



Title	石炭液化プロセスにおける触媒および循環溶剤に関する研究
Author(s)	平野, 勝巳
Citation	北海道大学. 博士(工学) 乙第5346号
Issue Date	1998-06-30
DOI	10.11501/3142116
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/51560">http://hdl.handle.net/2115/51560</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	000000327307.pdf



[Instructions for use](#)

石炭液化プロセスにおける  
触媒および循環溶剤に関する研究

平成10年

平野 勝巳

①

石炭液化プロセスにおける  
触媒および循環溶剤に関する研究

平成 10 年

平野 勝巳

## 目 次

第1章 序論 .....	1
1.1 本研究の背景 .....	1
1.2 本研究の位置づけ .....	10
1.3 既往の研究 .....	14
1.4 本論文の構成 .....	16
第2章 天然パイライトの石炭液化触媒への適用 .....	17
2.1 緒言 .....	17
2.2 実験 .....	18
2.2.1 供試材 .....	18
2.2.2 実験装置および方法 .....	20
2.2.3 解析方法 .....	21
2.3 結果および考察 .....	27
2.3.1 触媒反応機構 .....	27
2.3.2 活性発現機構 .....	29
2.4 結言 .....	49
第3章 石炭液化溶剤の特性解析と制御 .....	51
3.1 緒言 .....	51
3.2 実験 .....	52
3.2.1 供試材 .....	52
3.2.2 実験装置および方法 .....	53
3.2.3 解析方法 .....	54
3.3 結果および考察 .....	57
3.3.1 水素化反応特性 .....	57
3.3.2 水素供与性能 .....	58
3.4 結言 .....	76

第4章 石炭液化プロセスの改善 -NEDOLプロセスを例として-	78
4.1 緒言	78
4.2 石炭液化触媒製造システム	79
4.2.1 前書き	79
4.2.2 実験	79
4.2.3 結果および考察	81
4.2.4 まとめ	84
4.3 循環溶剤性状制御システム	104
4.3.1 前書き	104
4.3.2 実験	104
4.3.3 結果および考察	104
4.3.4 まとめ	106
4.4 結言	117
第5章 結論	118
参考文献	121
謝辞	125

## 第 1 章 序 論

### 1. 1 本研究の背景

直接液化法は1913年の Bergius の特許にはじまる最初の石炭液化方法で、高温、高圧下で石炭やコールタール等に水素を添加して液体燃料を製造する方法である<sup>1.1-1)</sup>。今日まで基本的なプロセスとして紆余曲折を経ながらも各国で研究開発が続けられてきたが、第二次世界大戦前後の一時期をのぞいて工業化には至っていない<sup>1.1-2)</sup>。

元来、石炭液化は石油化学隆盛の時代背景のもとに石油資源小国のドイツや日本等がこれを補う液体燃料の確立を目指したもので、国策として官民共同で研究開発が進められてきた。ドイツでは1927～43年の間に12工場が稼動して年間 4,000,000 t のガソリンを生産し、ヒットラー戦力のバックボーンとなった<sup>1.1-3)</sup>。イギリスでは1933年に年産 150,000 t の自動車燃料製造工場が、イタリアでは年産 120,000 t のベンジン製造工場がそれぞれ建設された<sup>1.1-3)</sup>。1950年代にはオーストリア、ソビエト連邦、ポーランド、チェコスロバキアなどが石炭の直接液化プラントを稼動させた<sup>1.1-3)</sup>。日本でも1936年に海軍燃料廠徳山に水素添加装置を完成させた後、南満州鉄道(株)が石炭処理量 33,000t/y の工場を、朝鮮人造石油(株)が石炭処理量100t/dの工場をそれぞれ稼動させ、1945年まで航空燃料を生産した<sup>1.1-4)</sup>。これらはいずれも戦時下における液体燃料の確保を目的として、自国に豊富に埋蔵される石炭を原料に研究開発が進められた。その後は安価で取扱いの容易な石油や天然ガスの世界的な供給体制が確立されたため、1973年のエネルギー危機到来までほとんどの国が石炭の構造解析以外の研究開発を縮小した。これは、当時の材料やプロセス制御の技術水準では当時の反応条件下で安定運転を行うことが困難であったこと、および当時の石炭液化油製造コストが石油原油価格を上回ったことから、工業化の気運が盛上がらなかったためと考えられる。当時のプロセスの反応条件を表 1. 1 - 1 に<sup>1.1-3)</sup>、液化油製造コストの試算結果を表 1. 1 - 2 に示す<sup>1.1-5)</sup>。

一方、アメリカは1936年に鉾山局でベンチスケールの連続装置による

石炭の水素化分解実験を行って以来一貫して官民共同の研究開発体制を継続し、CSF法、H-Coal法、OECD法、SRC法、EDS法など多くのプロセスを提案してきた<sup>1.1-4)</sup>。これは、日欧諸国との国策や国力の相違とともに、石炭化学の観点から化学原料を製造する目的があったことによる。

エネルギー危機が到来すると再び各国で石炭液化技術開発の気運が盛上がり、反応条件を温和化した新プロセスの研究が進められてパイロットプラント規模の運転研究まで至った。日本でも1974年に石油代替エネルギー開発を目的としたサンシャイン計画（1993年よりニューサンシャイン計画に変更）を策定し、ナショナルプロジェクトとしてBCLプロセス（褐炭液化）とNEDOLプロセス（瀝青炭液化）の研究開発体制が確立した<sup>1.1-6)</sup>。このうちBCLプロセスは1986～90年の間にオーストラリアで石炭処理量50t/dのパイロットプラントを稼働させ、地元ビクトリア州産の褐炭から50wt%-d.a.f.coal basis（無水無灰炭基準）の液収率を得た。

NEDOLプロセスはそれまで国内で個別に研究開発が進められてきた「直接水添法」、「溶剤抽出法」、および「ソルボリシス法」の技術的特徴を統合したもので、鉄系微粉触媒と水素供与性溶剤を用いた一段液化方式により、広範囲の石炭から温和な反応条件で高い液収率を得ることができる。直接水添法は微粒の石炭と石炭系重質油を混合したスラリーを高温高压下で触媒を用いて水素化分解し液体燃料を製造する方法で、直接液化法を代表するプロセスとして各国で研究開発が進められてきた<sup>1.1-7)</sup>。NEDOLプロセスはここで培われた触媒技術を取入れ、鉄系微粉触媒をワンスルー（使捨て）で用いることとした。溶剤抽出法は石炭または石炭中の水素化されやすい成分を水素化、液化する方法で、相対的に低い圧力と少量の水素によって温和な条件下で反応を行わせる。アメリカでCSF法、SRC法、EDS法などの研究開発が積極的に進められた<sup>1.1-8)</sup>。NEDOLプロセスはこれから特定成分の選択的水素化技術を取入れ、循環溶剤を水素化改質することとした。ソルボリシス法は石炭とアスファルトまたは減圧蒸留残渣等の石油系重質油を

常圧で熱処理して重質液体燃料を製造する方法で、九州工業試験所（現在の九州工業技術研究所）で開発された<sup>1.1-9)</sup>。NEDOLプロセスはこれから無灰のピッチや重質油を得る技術を取入れ、液化後のスラリーから残渣を分離して無灰の溶剤を循環使用することとした。NEDOLプロセスを実証する石炭処理量150t/dのパイロットプラント（PP）を茨城県に建設し、1996年より運転研究に入って現在までにインドネシア産の亜瀝青炭から54wt%-d.a.f.coal basisの液収率を得ている。

世界の一次エネルギー需給状況については、石炭液化技術開発がはじまってから今日まであまり変化していない。従来のエネルギー需要の推移を図1.1-1に<sup>1.1-10)</sup>、今後の予測を図1.1-2に<sup>1.1-11)</sup>、現在の石炭と石油資源の確認可採埋蔵量分布を図1.1-3に示す<sup>1.1-12)</sup>。エネルギー供給の約40%を占める石油については、各国で積極的に油田開発が行われてきたが中東地域に偏在する状況は変化せず、需要の方は経済成長と人口増加の著しいアジア地域を中心に増加傾向を示し、増加分の約7割を今後も中東地域に依存することになると予測されている。これに比べて石炭は確認可採埋蔵量が石油の約4倍ある上に世界各地に広く分布し、今後とも安定的な供給が可能である。

また、近年の経済、社会活動の大規模化に伴って環境負荷が増大し、地球温暖化等の環境問題が顕在化してきた。地球温暖化の要因の一つと考えられている大気中の二酸化炭素濃度の増加傾向を図1.1-4に示す<sup>1.1-13)</sup>。今後は従来の「エネルギー」と「資源」に加えて、「環境」が人類全体の長期的な存続のための重大な制約要因となる可能性がある。このため、原子力等の転換過程で大気汚染物質を排出しないエネルギー源の重要性が高まってきている。しかしながら、度重なる原子力発電所の事故以来原子力の拡大が楽観できない上に、二酸化炭素問題より石炭等の利用に制約が課せられつつあることから、今後は再び石油への依存が高まるとの予想もある。

これらのことから、21世紀の世界のエネルギー需給については石油を燃料、化学原料用等に絞ってノーブルユースするとともに、発電用には

原子力、石炭、および天然ガス等の、民生用には電力、ガス、および石油系燃料等の、それぞれ競合によるベストミックスが望ましいと考えられる。しかしながら、これが達成されるまでにエネルギーの谷間の時代が生じることは必至であり、その間は従来の化石燃料を高効率、低環境負荷で利用しなければならない。

石炭液化はエネルギーの谷間の時代に石油資源を補うとともに、化石燃料の高効率、低環境負荷の利用方法として今日最も実現可能な手段であり、各国は早期工業化を目指して研究開発を継続するものと予想される。しかしながら、その工業的規模は数万 t/d 以上になると予測され、開発自体が巨大プロジェクトとなる上に産炭国との国際協力が必要になる。このため、石炭液化技術開発はナショナルプロジェクトとして世界のエネルギー需給の柔軟化と安定化に資する国際協力事業であるとの共通認識、および産、官、学の明確な役割分担が不可欠であり、これらを統合制御する体制と資金を維持していかなければならない。

Table 1.1-1 Capacity of Direct Coal Liquefaction Plants

	Nation	Start-up Year	Feed Conditions		Catalyst	Reaction Conditions		Oil Yield [wt%-d.a.f.]
			Coal Type	Coal Feed [t/d]		Temp.[K]	Press.[MPa]	
Leuna	Germany	1927	Brown	550	Titanium Oxalate NH <sub>4</sub> Cl	753	25	53
Gelsenberg	Germany	1937	Bituminous	504	FeSO <sub>4</sub> Red Mud Na <sub>2</sub> S	748~753	70	61.3
Aoji	Japan	1936	Brown	110~120	Fe(OH) <sub>3</sub> S	713~718	22	66 (include Asphaltene)
Fushun	Japan	1937	Bituminous	52	FeS	683	20	30
BM	USA	1949	Bituminous	52~57	Titanium Oxalate FeS	733	54	59~67
C.C.C.	USA	1950	Bituminous	300~500	Iron Compound	723~733	28~42	Obs.
NEDOL PP	Japan	1996	Bituminous	150	FeS <sub>2</sub>	723	17	54

※ BM : Bureau of Mines, C.C.C. : Carbide and Carbon Chemicals Co.  
NEDOL PP : Reference

Table 1.1-2 Estimate of Production Cost on Coal Liquefaction

	Tank Reactor	Tubular Reactor	NEDOL
Assumptions			
Coal [kt/d]			
Feed	9.5	129.5	30
for Utilities	5.7	78.1	9.1
Product [kbb/d]			
Oil	51.5	702	109.2
Start-up Year	1976	1976	2009
Op. Time			
[d/y]	330	330	310
[y]	15	15	25
Costs [M\$/y]			
Coal	150.5	2,055	360.3
Utilities	27	368	2.6
Chemicals (include Cat.)	} 18	} 245	110.1
By-products			-128.5
Labor	8.5	8.5	63.1
Fixed	140	209	548.1
Total	344	2,885.5	955.7
Unit [\$/bbl]	20.2	12.5	28.2
Crude Oil [\$/bbl]	12	12	45

※ NEDOL : Reference. Case of setting in Australian coastal, self-suppling utilities.

