知であり、非常に心強い。

それにしてもエネルギー開発という課題は想像以上に莫大な資金と時間と労力を必要とするものであることを、この報告書をまとめながら改めて感じた。それと同時に、現在、安定生産と安定価格を維持している石油を大切に使用することの重要性をも改めて痛感した。

---

北海道工業開発試験所技術資料  
第13号

平成元年9月20日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号  
電話 (011) 851-0151

印刷所 富士プリント株式会社  
札幌市中央区南16条西9丁目  
電話 (011) 531-4711

---