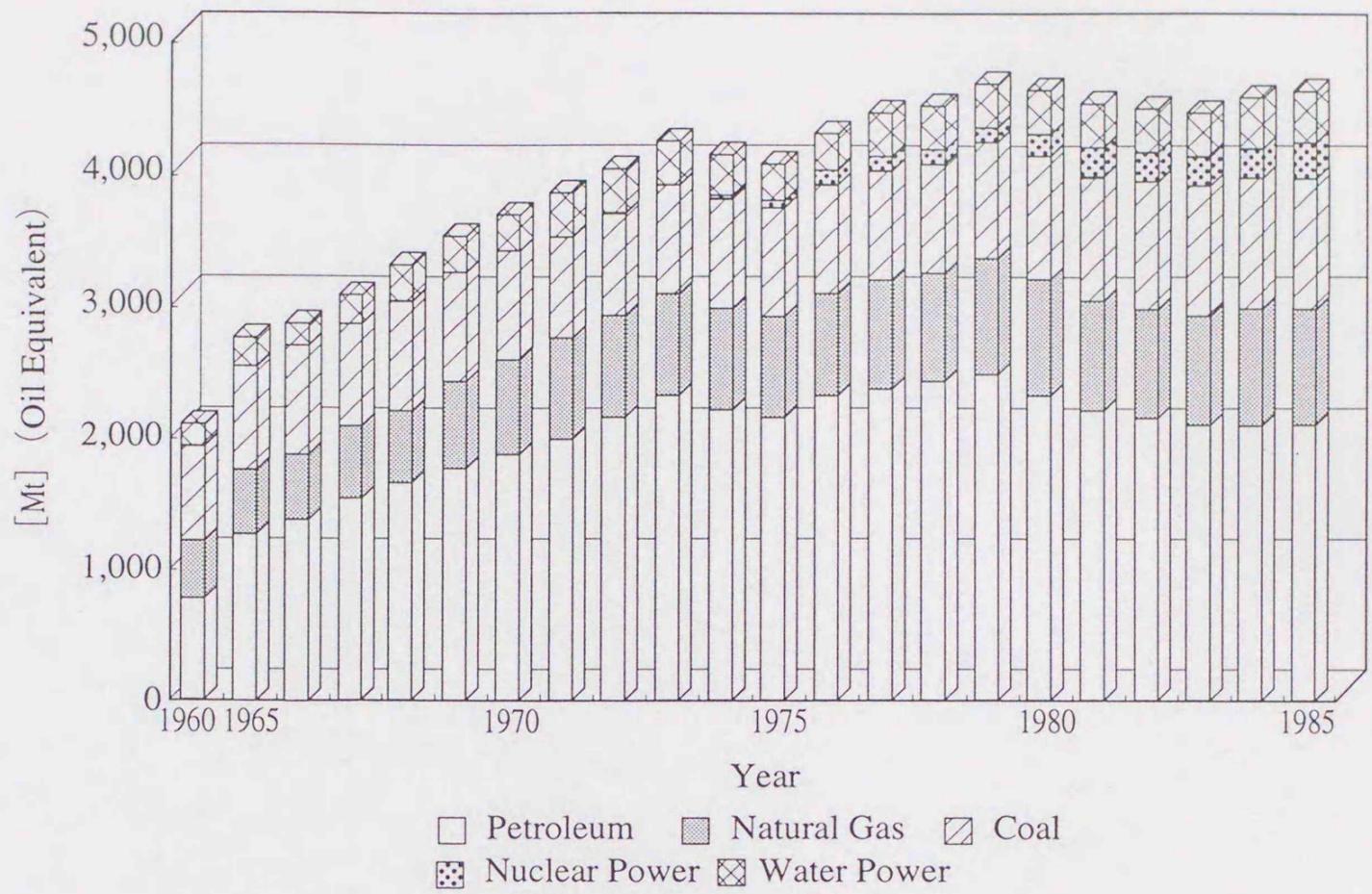


Fig. 1.1-1 Trend of World Energy Demand

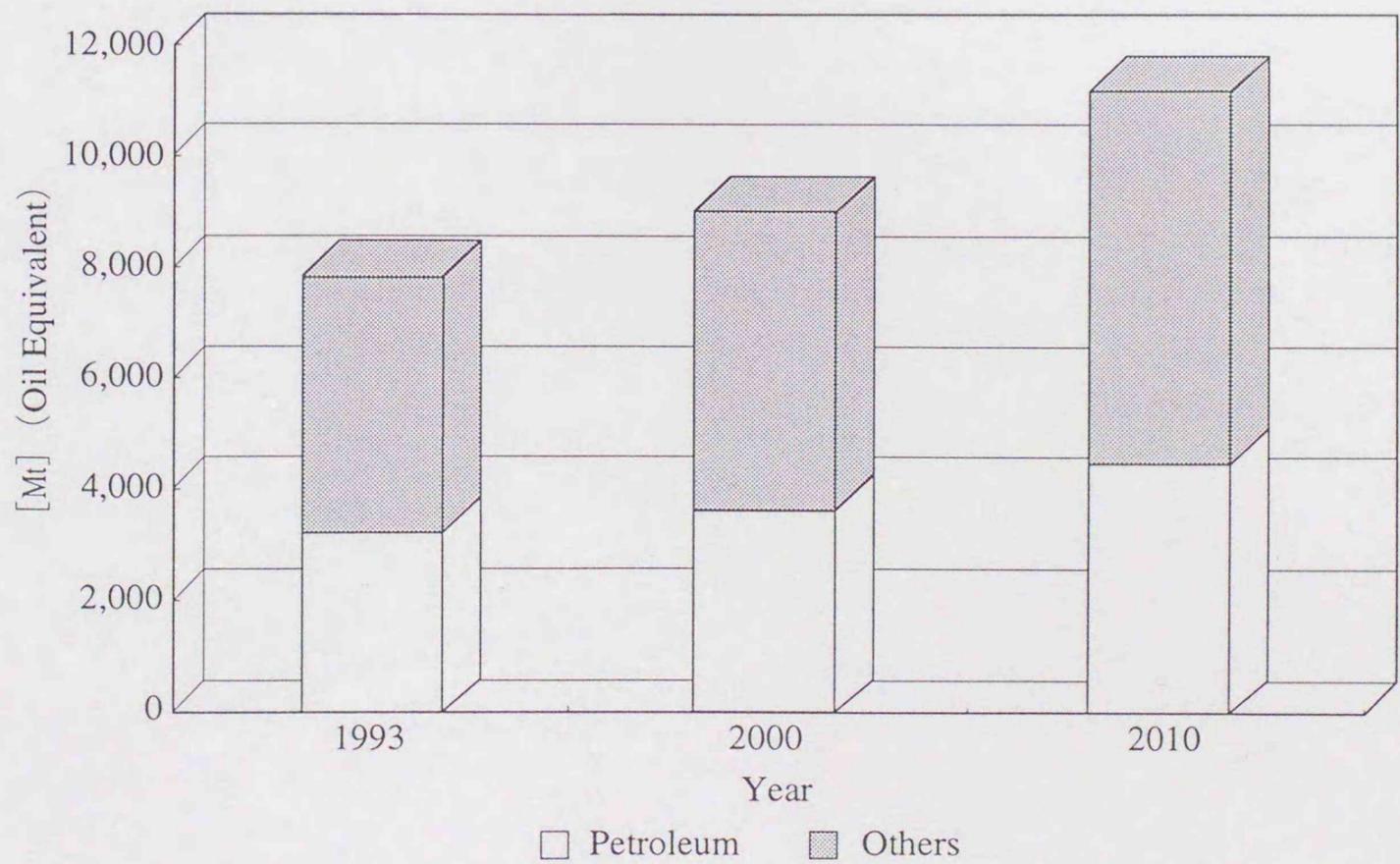


Fig. 1.1-2 Estimate of World Energy Demand

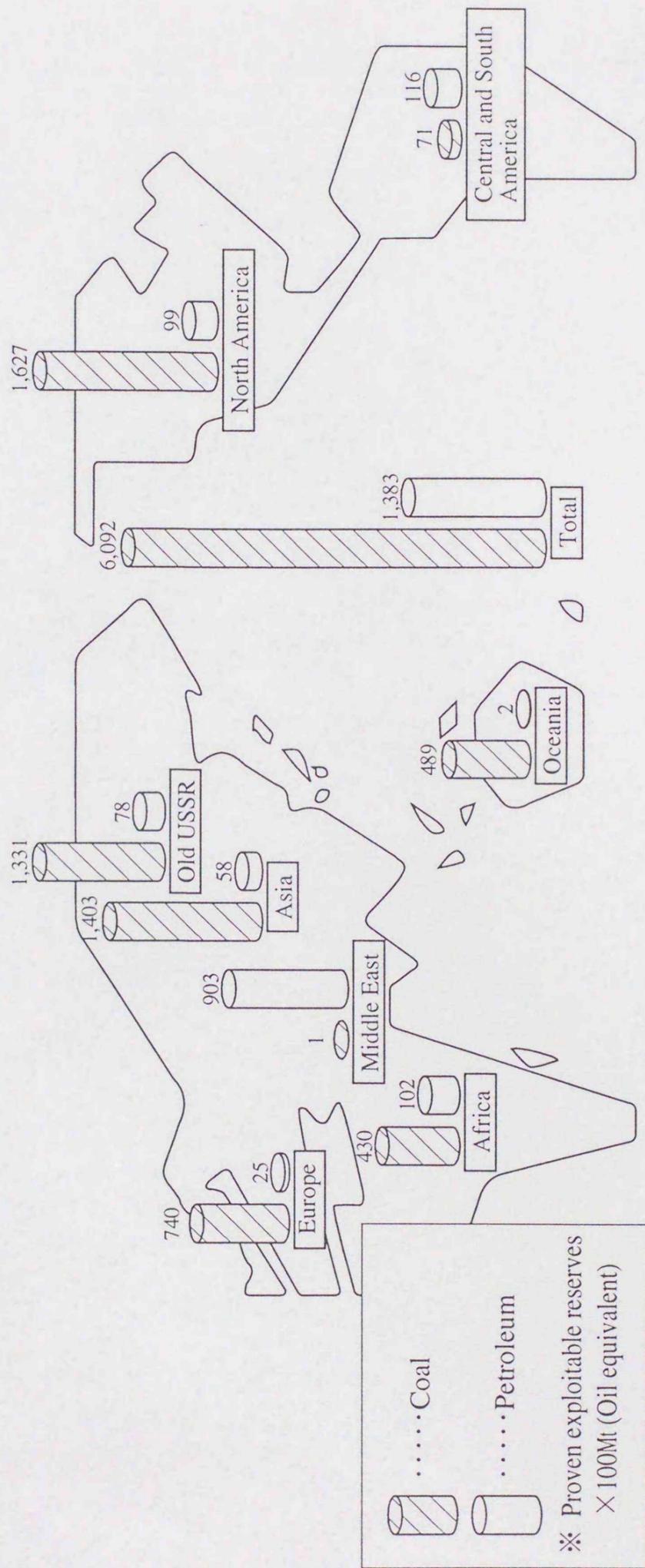


Fig.1.1-3 World Coal and Petroleum Distribution

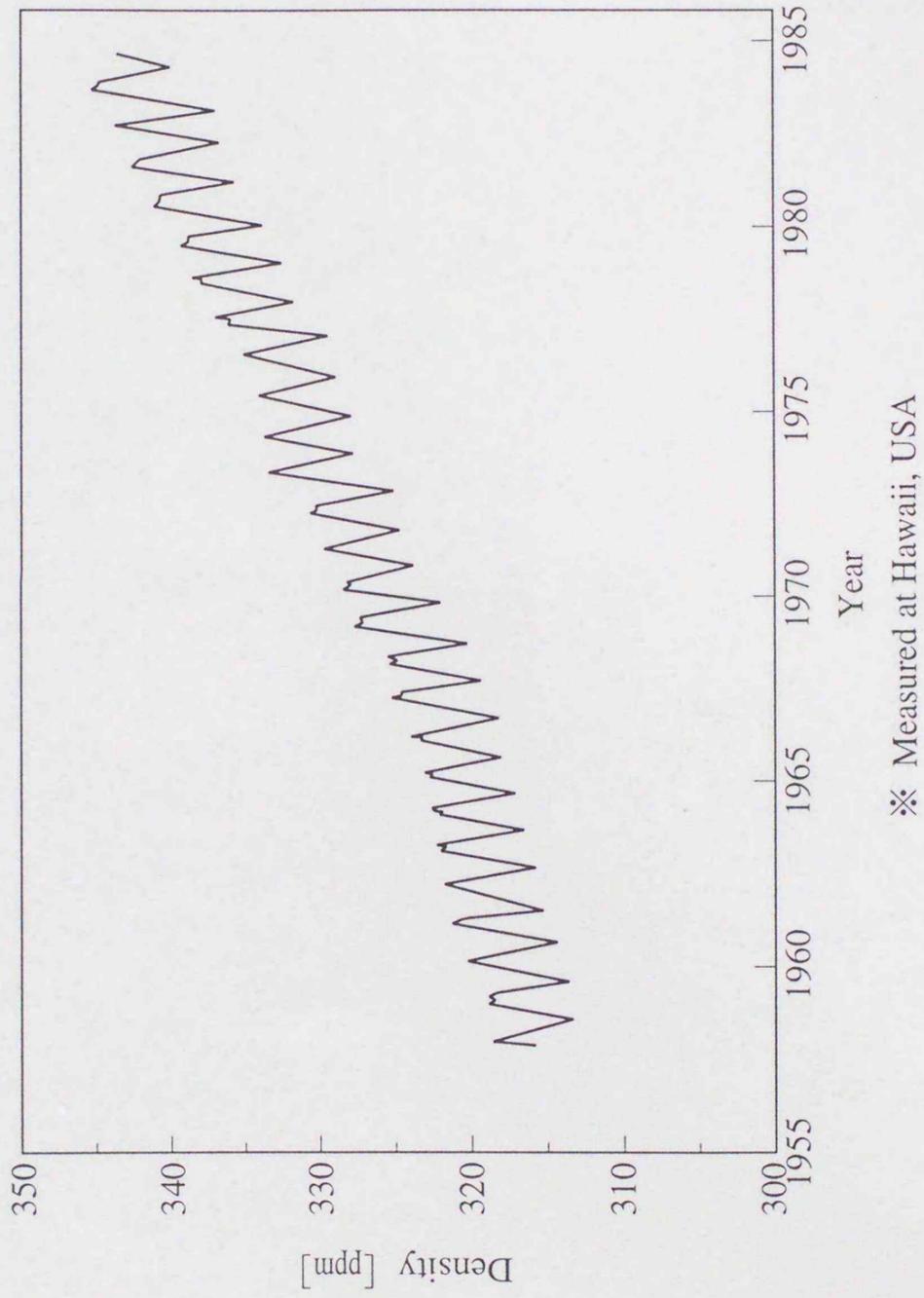


Fig.1.1-4 Increase of CO<sub>2</sub> Density in Atmosphere

## 1. 2 本研究の位置づけ

石炭液化の工業化を阻んできた最大の課題は、苛酷な反応条件と石油に比べて割高な液化油製造コストである。このうち反応条件については近年の高性能触媒や水素供与性溶剤の開発等によって温和化するとともに、材料や制御技術の進歩等によって安定運転が可能になった。これに伴って液化油製造コストも低減したが、プラントの規模、建設場所、運転時期等の前提条件や分析方法によって予測値が大幅に異なるため石油原油価格との比較は必ずしも明確ではなく、今日まで工業化の気運は熟していない。

そこで、NEDOLプロセスの建設費やユーティリティ経費を含めた総合的な経済性試算を行い、液化油製造コストに占める主要因子の感度を分析した。ここで、プラント規模は国内の小規模な製油所と同等の生産能力100,000bb1/d、石炭処理量30,000t/dと仮定した<sup>1.2-1)</sup>。建設地はPPの設計基準炭であるワンドアン炭を産出するオーストラリアの臨海地域とした<sup>1.2-1)</sup>。臨海地域としたのは製品輸送コストを低減するためである。2005年から2009年まで建設を行った後に年間稼働率85%で25年間操業を続け、その間の電力、スチーム等のユーティリティおよび水素は石炭から製造し、燃料ガスは自給、水は購入することとした<sup>1.2-1)</sup>。液化触媒はPPの設計基準触媒である合成硫化鉄とし、コストについては製造方法の改善や生産性の向上を見込んで現在の約1/4の143\$/tと仮定した<sup>1.2-1)</sup>。液収率は従来の実績から53wt%-d.a.f.coal basisとし、液化油は日本で、生成ガス(LPG)、フェノール、アンモニア、硫黄等の副製品は現地で、それぞれ販売することとした<sup>1.2-1)</sup>。試算方法は世界銀行や日本輸出入銀行等で経済性評価に用いられている多年度収益Discounted Cash Flow法(DCF法)を用いた<sup>1.2-2)</sup>。これは、建設開始から運転終了までの1年毎の資金流出入合計(キャッシュフロー)を投資利益率によって運転開始年の価値に換算し、その換算値合計が±0になるように製品の販売価格を求める方法である。試算式を式1.2-1に<sup>1.2-2)</sup>、結果を表1.2-1に示す<sup>1.2-3)</sup>。

これより、2009年運転開始時の液化粗油の製造コストは 28.2\$/bbl、アップグレーディング費用を加えた精製液化油の販売価格は約 30\$/bblと推定され、同時期の石油原油予想価格（約45\$/bbl）に比べて安価に製造できることがわかる。主要因子の感度を見ると、固定費（32.7%、税金、保険、償却費等）、補修費（19.1%、建設費の3%）、労務費（6.6%）等の経費の割合が高く、石炭（液化用28.9%、ユーティリティ用8.8%）、触媒（液化用4.2%、溶剤水素化用1.1%）、水素（原料費（ユーティリティ用石炭の一部）2.0%、製造費1.3%）等の原材料費の割合が低い。すなわち、液化油製造コストに対するロケーションファクターの影響が大きく、プロセスの相違は小さいことが明らかになった。ただし、これは現在の1/4の単価の液化触媒と石炭処理量3,000t/dの水素製造用石炭ガス化炉が実現した場合であり、現状ではコストに占めるこれらの割合は20%以上になると推定される。

$$\sum_{i=J+1}^n \frac{C_i}{(1+r)^{i-1}} = 0 \quad \dots \text{Eq. 1. 2 - 1}$$

i：プロジェクト実行期間中のi期

J：投資期間（ここでは-5年）

n：プロジェクトの寿命（ここでは24年）

r：内部利益率

以上より、21世紀初頭にはNEDOLプロセスを工業化し、石油原油価格を下回る価格で精製液化油を販売できる可能性がある。ただし、これを実現するためには液化触媒と水素製造費用の低減が技術的最重要課題である。液化触媒については安価（調製が容易、活性が高い、添加量が少ない等）で後処理が容易（液化生成物との分離性が良い、環境に対して汚染源とならない等）なワンスルー触媒を工業的に安定供給できるシステムを構築する必要がある。水素製造費用については運転変動に対して循環溶剤の性状を一定に制御し、水素利用効率が最適化できるシステムを構築する必要がある。

本研究はこれらの状況を鑑み、プロセス研究開発を担当するナショナルプロジェクトの一員としてNEDOLプロセスの早期工業化を目指す立場から、大量かつ安価に液化触媒を安定供給できるシステム、および水素利用効率の改善に資する循環溶剤性状制御システムの開発を試みるものである。

Table 1.2-1 Expenses for the Year of NEDOL Commercial Plant

	Unit Cost	Amount	Expenses[M\$/y]	Rate[%]
Operation				
Coal	29.7[\$/t]			
Feed		30,000[t/d]	276.3	28.9
for Utilities		9,120[t/d]	84.0	8.8
Water	0.0343[\$/t]	248,000[t/d]	2.6	0.3
Chemicals				
Liquefaction Cat.	143[\$/t]	900[t/d]	39.9	4.2
Hydrogenation Cat.	7,143[\$/t]	1,464[t/y]	10.4	1.1
Hydrogen	14,280[\$/km <sup>3</sup> ]	910[km <sup>3</sup> /y]	13.0	1.3
Others			46.8	4.9
By-products				
Gas	232[\$/t]	960[t/d]	-68.9	-7.2
Phenol	750[\$/t]	168[t/d]	-39.1	-4.1
Ammonia	257[\$/t]	178[t/d]	-14.2	-1.5
Sulfur	200[\$/t]	102[t/d]	-6.3	-0.6
Labor	36,714[\$/man·y]	1,720[men]	63.1	6.6
Transportation			33.9	3.5
Ground Rent	3.57[\$/m <sup>2</sup> ]	4.4×10 <sup>6</sup> [m <sup>2</sup> ]	0.8	0.1
Repair			182.3	19.1
Test			18.2	1.9
Fixed			312.9	32.7
Total			955.7 (28.2\$/bbl)	100.0

※ Case of setting in Australian coastal, self-suppling utilities.

### 1.3 既往の研究

石炭を液化して石油系燃料に近い性質の燃料油を得るため、触媒を利用して熱分解反応および水素化分解反応を促進する構想はドイツで生まれた<sup>1.3-1)</sup>。製鉄用コークス製造時に副生するガスの脱硫に用いる酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を石炭液化生成ガス中の硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の処理に利用したことが、その糸口になった。ただし、当時は硫黄が触媒被毒物質と考えられていたため、鉄系化合物と硫黄を組合わせた触媒は開発されなかった。日本では朝鮮人造石油(株)における研究から  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$  に触媒活性が見出され<sup>1.3-2)</sup>、つづいて硫黄を活性剤(助触媒)として水酸化鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) に添加する触媒が開発された<sup>1.3-3)</sup>。また、南満州鉄道(株)における研究からニッケル、コバルト、スズ等の鉄以外のステアリン酸塩が触媒活性を有することが発見された<sup>1.3-4)</sup>。その後は各種金属化合物の探索とともに触媒反応機構および活性発現機構について研究が進められ、高圧示差熱分析(DTA)を用いた石炭-赤泥-硫黄系の挙動解析結果から活性形態が鉄-硫黄系であることが特定された<sup>1.3-5)</sup>。さらに、近年の分析、解析技術の進歩に伴って鉄、モリブデン等の金属化合物のクラッキング性能(酸性)や電子供与性能に関する研究<sup>1.3-6)</sup>、および反応条件下におけるこれらの形態に関する研究が進められ<sup>1.3-7)</sup>、触媒反応機構と活性発現機構が次第に明らかになってきた。一方、化学的性状に関する研究とともに触媒の活性点や分散性を改善するための物理的性状に関する研究が進められ、石炭担持触媒<sup>1.3-8)</sup>、エアロゾル触媒<sup>1.3-9)</sup>、可溶性金属触媒<sup>1.3-10)</sup>等の使用が試みられた。

これらの研究では触媒が安価なことと後処理が容易なことが開発要件とされた。液化反応は気体、液体、固体の三相中で進行するため、触媒は反応物との均等な接触が困難である上に石炭中の塩基成分や炭素質による被毒を受けやすく、多量の添加を必要とすることが第一の課題である。このため、多くのプロセスでは触媒をワンスルーで用いている。また、反応後に系外に排出された触媒中の塩素分や、助触媒として添加された硫黄分等は環境に対して汚染源となるため、触媒の分離や後処理工程が必要になることが第二の課題である。

直接液化法では石炭や固体触媒を反応系内に流通、分散させるとともに、熱分解フラグメントを溶解、水素化して低分子化、安定化するために、液化油の一部を溶剤として循環使用する。すなわち、石炭は縮合環芳香族構造の化合物であり、これを構成する芳香族ユニット間の鎖状構造が熱分解しやすく、熱分解フラグメントが溶剤からの水素移行によって低分子化合物として安定化する<sup>1.3-11)</sup>。実際にSRC-I法、EDS法などのプロセスでは水素供与性能の高い成分を選択的に循環使用することにより、反応条件の温和化や液収率の向上に成功した。その後は溶剤の電子供与と受容性能に関する研究や<sup>1.3-12)</sup>、含窒素塩基性化合物の石炭溶解性能等の化学的性状に関する研究が進められ<sup>1.3-13)</sup>、石炭と溶剤の反応機構が次第に明らかになってきた。さらに、溶剤の蒸気圧、流動、伝熱等の物理的性状に関する研究が進められ<sup>1.3-14~17)</sup>、溶剤設計上の指針が示された。しかしながら、プロセスにおける溶剤は液化油から製品を除いた残油であり、一定の製品性状を維持するために運転状態の変動を溶剤性状の変化に吸収させる操作を行い、目的の溶剤性状を制御できないことが第一の課題である。このため、多くのプロセスでは溶剤の改質工程を設けているが、循環使用することによって液化油中の溶剤留分が順次初期成分と入替わり、一定の溶剤性状を維持できないことが第二の課題である。

#### 1. 4 本論文の構成

本論文は本章を含めて5章で構成されている。

はじめに、本章で本研究の背景および本研究対象のNEDOLプロセスを概説し、本研究の目的と位置づけを明確にした後、これに関連した既往の研究結果をレビューする。

第2章では各種鉄系化合物を触媒に用いた石炭液化実験を行い、鉄系化合物の化学的性状および物理的性状と石炭の熱分解フラグメントに対する水素移行量との関係から、触媒反応機構および活性発現機構を考察する。さらに、入手が容易で安価な天然パイライトについて工業用触媒としての適用性を検討し、最適調製条件を決定する。

第3章ではプロセス循環溶剤を用いた溶剤水素化実験および石炭液化実験を行い、水素移行の観点から各溶剤留分の水素化反応特性および水素供与性能を考察する。つぎに、これらの結果を用いて水素利用効率の改善に資する溶剤循環比率低減時の重質化対策を決定する。

第4章では第3章までに得られた基礎的知見を用いて、NEDOLプロセス工業化のための具体的方策を検討する。まず、天然パイライトの粉碎実験およびハンドリング性評価を行い、工業的規模で大量かつ安価に液化触媒を安定供給できるシステムの構築を試みる。つぎに、プロセス循環溶剤の留分別水素化実験を行い、留分変動によらず溶剤の水素供与性能を一定に制御し、水素利用効率が最適化できるシステムの提案を試みる。

第5章では本研究の結果を総括し、直接液化プロセスの改善と工業化の可能性について展望する。

## 第2章 天然パイライトの石炭液化触媒への適用

### 2.1 緒言

直接液化法では石炭の熱分解反応および水素化分解反応を促進して液収率の向上または反応条件の温和化を図るため、触媒が用いられる。反応物との接触および被毒の問題から、工業的には多量の触媒をワンスルーで使用する場合が多い。反応後に系外に抽出された触媒成分や助触媒成分は環境に対して汚染源となることが懸念されている。

NEDOLプロセスにおいても以上の点を踏まえて触媒の探索が行われ、赤泥やCGS（鉄浴ガス化炉ダスト）等の各種鉄系化合物がスクリーニングされた。鉄系化合物は高活性の部類ではないが入手が容易で安価であり、工業用に多量に使捨てができるためである。その結果、最適触媒として微粒の硫化鉄（ $\text{FeS}_2$ ）が選定された。硫化鉄には助触媒として硫黄を添加する必要がなく、反応後は残渣とともに排出して容易に処理することができる。特に天然硫化鉄（パイライト）は調製の必要がなく好適であるが、そのままでは十分な液化性能が得られない。このため、PPは合成硫化鉄を基準触媒として設計が行われた。合成硫化鉄は天然パイライトを精製、酸化処理して一旦硫酸鉄（ $\text{FeSO}_4$ ）を製造し、これを再び硫化処理して調製したものである。精製過程で天然パイライトに含まれる不純物を除去でき、未酸化の表面を持った微粒触媒を調製することができるが、その反面製造コストが高くなるとともに環境に対して汚染源となる硫黄が製法上化学量論比以上に含有されることが課題である。

そこで、本研究では各種鉄系化合物を触媒に用いた石炭液化実験を行い、水素移行の観点から触媒反応機構および活性発現機構を考察した。その結果から天然パイライトについて工業用触媒としての適用性を検討し、最適調製条件を決定した。

## 2. 2 実 験

4シリーズの石炭液化実験を行った。実験シリーズ1は天然パイライトを含む4種類の鉄系化合物を触媒に用いた実験を行い、鉄系化合物の化学的性状による触媒反応機構の相違を比較検討した。実験シリーズ2は天然パイライトを大気酸化後触媒に用いた実験を行い、天然パイライトの粒子表面性状が触媒反応機構に及ぼす影響を検討した。実験シリーズ3は天然パイライトを還元あるいは硫化させた後触媒に用いた実験を行い、天然パイライトの活性発現機構を検討した。実験シリーズ4は天然パイライトを粉碎後触媒に用いた実験を行い、天然パイライト粉碎触媒の工業用触媒としての適用性を検討した。これらの実験条件を表2. 2-1に示す。

### 2. 2. 1 供試材

実験シリーズ1では石炭にオーストラリア産亜瀝青炭のワンドアン炭を用いた。ワンドアン炭はPPの設計基準炭であり鉄と硫黄の含有量が少ないため、これらが本実験で用いる鉄系化合物の触媒としての評価には大きな影響を及ぼさないものと考えて採用した。ワンドアン炭の性状を表2. 2. 1-1に示す。なお、ワンドアン炭は振動ミル（川崎重工業<sup>(株)</sup>製）により全量が100mesh（Tyler mesh）以下となるまで粉碎し、380K、10mmHgの窒素雰囲気下で2時間減圧乾燥した後実験に供した。

また、溶剤はテトラリン（関東化学<sup>(株)</sup>製、試薬特級）を用いた。テトラリンは反応条件下で石炭の熱分解フラグメントに水素を与えて自らはナフタレンとなるため、反応後のナフタレン生成量を分析することによってテトラリンから熱分解フラグメントへの水素移行量を求めることができる<sup>2.2.1-1)</sup>。さらに、気相水素移行量を勘案することにより、水素移行に対する触媒の寄与について検討を試みた。

触媒に用いた鉄系化合物は天然パイライト（ $\text{FeS}_2$ 、同和鉱業<sup>(株)</sup>花岡鉱山産、精製鉱石）、合成硫化鉄（ $\text{FeS}_2$ 、旭化成工業<sup>(株)</sup>製、湿式製法）、合成酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、戸田工業<sup>(株)</sup>製）、および合成水酸化鉄（ $\alpha\text{-FeOOH}$ 、戸田工業<sup>(株)</sup>製）の4種類である。このうち天然パイライトは

ローラーミル（石川島播磨重工業<sup>(株)</sup>製、スーパーハイブリッドミルSH-150型）を用いて窒素雰囲気下で他の鉄系化合物と同等の粒度まで粉碎した。合成硫化鉄はPPの設計基準触媒であり、合成酸化鉄および合成水酸化鉄は天然パイライトに比べて鉄含有量が多いため、これらと比較することにより鉄系化合物の化学的性状による触媒反応機構の相違について検討できるものと考えた。これらの鉄系化合物の性状を表2.2.1-2に示す。

実験シリーズ2では溶剤に脱晶アントラセン油とクレオソート油（いずれも川崎製鉄<sup>(株)</sup>製）を重量比1:1で混合し、2.2.2章に示す電磁誘導攪拌式オートクレーブにより水素化処理したものをを用いた。これらの原料油は石炭の乾留過程から得られたもので、化学的性状は石炭液化プロセスで用いられる循環溶剤に近い。水素化後溶剤の性状を表2.2.1-3に示す。

また、触媒は実験シリーズ1と同様の天然パイライト粉碎試料を用いた。このうち一部は常温、大気下で放置して空気酸化後実験に供した。天然パイライトを不活性雰囲気下で粉碎すると粒子上に未酸化の新表面が析出するため、粒子表面性状が触媒反応機構に及ぼす影響を検討する目的でこれを再び大気酸化した試料を調製した。

実験シリーズ3では溶剤に1-メチルナフタレン（1-MN、和光純薬工業<sup>(株)</sup>製、試薬第一級）を用いた。1-MNは水素供与性能を持たないため、反応条件下で触媒を介した気相水素の移行のみが生起すると考えられる<sup>2.2.1-1</sup>。水素移行の観点から触媒の活性発現機構を検討する目的でこれを採用した。

また、触媒は実験シリーズ1と同様の天然パイライトを、粉碎せずに化学的に還元または硫化処理したものをを用いた。還元処理は大気酸化した粒子表面を還元する目的で、はじめに未粉碎の天然パイライトを323Kの蒸留水に浸し3時間温度保持しながら超音波を照射した。つぎに、遠心分離を行った後試料を減圧乾燥した。さらに、2.2.2章に示す

振盪式オートクレーブに 1-MN とともに試料を装入して水素充填圧 5 MPa、693 K で 2 時間反応させ、反応後の試料を減圧乾燥して還元触媒を得た。硫化処理は大気酸化した粒子表面を硫化する目的で、2.2.2 章に示す振盪式オートクレーブに 1-MN とともに未粉碎の天然パイライトを 2.0 g、単体硫黄 (S、和光純薬工業(株)製、試薬第一級) を 0.64 g 装入して水素充填圧 5 MPa、473 K で 2 時間反応させ、反応後の試料を減圧乾燥して硫化触媒を得た。

実験シリーズ 4 では触媒に実験シリーズ 1 と同様の天然パイライト粉碎試料を用いた。ただし、粉碎条件を変更して平均粒径の異なる試料を調製し、粉碎粒度が活性に及ぼす影響を検討した。

#### 2.2.2 実験装置および方法

実験シリーズ 1 では内容積 50 ml の振盪式オートクレーブ (ユアサ技研(株)製、MA200-SUG50 型) を用いた。

はじめに、粉碎乾燥したワンドアン炭を 2.0 g、溶剤を 4.0 g、所定の触媒を鉄基準で 0.4 mmol (1.1 wt%-coal)、攪拌用の鋼球 (11 mm $\phi$ ) を 1 個上記オートクレーブに装入した。なお、合成酸化鉄および合成水酸化鉄は助触媒として有効な硫黄分を含んでいないため、これらを用いる場合は単体硫黄を 0.8 mmol (触媒の鉄含有量に対する原子数比が S/Fe = 2) 添加した。つぎに、オートクレーブを密閉した後内部の気体を純水素ガスで置換し、さらに純水素ガスを 5 MPa まで充填した。つづいて、オートクレーブを振盪台付きの電気炉に装着して 20 K/min の速度で 693 K まで昇温し、1 時間温度保持した。反応後はオートクレーブを電気炉から取外して 1 時間強制風冷した。なお、昇温から降温までの間は 140 回/min で振盪した。

実験シリーズ 2 では内容積 5 l の電磁誘導攪拌式オートクレーブ (日東反応機(株)製、56-204 型) を用いた。

はじめに、実験シリーズ 1 と同様に粉碎乾燥したワンドアン炭を 240

g、溶剤を360 g、所定の天然パイライトを7.2 g (鉄基準で1.3wt%-coal) 上記オートクレーブに装入した。なお、大気酸化した天然パイライトを用いる場合は、比較のため触媒の鉄含有量に対して原子数比が  $S/Fe=2$  となるように単体硫黄を添加した実験を行った。つぎに、オートクレーブを密閉した後内部の気体を純水素ガスで置換し、さらに純水素ガスを7 MPaまで充填した。オートクレーブは外熱電気炉によって3 K/minの速度で723Kまで昇温し、1時間温度保持した。反応後はオートクレーブを強制風冷して常温まで降温した。なお、昇温から降温までの間は500rpmで水平攪拌した。

実験シリーズ3および4はそれぞれ実験シリーズ1および2で用いたオートクレーブにより同様の手順で実験を行った。

### 2. 2. 3 解析方法

実験シリーズ1では反応後のガスを弱酸性飽和食塩水入りガスビュレットに捕集し、ガスクロマトグラフ (GC、無機ガスは島津製作所<sup>(株)</sup>製GC-8APT型、TCD検出器、活性炭カラムで分析。有機ガスは日立製作所<sup>(株)</sup>製163型、FID検出器、Porapak Qカラムで分析) による定量分析を行って、気相水素移行量およびガス生成量を算出した。反応後のスラリーはアルゴン雰囲気下でテトラヒドロフラン (和光純薬工業<sup>(株)</sup>製、試薬第一級) によりソックスレー抽出し、テトラヒドロフラン不溶部から石炭の転化率を無水無灰炭基準 (d.a.f.coal basis: 以後、石炭液化反応における水素移行量および生成物収率は無水無灰炭基準で示す) で算出した。テトラヒドロフラン可溶部はロータリーエバポレーターを用いてテトラヒドロフランを留去後、ヘキサン (和光純薬工業<sup>(株)</sup>製、試薬第一級) を加えて遠心分離し、ヘキサン可溶部からロータリーエバポレーターによりヘキサンを留去して液収率を算出した。ここで、反応前後の溶剂量は不変と仮定した。さらに、ヘキサン可溶部はGC (島津製作所<sup>(株)</sup>製GC-14APF型、FID検出器、DEGAキャピラリーカラム) を用いて定量分析し、ナフタレンとデカリンの生成量から

溶剤の水素移行量を算出した。

実験シリーズ2では反応後のガスをテドラーバッグに採取し、上記のGCによる定量分析結果から気相水素移行量およびガス生成量を算出した。反応後のスラリーは減圧単蒸留 (ASTM・D-1160) し、常圧換算温度が493K (220°C) と811K (1,000F) のときの留出物を分別して軽質留分、溶剤留分、および蒸留残渣を得た。さらに、軽質留分は比重分離して水と軽質油留分に分離した。各留分は元素分析 (JIS・M-8813)、核磁気共鳴装置 ( $^1\text{H-NMR}$ 、日本電子(株)製MY-60型) を用いた平均化学構造解析<sup>2.2.3-1~3)</sup>、およびガスクロマトグラフ蒸留分析 (ASTM・D-2887) を行って、軽質油 (L.O.、常圧沸点 493 K 以下)、中質油 (M.O.、同493~623K)、および重質油 (H.O.、同623~811K) の生成量を算出した。液収率は反応前後の溶剤量が不変と仮定し、これらの生成量から算出した。蒸留残渣は元素分析を行うとともに、工業分析結果 (JIS・M-8812) から灰分収率を、*n*-ヘプタンまたはトルエンまたはテトラヒドロフラン (いずれも和光純薬工業(株)製、試薬第一級) による抽出結果から各溶剤分別成分の収率 (*n*-ヘプタン可溶分: H.S.、*n*-ヘプタン不溶トルエン可溶分: T.S.、トルエン不溶テトラヒドロフラン可溶分: THFS.、テトラヒドロフラン不溶分: THFI.) を、それぞれ算出した。

また、反応前後の天然パイライトの化学的性状についてX線光電子分光分析 (XPS) とメスバウアー分光分析を行った (反応後は残渣を分析)。XPSスペクトルはVG(株)製ESCA-LAB5型 (線源はMgK $\alpha$ ) を用いて $10^{-8}$ Pa以下の超高真空中で測定し、粒子表面から深さ数nmまでの鉄と硫黄の結合状態に関する情報を得て、天然パイライトの粒子表面性状として評価した。メスバウアースペクトルは図2.2.3-1に構成を示す装置を用いて常温、常圧のアルゴン雰囲気下で透過法による測定を行い、粒子表面から深さ0.2~0.3 $\mu\text{m}$ までの鉄の形態に関する情報を得て、天然パイライトの全体性状として評価した。

実験シリーズ 3 では実験シリーズ 1 と同様の分析を行って気相水素移行量、石炭の転化率、および液収率を算出した。

さらに、調製後（反応前）の天然パイライトの化学的性状をフーリエ変換赤外分光光度法（FT-IR）と X 線回折法（XRD）により分析した。FT-IR 装置は日本電子(株)製 JIR-7000 型を用い、天然パイライトの粒子表面性状を分析した。XRD 装置は日本電子(株)製 JDX-35305 型（線源は CuK $\alpha$ ）を用い、天然パイライトの結晶構造を分析した。なお、試料は 343 K で一昼夜減圧乾燥した後これらの分析に供した。

実験シリーズ 4 では実験シリーズ 2 と同様の分析を行って気相水素移行量と各液化生成物収率を算出した。

Table 2.2-1 Reaction Conditions

No.	Feed Conditions				Reaction Conditions					
	Apparatus	Coal [g]	Solv. [g]	Catalyst Treatment	[g] (Fe[mmol])	Add. [g] (S[mmol])	P(H <sub>2</sub> ) [MPa]	Temp.[K]	Time[min]	
1	50ml A.C.	Wn	2 Tetraline	4 Pulverized Py.	None	0.05 ( 0.4 )	None	5	693	60
	50ml A.C.	Wn	2 Tetraline	4 Synthetic Py.	None	0.05 ( 0.4 )	None	5	693	60
	50ml A.C.	Wn	2 Tetraline	4 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	None	0.03 ( 0.4 )	S 0.03 ( 0.8 )	5	693	60
	50ml A.C.	Wn	2 Tetraline	4 $\alpha$ -FeOOH	None	0.04 ( 0.4 )	S 0.03 ( 0.8 )	5	693	60
2	5l A.C.	Wn	240 H.C.O.	360 Pulverized Py.	None	7.2 (60 )	None	7	723	60
	5l A.C.	Wn	240 H.C.O.	360 Pulverized Py.	Oxidized	7.2 (60 )	None	7	723	60
	5l A.C.	Wn	240 H.C.O.	360 Pulverized Py.	Oxidized	7.2 (60 )	S 3.8 (120 )	7	723	60
3	50ml A.C.	Wn	2 1-MN	4 Raw Py.	None	0.05 ( 0.4 )	None	5	693	60
	50ml A.C.	Wn	2 1-MN	4 Raw Py.	Reduced	0.05 ( 0.4 )	None	5	693	60
	50ml A.C.	Wn	2 1-MN	4 Raw Py.	Sulfided	0.05 ( 0.4 )	None	5	693	60
4	5l A.C.	Wn	240 H.C.O.	360 Pulverized Py.	None	7.2 (60 )	None	7	723	60

※ No.: Series number

A.C.: Autoclave

Wn: Wandoan

Solv.: Solvent, H.C.O.: Hydrogenated coal derived oil, 1-MN: 1-methyl naphthalene

Py.: Pyrite

Add.: Additive

P(H<sub>2</sub>): Hydrogen charged pressure



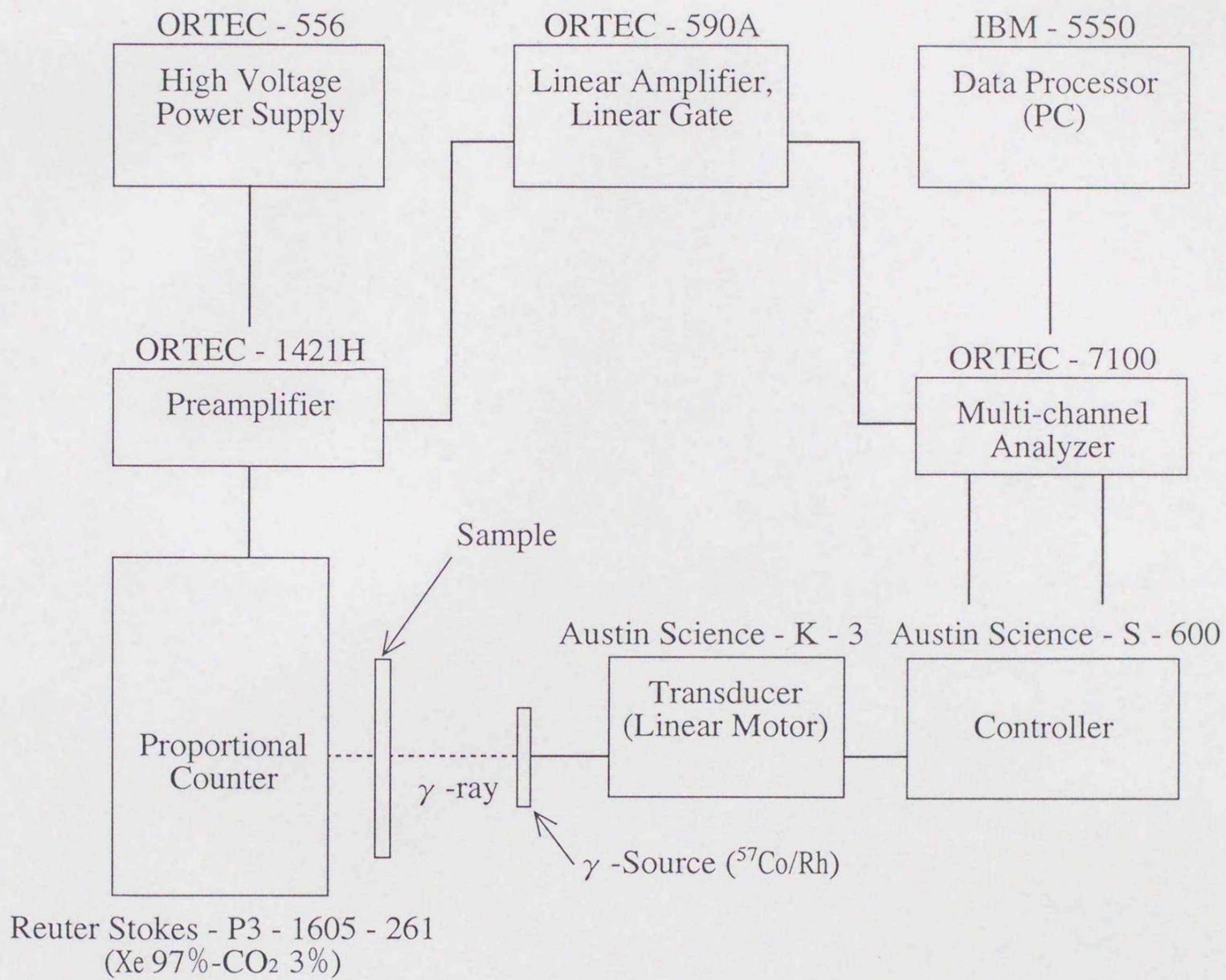


Fig. 2.2.3-1 Flowdiagram of Mössbauer Spectrometer

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 触媒反応機構

実験シリーズ1の結果を図2.3.1-1~2および表2.3.1-1に示す。これらより、鉄系化合物を添加すると無触媒の場合に比べて石炭の転化率が1~2wt%、液収率が3~4wt%上昇することがわかる。このとき気相水素移行量は7~17wt%上昇し、溶剤からの水素移行量は3~4wt%低下する。石炭の転化率と液収率には鉄系化合物の化学的性状の相違による大きな差は認められないが、気相水素移行量は平均粒径( $D_{50}$ )が大きい天然パイライトおよび合成硫化鉄を用いた場合に相対的に少なく、概ね細粒化の順(天然パイライト>合成硫化鉄>合成酸化鉄>合成水酸化鉄)に多くなる。

いずれの鉄系化合物を用いても無触媒の場合に比べて石炭の転化率および液収率が上昇し気相水素の寄与が大きくなることから、鉄系化合物は反応条件下で石炭の熱分解フラグメントに速やかに気相水素を移行して、これを低分子化、安定化するものと考えられる。気相水素の移行経路についてはスラリー中の溶存水素が触媒を介して熱分解フラグメントに移行する経路と、溶存水素が触媒を介して一旦溶剤に移行し(溶剤水素化反応)、つづいて溶剤から熱分解フラグメントに移行する経路が推定される<sup>2.3.1-1)</sup>。本実験では溶剤からの水素移行量として算出されるナフタレンの生成量が無触媒の場合に比べて減少することから、鉄系化合物は反応条件下で後者の経路を促進し、溶剤の水素供与性能を維持している可能性が高いと考えられる。これにより、石炭の熱分解フラグメントや溶剤の過度な分解(ガス生成量の増大)および縮重合(残渣量の増大)を抑制し、液収率を上昇させるものと推察される。鉄系化合物の化学的性状の相違による気相水素移行量の差が液収率に反映されなかったのは、これらが熱分解フラグメントの安定化以外に液化生成物の水素化等に使用されるためと考えられる。また、鉄系化合物の活性が物理的性状(平均粒径)に応じて高まることから、反応条件下でこれらが同一の活性形態に変化することが示唆される。

つぎに、実験シリーズ2の結果を図2.3.1-3~7および表2.3.1-2~4に示す。図2.3.1-3~4および表2.3.1-2より、天然パイライトを粉碎後大気酸化すると大気放置期間の延長に伴って液収率が低下することがわかる。しかしながら、大気酸化試料とともに硫黄を添加すると粉碎直後に使用した場合に匹敵する液収率が得られる。このとき気相水素移行量には一定の変化が認められない。

図2.3.1-5~7および表2.3.1-3は各液化生成物の平均化学構造指数を示したものである。これらより、大気酸化した天然パイライトを用いると各液化生成物中の水素と炭素の原子数比(H/C)が低下するとともに、溶剤留分中のナフテン環の割合( $R_n/R$ )が低下して芳香族炭素分率( $f_a$ )が上昇することがわかる。また、大気酸化試料とともに硫黄を添加してもこれらの傾向には大きな変化が認められない。さらに、表2.3.1-4のXPS分析結果より、大気酸化した天然パイライトは粒子表面の鉄の約70%が酸化し、メスバウアー分析結果より粒子全体では鉄の約20%が酸化して硫酸鉄( $FeSO_4$ )になるものと推定されるが、反応後は粉碎直後の試料を用いた場合と同様にほぼ粒子全体がピロータイト( $Fe_{1-x}S$ )になることが判明した。

これらのことから、鉄系化合物の石炭液化反応における活性形態はピロータイトと推定される。しかしながら、反応条件下でピロータイトに変化する過程は鉄系化合物の化学的性状によって異なるため、液化生成物の収率や性状に差が生じるものと推察される。たとえば、大気酸化した天然パイライトの粒子表面の硫酸鉄はピロータイトになりにくい(表2.3.1-2)、反応条件下でピロータイトの生成が遅れて石炭の熱分解フラグメントに対する水素供与性能は低くなるが、硫酸鉄が持つこれらの二次分解反応促進性能が発揮されるものと考えられる(表2.3.1-3)。また、粉碎直後の天然パイライトを用いると高いH/C比の液化生成物と水素供与性能の高い溶剤を得ることができるため、工業用触媒として有利である。

硫黄の添加効果については、気相水素を石炭の熱分解フラグメントに移行させる鉄系化合物の触媒効果とは異なるものと考えられる。大気酸

化した天然パイライトとともに用いた場合に効果が大きいことから、硫黄は反応条件下で硫化水素になって還元雰囲気を維持し、ピロータイトの生成や硫酸鉄による熱分解フラグメントの二次分解反応を促進するなど、助触媒として作用する可能性がある。

### 2. 3. 2 活性発現機構

実験シリーズ3の結果を図2. 3. 2-1~4および表2. 3. 2-1に示す。図2. 3. 2-1のFT-IR分析結果より、未処理の天然パイライトからSO<sub>2</sub>の対称振動に起因するブロードな吸収ピークが観測され、粒子表面が酸化して一部が硫酸鉄になっていることがわかる。一方、還元触媒および硫化触媒ではこの吸収が未処理の天然パイライトに比べて弱くなることから、粒子表面の硫酸鉄がある程度除去されたものと考えられる。また、図2. 3. 2-2のXRD分析結果を見ると、還元触媒は粒子全体がピロータイトになっているが、硫化触媒は未処理の天然パイライトと大きくは変わらない。

図2. 3. 2-3~4および表2. 3. 2-1の実験結果を比較すると、未処理の天然パイライトを用いた場合は石炭の転化率が約60wt%、液収率が約36wt%となり、実験シリーズ1および2の天然パイライトを用いた場合に比べて大きく低下することがわかる。これは、実験シリーズ3で用いた未粉碎の天然パイライトが実験シリーズ1および2の粉碎試料に比べて反応条件下における分散性が低く活性を発揮できなかったことと、1-MNが実験シリーズ1および2の溶剤のように水素供与性能を持たないことによると考えられる。また、いずれの処理を行った試料を用いても石炭の転化率が約58wt%、液収率が32~33wt%となり、未処理の天然パイライトを下回る。気相水素移行量は還元触媒を用いた場合にわずかに上昇するが、硫化触媒については未処理の天然パイライトと同等である。

これらのことから、未粉碎の天然パイライトに化学的処理を加えても活性は向上しないものと考えられる。還元触媒については粒子全体が鉄系化合物の活性形態と推定されるピロータイトになっているにもかかわらず

らず未処理の天然パイライトより劣るのは、反応条件下で粒子表面のピロタイトが石炭中の酸素等によって酸化し、失活するためと考えられる。すなわち、天然パイライトに含有される硫黄が反応条件下で容易に脱離し<sup>2.3.2-1)</sup>、硫化水素を生成して還元雰囲気を保つため、ピロタイトの酸化を抑制して活性を維持するものと考えられる。一方、触媒前駆体としてピロタイトを用いると反応条件下で還元雰囲気が形成されないため、酸化、失活する可能性がある。硫化触媒については天然パイライトを粉碎した場合と同様に未酸化の粒子表面が形成されるが、反応条件下における分散性が低いため活性を発揮しないものと推察される。さらに、これらの活性が未処理の天然パイライトより劣る要因の一つとして、還元や硫化処理によって試料の比表面積、細孔容積等の物理的性状が変化する可能性がある。

つぎに、実験シリーズ4の結果を図2.3.2-5~7および表2.3.2-2~3に示す。図2.3.2-5より、天然パイライトの粉碎条件を苛酷化して細粒化すると平均粒径に反比例して比表面積が増加することがわかる。このときの比表面積測定結果から真球相当径を算出すると、平均粒径と真球相当径の比がほぼ一定になる。これより、天然パイライトは細孔が少なく比表面積に占める外表面の割合が大きいものと推察される。また、表2.3.2-2のXPS分析結果より、天然パイライトを粉碎すると粒子表面に0価の硫黄と低原子価と推定される同定不能の鉄化合物が生成し、メスバウアー分析結果より粒子全体ではパイライト結晶の半値幅( $\Gamma$ )が減少する傾向が認められる。半値幅が鉄原子の周囲に配列された硫黄原子の乱れを表す指標であることから、この結果は粉碎によって粒子内の残留応力が緩和し結晶性が改善するとともに、キンク等の活性点の数が増加することを示唆している。

図2.3.2-6~7および表2.3.2-3の実験結果より、天然パイライトの細粒化に伴って気相水素移行量および液収率が上昇し、ガスおよび残渣収率が低下することがわかる。天然パイライトを粉碎すると触媒活性が向上することはすでに報告されているが<sup>2.3.2-2)</sup>、さらに

本実験結果から気相水素移行量および各液化生成物収率は平均粒径にほぼ比例して変化することが判明した。

これらのことから、天然パイライトを粉砕すると粒子表面の活性点の数が増加し、主にこの粒子表面で接触反応が生起するため、平均粒径の低下（＝比表面積の増大）とともに活性が高まるものと考えられる。

鉄系化合物を触媒に用いた石炭液化実験については多数の報告例があるが、反応前後の触媒の物理的性状を測定した結果を表2.3.3-4に示す<sup>2.3.2-3~6</sup>。これより、平均粒径が4~600nm、比表面積が2~300m<sup>2</sup>/gの各種鉄系化合物を触媒（前駆体）に用いると、反応後はいずれも平均粒径が70~360nm、比表面積が3~17m<sup>2</sup>/gのピロータイトになることがわかる。このうち硫化鉄を用いた場合に平均粒径および比表面積の変化が最も小さくなる。これらの結果は反応条件と分析条件が異なるため単純に比較することができないが、鉄系化合物は反応条件下で還元や硫化等の化学的変化のみではなく、粒子凝集等の物理的変化が生起してピロータイトになることが示唆される。反応条件下でこれらの物理的性状が変化する機構は複雑で解析が困難だが、硫黄の脱離のみが生起すると考えられる硫化鉄の変化が相対的に小さいことから、化学的性状の変化に伴って物理的性状が変化する可能性がある。また、硫化鉄を用いた場合はいずれも反応後に平均粒径が110~230nm（0.1~0.2μm）、比表面積が5~11m<sup>2</sup>/gのピロータイトになることから、これ以下の粒度の前駆体を調製する必要はないものと考えられる。

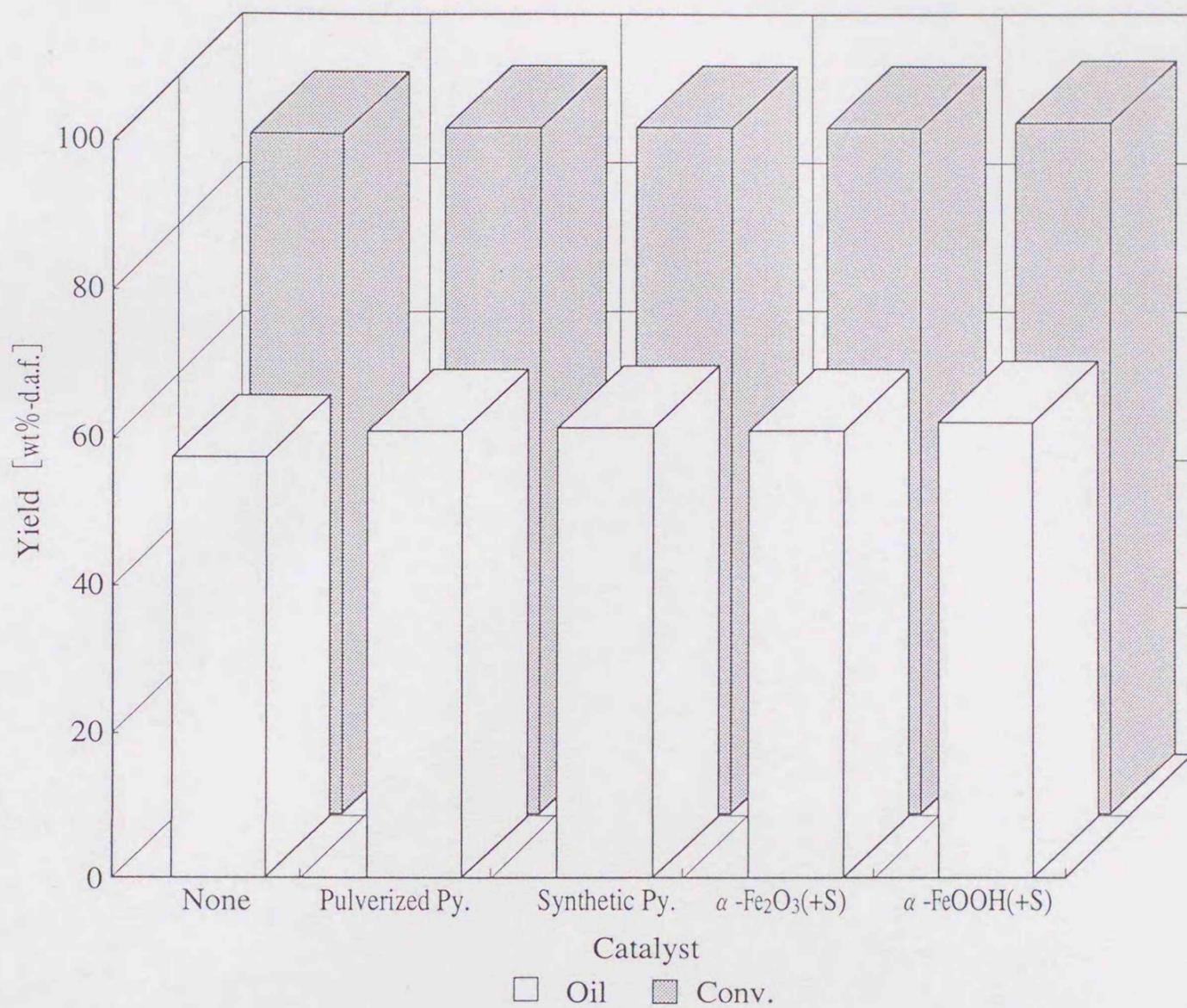


Fig. 2.3.1-1 Influence of Iron compounds on Product Yields

Table 2.3.1-1 Catalytic Activity of Iron compounds

Catalyst	D <sub>50</sub> [ $\mu$ m]	Conv. [wt%-d.a.f.coal basis]	H <sub>2</sub> Trans. [mmol]			
			Oil	from Gas	from Solv.	Total
None	—	91.9	58.4	3.6	16.3	19.9
Pulverized Pyrite	0.86	92.4	61.4	10.6	12.6	23.2
Synthetic Pyrite	0.71	92.4	61.9	12.1	12.6	24.7
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+S)	0.50	92.5	61.0	15.7	13.0	28.7
$\alpha$ -FeOOH(+S)	0.47	93.5	62.4	20.2	13.4	33.6

※ Wandoan coal : 2.0g, Tetraline : 4.0g, Amount of Fe : 0.4mmol  
 Apparatus : 50 ml batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 5MPa, 693K, 60min  
 +S : 0.8mmol of Sulfur added

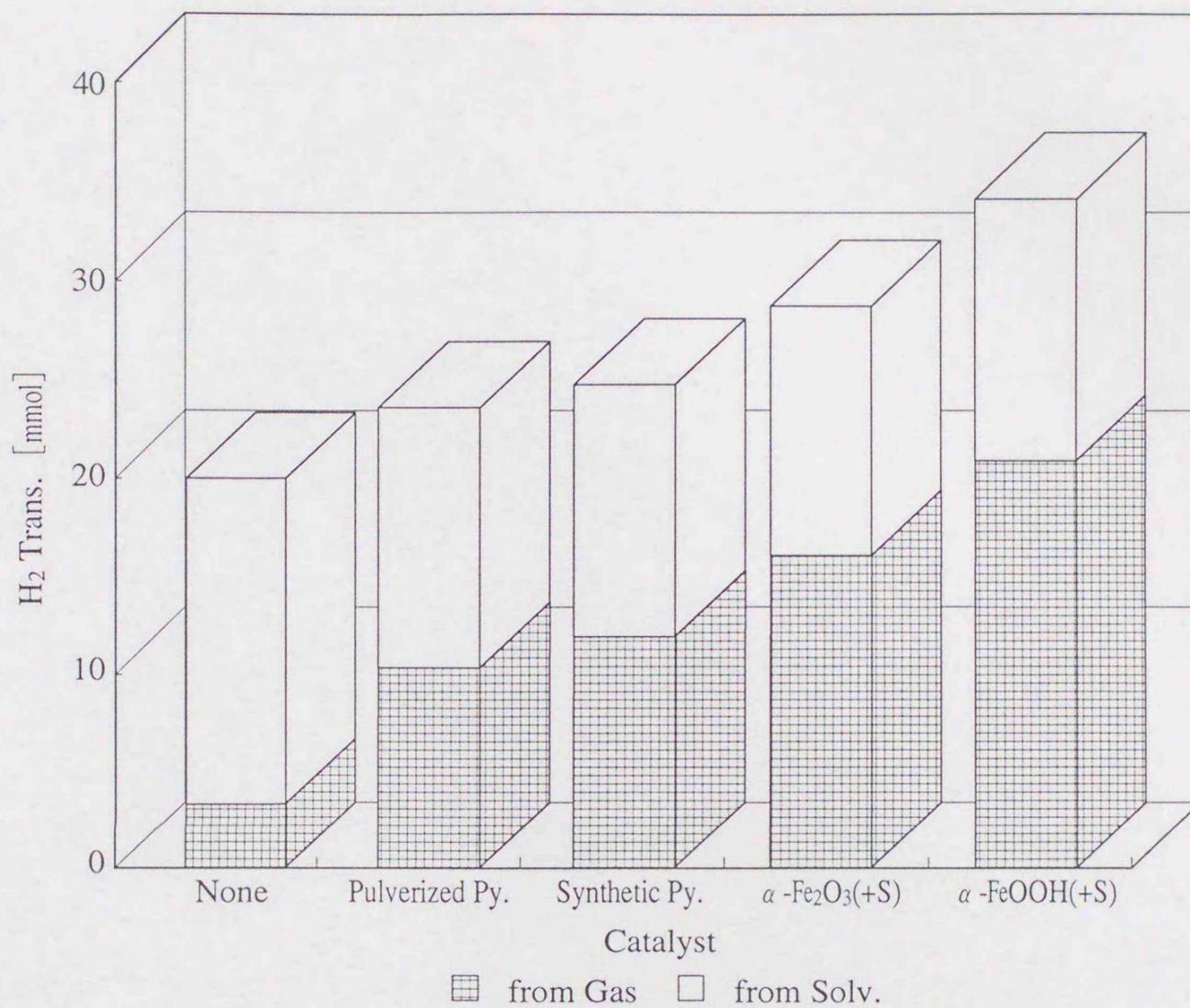
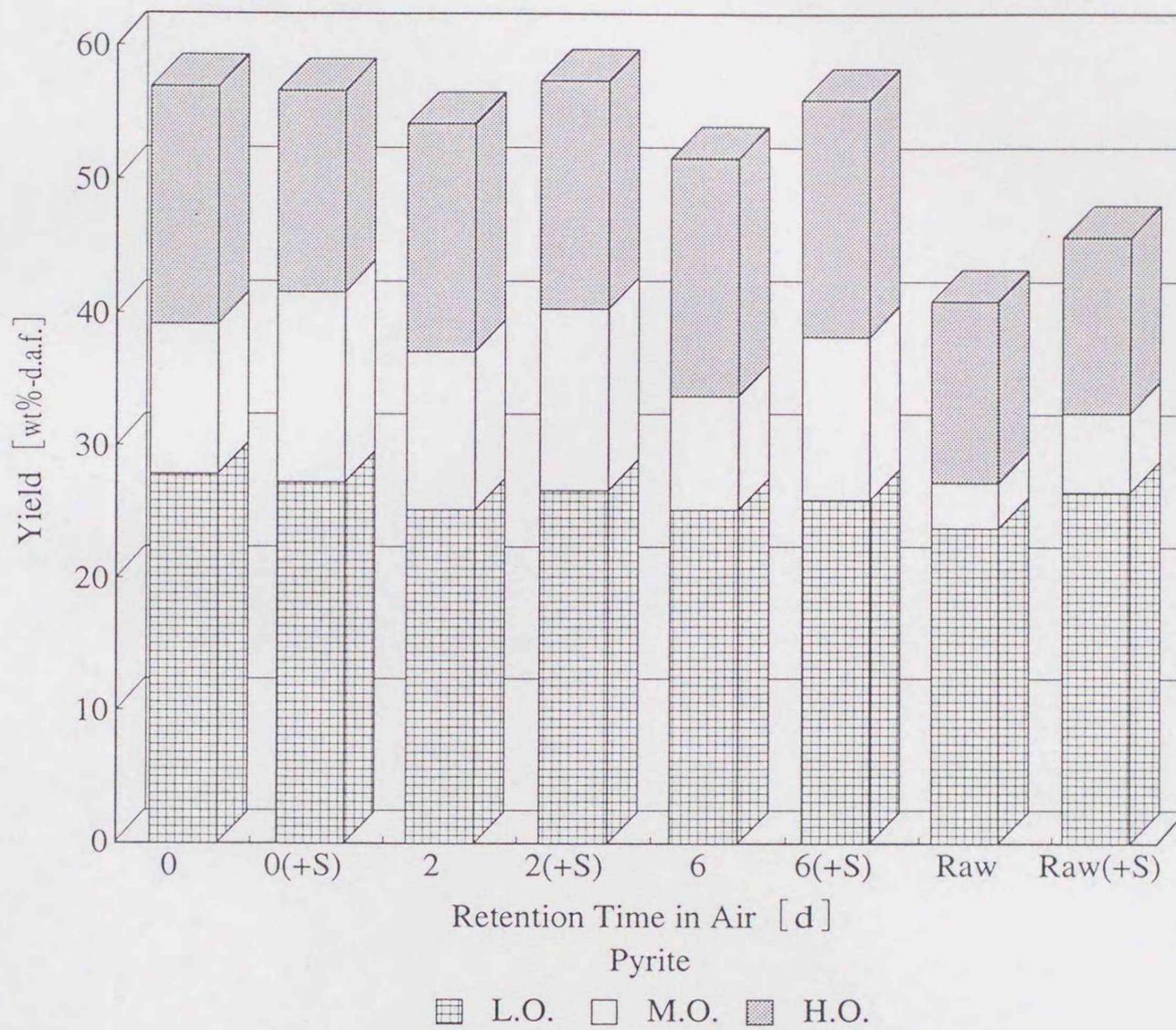


Fig. 2.3.1-2 Influence of Ironcompounds on Hydrogen Transfer

Table 2.3.1-1 Catalytic Activity of Ironcompounds

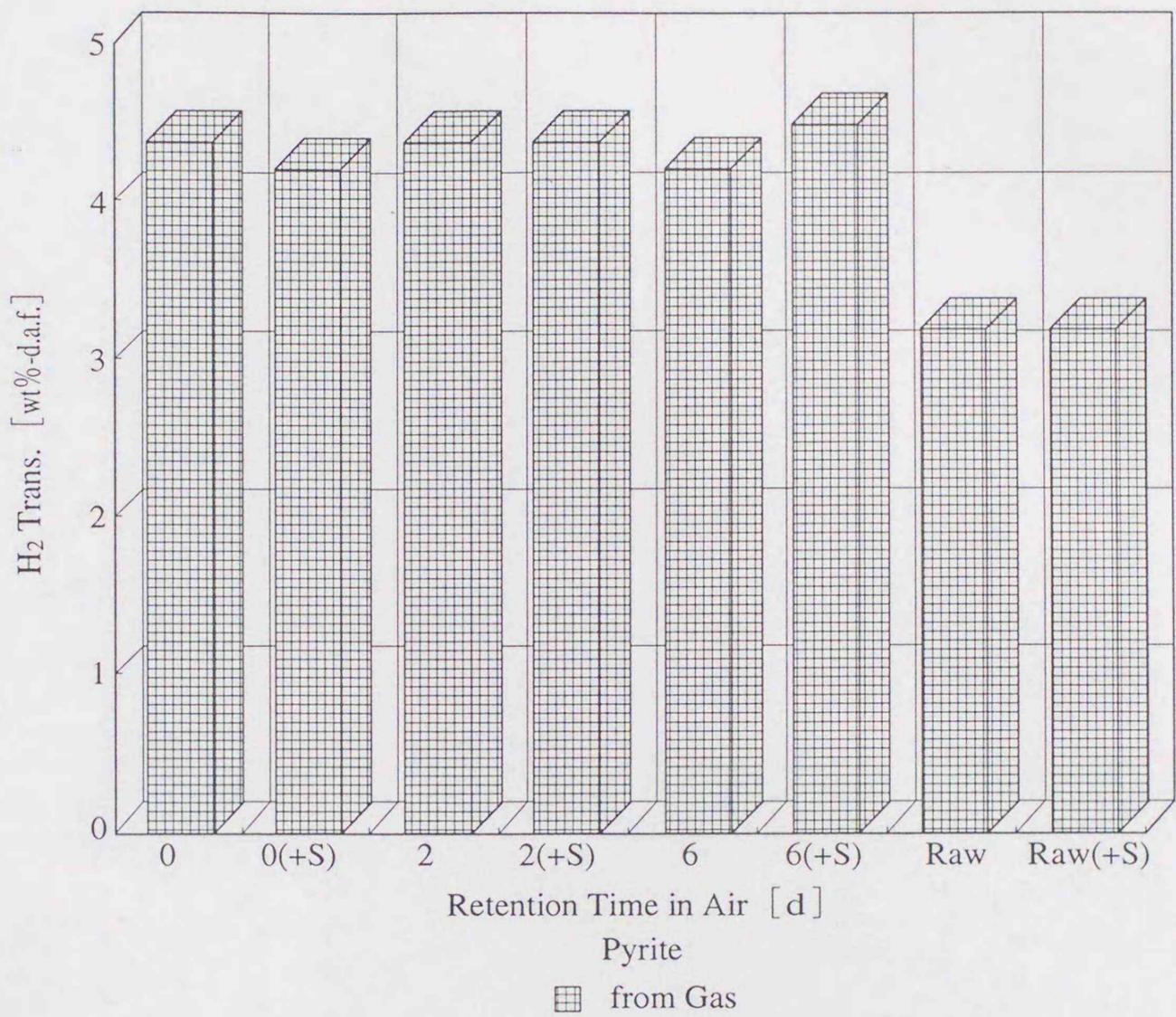
Catalyst	D <sub>50</sub> [μm]	Conv. Oil		H <sub>2</sub> Trans. [mmol]		
		[wt%-d.a.f.coal basis]		from Gas	from Solv.	Total
None	—	91.9	58.4	3.6	16.3	19.9
Pulverized Pyrite	0.86	92.4	61.4	10.6	12.6	23.2
Synthetic Pyrite	0.71	92.4	61.9	12.1	12.6	24.7
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+S)	0.50	92.5	61.0	15.7	13.0	28.7
α-FeOOH(+S)	0.47	93.5	62.4	20.2	13.4	33.6

※ Wandoan coal : 2.0g, Tetraline : 4.0g, Amount of Fe : 0.4mmol  
 Apparatus : 50ml batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 5MPa, 693K, 60min  
 +S : 0.8mmol of Sulfur added



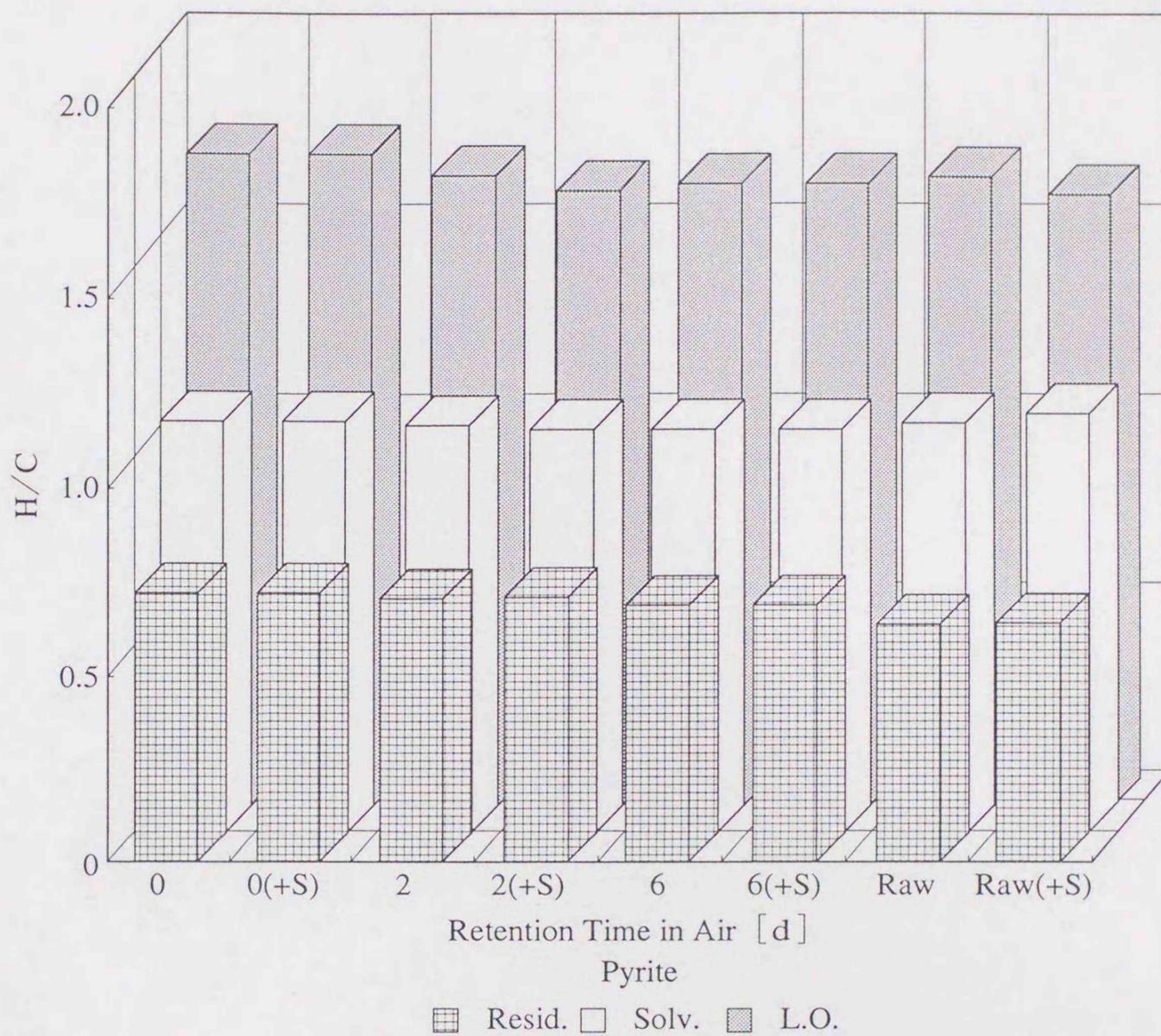
※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g  
 Pulverized pyrite( $D_{50}=0.86\mu\text{m}$ ) : 7.2g  
 Apparatus : 5ℓ batch-autoclave,  $P(\text{H}_2)$  : 7MPa, 723K, 60min  
 +S : Sulfur added, Raw : Raw pyrite  
 L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

Fig. 2.3.1-3 Influence of Oxidized Pyrite on Product Yields



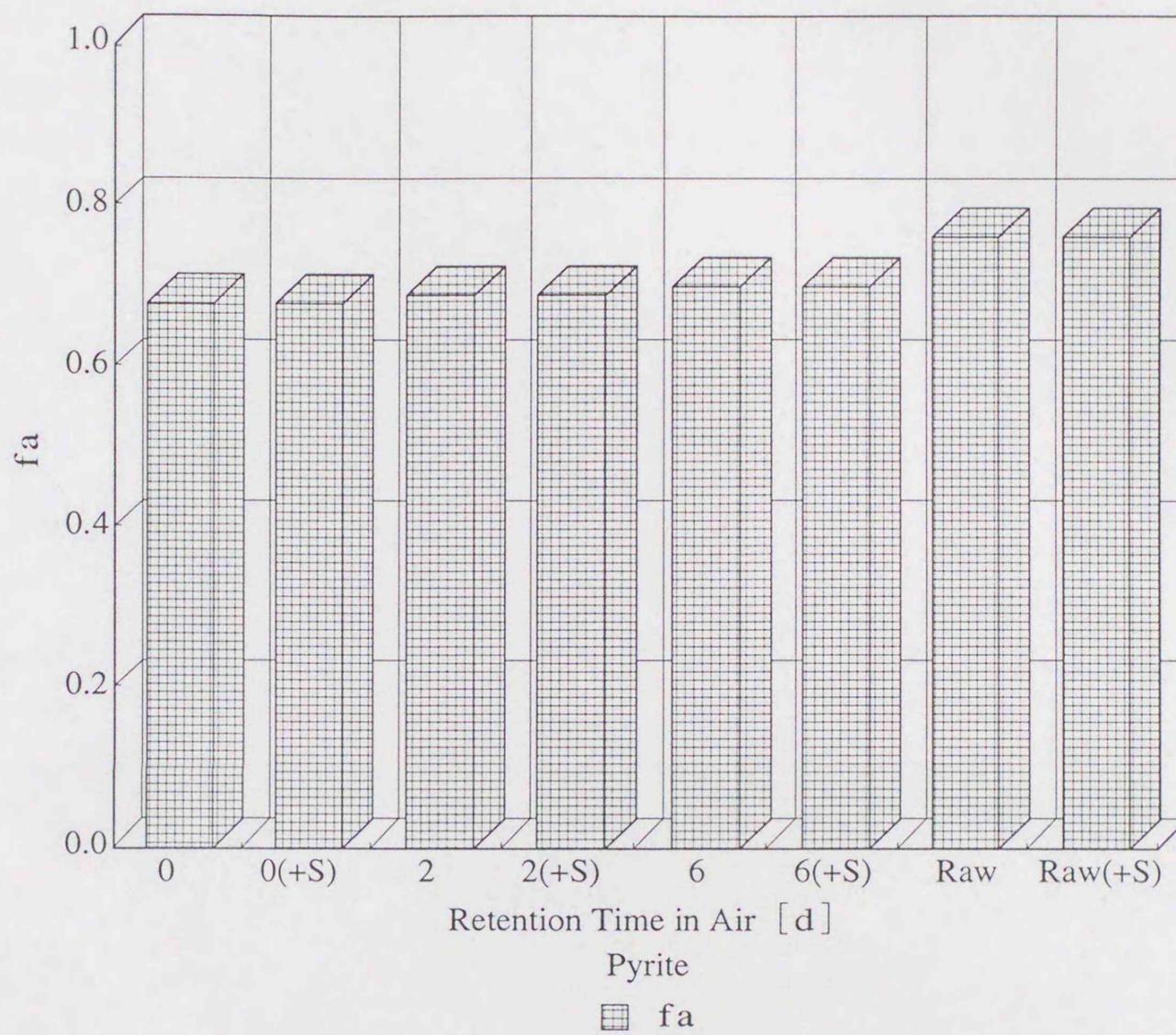
※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g  
 Pulverized pyrite( $D_{50}=0.86\mu\text{m}$ ) : 7.2g  
 Apparatus : 5l batch-autoclave,  $P(\text{H}_2)$  : 7MPa, 723K, 60min  
 +S : Sulfur added, Raw : Raw pyrite

Fig. 2.3.1-4 Influence of Oxidized Pyrite on Hydrogen Transfer



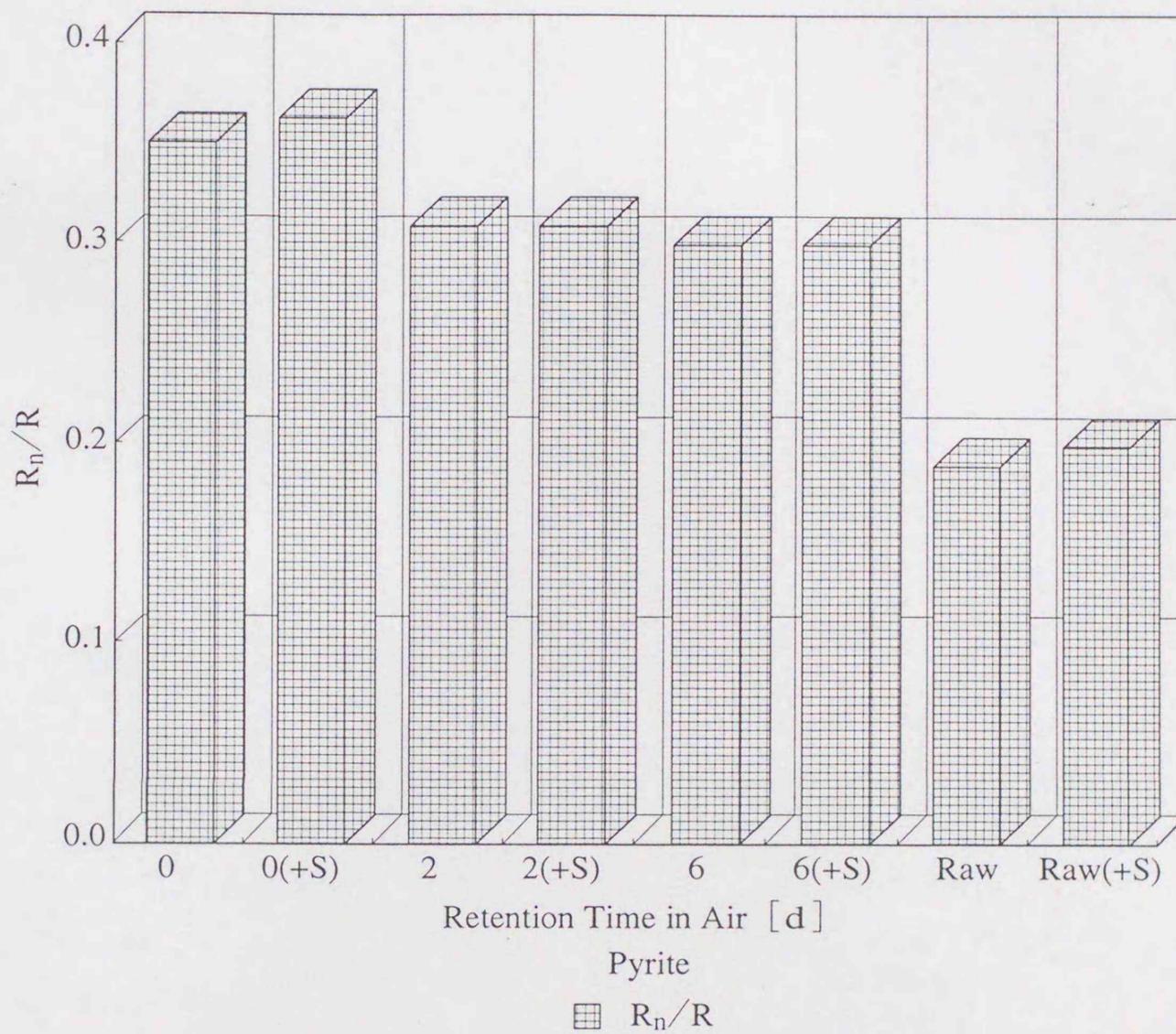
※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g  
 Pulverized pyrite( $D_{50}=0.86\mu\text{m}$ ) : 7.2g  
 Apparatus : 5l batch-autoclave,  $P(\text{H}_2)$  : 7MPa, 723K, 60min  
 +S : Sulfur added, Raw : Raw pyrite  
 L.O. : I.B.P. ~ 493K, Solv. : 493 ~ 811K

Fig. 2.3.1-5 H/C Atomic Ratio of Liquefaction Products



※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g  
 Pulverized pyrite( $D_{50}=0.86\mu\text{m}$ ) : 7.2g  
 Apparatus : 5ℓ batch-autoclave,  $P(\text{H}_2)$  : 7MPa, 723K, 60min  
 +S : Sulfur added, Raw : Raw pyrite

Fig. 2.3.1-6 Carbon Aromaticity (fa) of Solvent



※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g  
 Pulverized pyrite(D<sub>50</sub>=0.86 μm) : 7.2g  
 Apparatus : 5l batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 7MPa, 723K, 60min  
 +S : Sulfur added, Raw : Raw pyrite

Fig. 2.3.1-7 Ratio of Naphthenic Rings (R<sub>n</sub>) to Total Rings (R) of Solvent

Table 2.3.1-2 Catalytic Activity of Oxidized Pyrite

R.T. [d]	Add.	$\Delta H_2$	Product Yields [wt%-d.a.f.]												
			Gas			Water	Oil				Resid.				
			Org.	Inorg.	Total		L.O.	M.O.	H.O.	Total	H.S.	T.S.	THFS.	THFI.	Total
0	—	4.4	10.6	4.9	15.5	8.9	28.5	11.3	17.6	57.4	1.0	8.8	5.3	7.5	22.6
0	S	4.2	10.6	5.0	15.6	9.0	27.6	14.4	15.2	57.2	0.8	9.6	5.4	6.6	22.4
2	—	4.4	11.2	5.8	17.0	9.2	25.6	12.0	16.7	54.3	0.9	10.5	6.1	6.4	23.9
2	S	4.4	10.9	5.3	16.2	8.6	26.9	13.5	17.0	57.4	0.9	9.9	5.4	6.0	22.2
6	—	4.2	11.3	5.7	17.0	9.7	25.4	8.6	17.4	51.4	0.9	11.6	6.7	6.9	26.1
6	S	4.5	11.0	5.6	16.6	9.4	26.2	12.4	17.5	56.1	1.0	9.3	5.6	6.5	22.4
Raw	—	3.2	13.2	5.3	18.5	8.9	24.5	3.3	13.5	41.3	1.2	13.3	8.1	11.9	34.5
Raw	S	3.2	13.1	5.0	18.1	8.6	27.1	6.0	12.8	45.9	1.2	13.7	7.6	8.1	30.6

※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g, Pulverized pyrite( $D_{50}=0.86\mu\text{m}$ ) : 7.2g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 7MPa, 723K, 60min

R.T. : Retention time in air, Raw : Raw pyrite

$\Delta H_2$  : H<sub>2</sub> transferred from gas [wt%-d.a.f.]

L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

H.S. : Heptane soluble, T.S. : Heptane insoluble and toluene soluble

THFS. : Toluene insoluble and THF soluble, THFI. : THF insoluble

Table 2.3.1-3 Properties of Liquefaction Products

R.T. [d]	L.O.		Solv.		Resid. H/C
	H/C	H/C	fa	R <sub>n</sub> /R	
0	1.707	1.091	0.686	0.35	0.706
0 (+S)	1.702	1.088	0.689	0.36	0.703
2	1.650	1.079	0.695	0.31	0.693
2 (+S)	1.609	1.069	0.697	0.31	0.697
6	1.626	1.069	0.705	0.30	0.674
6 (+S)	1.623	1.064	0.705	0.30	0.672
Raw	1.643	0.983	0.763	0.19	0.623
Raw (+S)	1.601	0.998	0.763	0.20	0.627

※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g  
 Pulverized pyrite(D<sub>50</sub>=0.86 μm) : 7.2g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 7MPa, 723K, 60min

R.T. : Retention time in air

+S : Sulfur added, Raw : Raw pyrite

L.O. : I.B.P. ~ 493K, Solv. : 493 ~ 811K

R<sub>n</sub> : Number of naphthenic rings in molecule

R : Number of total rings in molecule

Table 2.3.1-4 Properties of Pyrite before and after Usage

R.T. [d]	before Usage				after Usage		
	Mössbauer (Fe [%])		XPS (Fe [%])		Mössbauer (Fe [%])		
	FeS <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	FeS <sub>2</sub>	Oxide	Unknown	Fe <sub>1-x</sub> S	Fe <sup>3+</sup>
0	100	0	33.4	39.4	27.1	96	4
6	80	20	27.9	72.1	0	94	6
Raw	100	0	68.4	31.6	0	—	—

※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g

Pulverized pyrite(D<sub>50</sub>=0.86 μm) : 7.2g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 7MPa, 723K, 60min

R.T. : Retention time in air, Raw : Raw pyrite



Fig. 2.3.2-1 FT-IR Spectra of Chemically-treated Pyrites

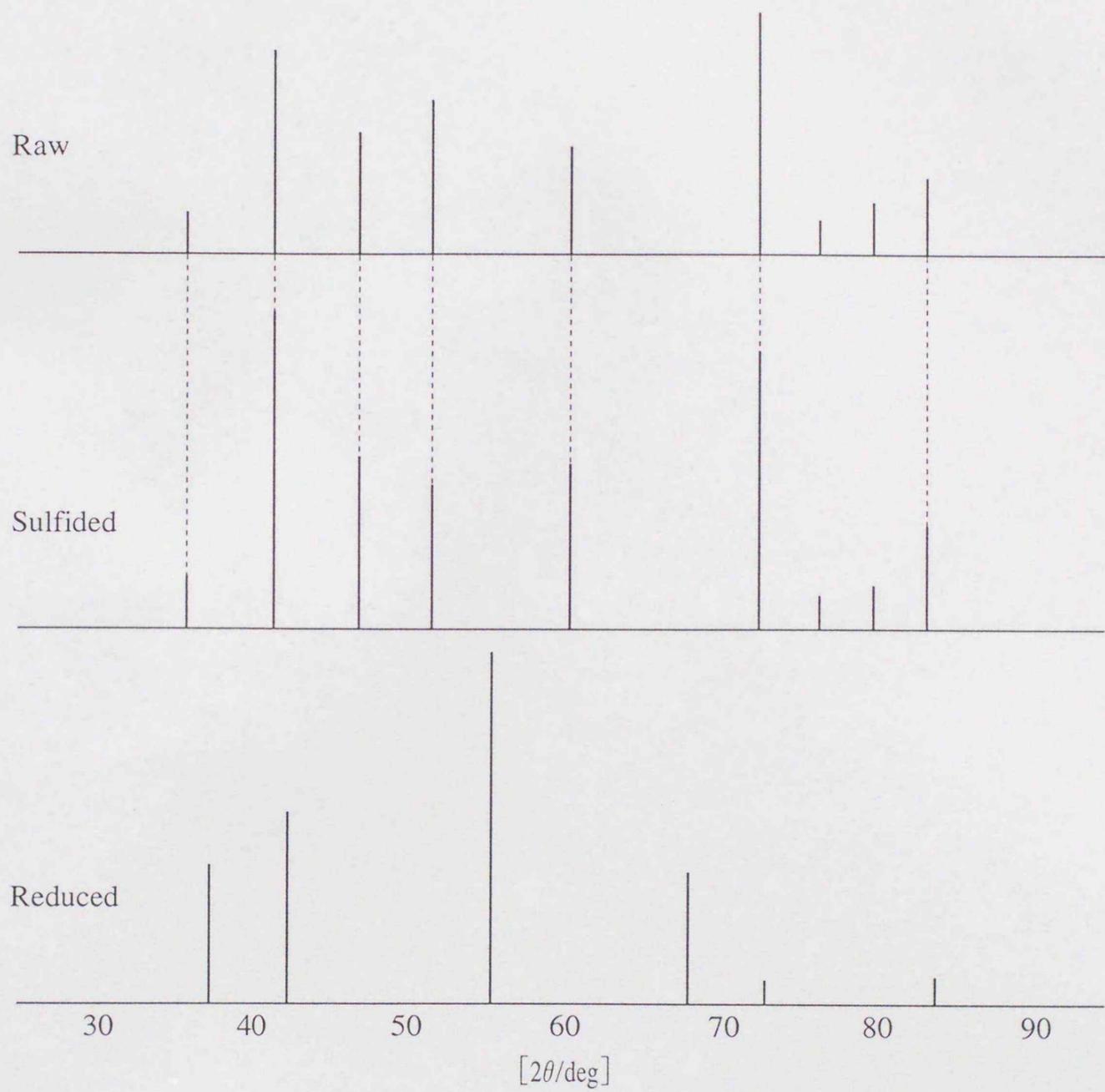


Fig. 2.3.2-2 XRD Patterns of Chemically-treated Pyrites

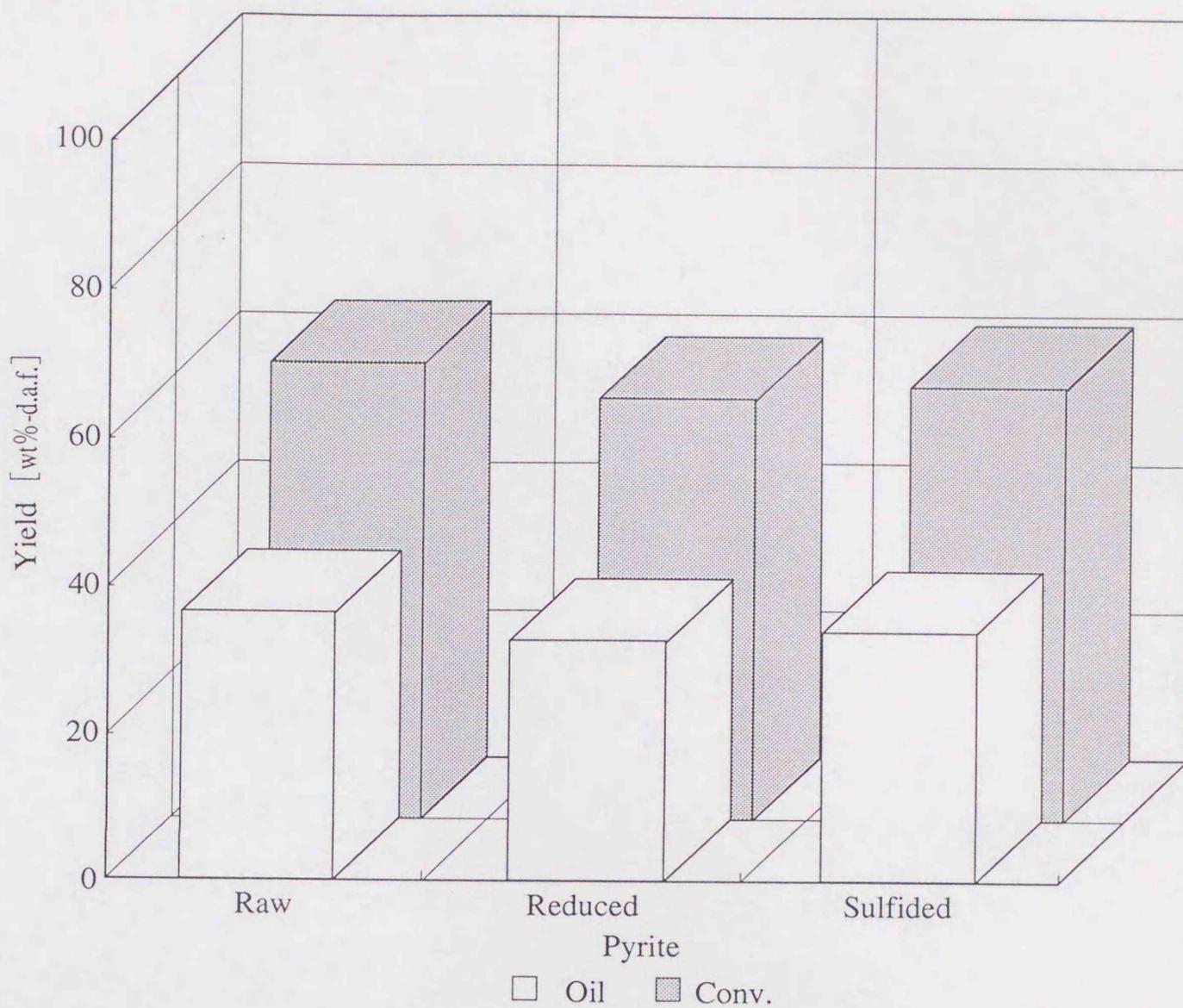


Fig. 2.3.2-3 Influence of Chemically-treated Pyrites on Product Yields

Table 2.3.2-1 Catalytic Activity of Chemically-treated Pyrites

Pyrite	Conv.	Oil	H <sub>2</sub> Trans. [mmol]
	[wt%-d.a.f.coal basis]		from Gas
Raw	60.1	35.5	7.4
Reduced	57.8	31.8	9.2
Sulfided	58.4	33.0	7.7

※ Wandoan coal : 2.0g, 1-MN : 4.0g, Amount of Fe : 0.4mmol

Apparatus : 50 ml batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 5MPa, 693K, 60min

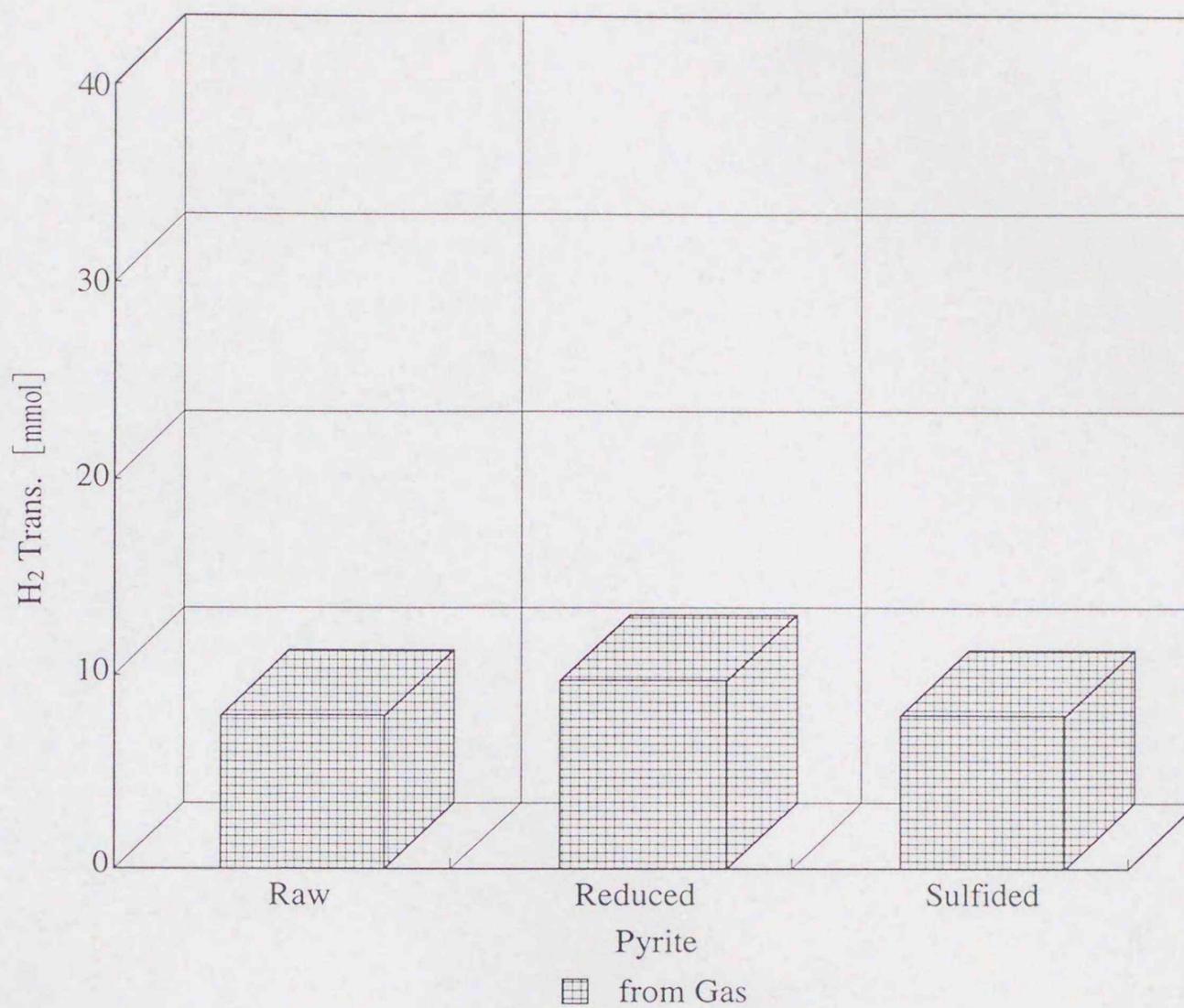


Fig. 2.3.2-4 Influence of Chemically-treated Pyrites on Hydrogen Transfer

Table 2.3.2-1 Catalytic Activity of Chemically-treated Pyrites

Pyrite	Conv.	Oil	H <sub>2</sub> Trans. [mmol]
	[wt%-d.a.f.coal basis]		from Gas
Raw	60.1	35.5	7.4
Reduced	57.8	31.8	9.2
Sulfided	58.4	33.0	7.7

※ Wandoan coal : 2.0g, 1-MN : 4.0g, Amount of Fe : 0.4mmol

Apparatus : 50 ml batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 5MPa, 693K, 60min

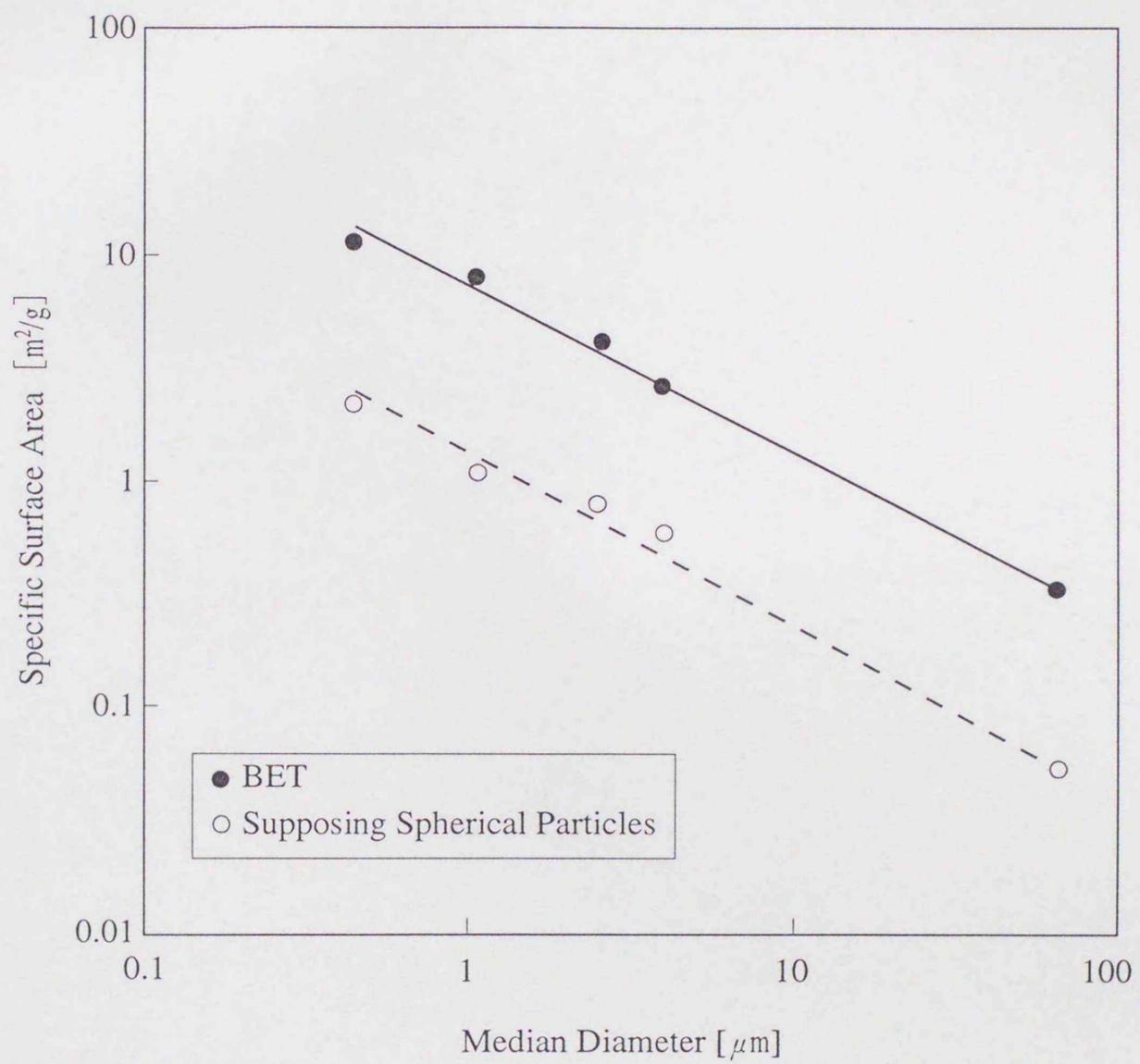


Fig. 2.3.2-5 Specific Surface Area of Pulverized Pyrite

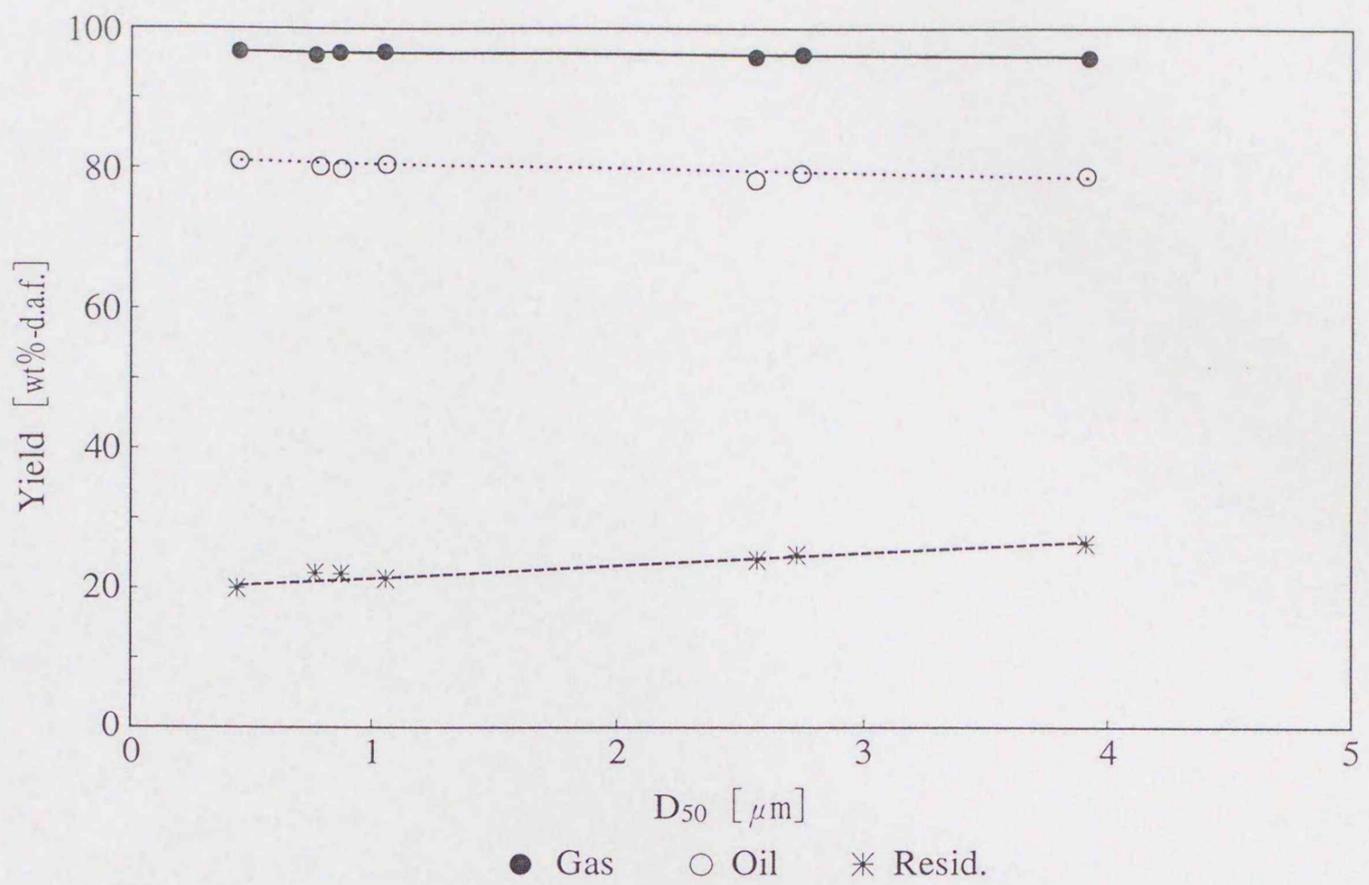


Fig. 2.3.2-6 Effect of Median Diameter of Pulverized Pyrite on Product Yields

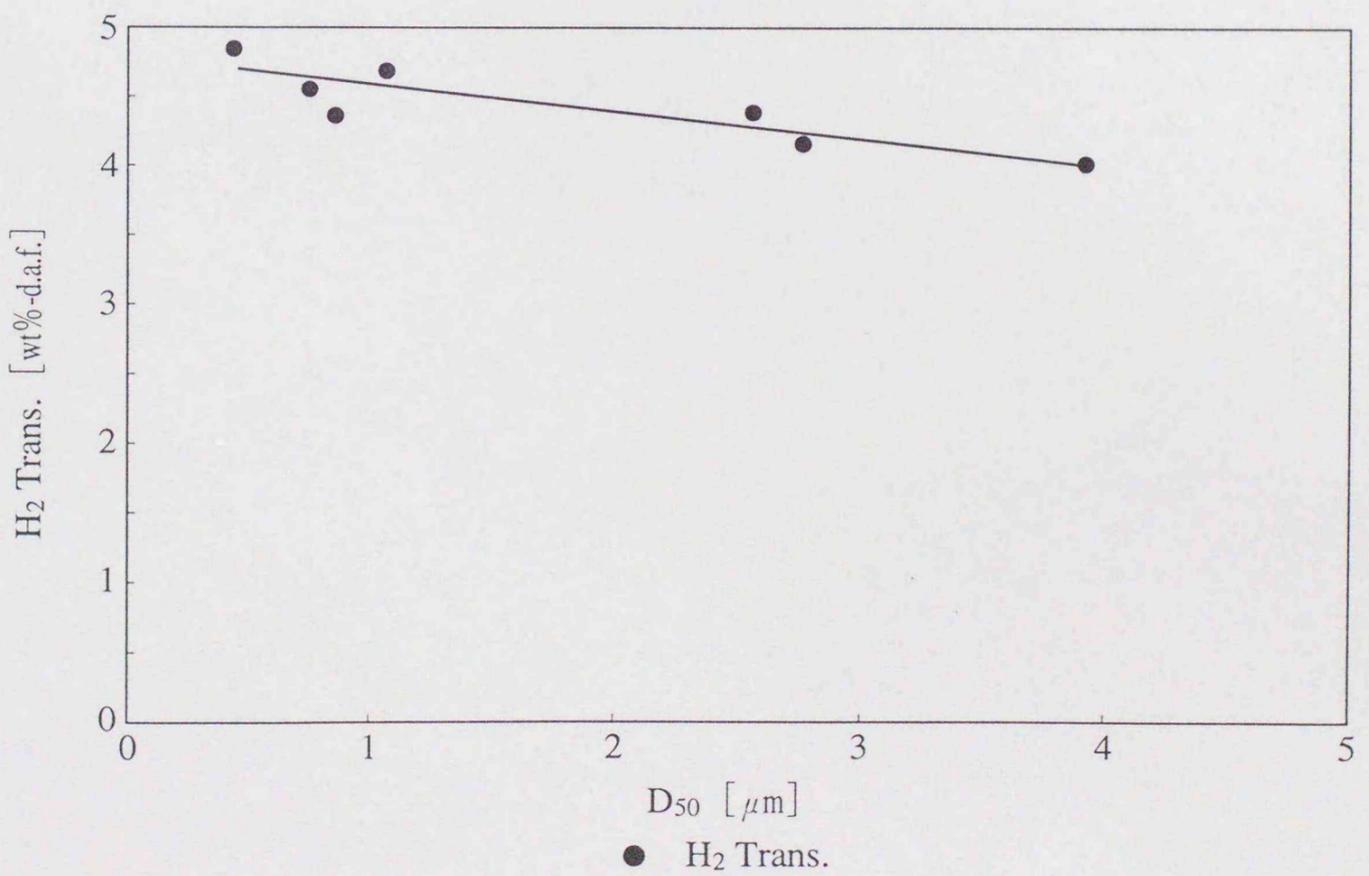


Fig. 2.3.2-7 Effect of Median Diameter of Pulverized Pyrite on Hydrogen Transfer

Table 2.3.2-2 Properties of Raw and Pulverized Pyrite

Pyrite	XPS (Fe%)		XPS (S%)		Mössbauer	
	FeS <sub>2</sub>	Oxide	FeS <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	FeS <sub>2</sub> [%]	Γ [mm/s]
Raw	68.4	31.6	89.0	9.0	100	0.33
Pulverized	33.4	39.1	46.2	17.1	100	0.31

※ Pulverized : D<sub>50</sub>=0.86μm

Table 2.3.2-3 Catalytic Activity of Pulverized Pyrite

D <sub>50</sub> [μm]	ΔH <sub>2</sub>	Product Yields [wt%-d.a.f.]												
		Gas			Water	Oil					Resid.			
		Org.	Inorg.	Total		L.O.	M.O.	H.O.	Total	H.S.	T.S.	THFS.	THFI.	Total
Raw	3.2	13.2	5.3	18.5	8.9	24.5	3.3	13.5	41.3	1.2	13.3	8.1	11.9	34.5
3.88	4.0	11.7	5.1	16.8	8.6	30.5	6.3	14.9	51.7	0.8	9.5	7.2	9.4	26.9
2.72	4.2	11.5	5.2	16.7	8.6	25.5	11.9	16.8	54.2	1.1	12.1	5.6	5.9	24.7
2.53	4.4	11.3	5.3	16.6	9.3	24.3	14.9	14.7	53.9	0.9	10.2	6.2	7.3	24.6
1.05	4.7	10.6	4.9	15.5	8.5	31.3	12.4	14.7	58.4	0.7	8.1	5.8	7.7	22.3
0.86	4.4	10.6	4.9	15.5	8.9	28.5	11.3	17.6	57.4	1.0	8.8	5.3	7.5	22.6
0.77	4.6	10.8	4.7	15.5	8.7	30.4	11.6	16.0	58.0	0.8	7.2	5.8	8.6	22.4
0.45	4.9	10.9	5.0	15.9	8.1	22.9	16.8	20.5	60.2	0.9	9.0	4.9	5.9	20.7

※ Wandoan coal : 240g, Hydrogenated coal derived oil : 360g, Pyrite : 7.2g

Apparatus : 50 ml batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 7MPa, 723K, 60min

ΔH<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> transferred from gas [wt%-d.a.f.]

L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

H.S. : Heptane soluble, T.S. : Heptane insoluble and toluene soluble

THFS. : Toluene insoluble and THF soluble, THFI. : THF insoluble

Raw : Raw pyrite (D<sub>50</sub>=61.6μm)

Table 2.3.2-4 Properties of Catalysts before and after Usage

No.	Catalyst	Reaction Conditions				Before Usage		After Usage			
		Additive	Solv.	Temp. [K]	Press. [MPa]	Time [min]	Particle Size [nm]	Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Particle Size [nm]	Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Crystal
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DMDS	None	658	Atmos.	15	4	300	100~200	5~11	Pyrrhotite
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Tetraline	723	15	60	65	18	290	4	Pyrrhotite
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Tetraline	723	15	60	30	44	360	3	Pyrrhotite
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Tetraline	673	17.2	30	200	6	130	9	Pyrrhotite
5	FeOOH	S	Tetraline	673	17.2	30	9	138	70	17	Pyrrhotite
6	Fe-S comd.	—	SRC-II	698	5.2	30	15	80	120	10.4	Pyrrhotite
7	Fe-S comd.	—	SRC-II	698	5.2	a few	15	80	110	10.8	Pyrrhotite
8	FeS <sub>2</sub>	—	SRC-II	698	5.2	30	600	2	210	5.7	Pyrrhotite
9	FeS <sub>2</sub>	—	SRC-II	698	5.2	a few	600	2	230	5.2	Pyrrhotite

※ No.1 : Srinivasan,R., et al., Am.Chem.Soc. Div.Fuel Chem., 37(3), 1265 (1992)  
 No.2~3 : Djega-Mariadassou,G., et al., Fuel Processing Technology, 12, 143 (1986)  
 No.4~5 : Cugini,A.V., et al., Am.Chem.Soc. Div.Fuel Chem., 38(1), 99 (1993)  
 No.6~9 : Stohl,F.V., Fuel, 62, 122 (1983)

## 2. 4 結 言

各種鉄系化合物を触媒に用いた石炭液化実験を実施し、触媒反応機構および活性発現機構に関する基礎的な検討を行った結果、以下の点が明らかになった。

- (1) 鉄系化合物は反応条件下で石炭の熱分解フラグメントに気相水素を速やかに移行し、これを低分子化、安定化するものと推察される。さらに、鉄系化合物は反応条件下で溶剤に気相水素を移行し、溶剤の水素供与性能の維持に寄与する可能性がある。
- (2) 鉄系化合物の活性形態はピロータイトと推定される。ピロータイトとなる化学量論比以上の硫黄の共存条件では、鉄系化合物は反応条件下でピロータイトに変化する。ただし、前駆体の化学的性状によってピロータイトの生成過程が異なるため、活性に差が生じるものと考えられる。このうち天然パイライトは反応条件下で硫黄の脱離のみが生起して速やかにピロータイトを生成するため、高いH/C比の液化生成物と水素供与性能の高い溶剤を得ることができる。
- (3) ピロータイトは反応条件下で石炭中の酸素等によって酸化、失活する可能性がある。このため、天然パイライトに還元や硫化等の化学的処理を加えて前駆体としてピロータイトを調製しても活性は向上しない。一方、ピロータイトとなる化学量論比を上回る硫黄の共存条件では、反応条件下で生成する硫化水素が還元雰囲気を形成し、ピロータイトの酸化を抑制することができる。この点で、天然パイライトはピロータイトとなる化学量論比を上回る硫黄を含有しており、反応条件下で活性が維持されるため有利である。
- (4) 鉄系化合物は反応条件下で粒子凝集し、いずれも平均粒径が0.1~0.4 $\mu\text{m}$ 、比表面積が3~17 $\text{m}^2/\text{g}$ のピロータイトになる。これらの物理的性状の変化は還元や硫化等の化学的性状の変化に伴って生起する可能性がある。この点で、天然パイライトは反応条件下で硫黄の脱離のみが生起し物理的性状の変化も小さいため、前駆体の細粒化（比表面積の増大）に比例して活性が高まる。また、これ以下の粒

度の前駆体を調製しても反応条件下で凝集して粗粒化するため、活性は向上しないものと推察される。

以上より、天然パイライトを不活性雰囲気下で平均粒径がサブミクロンとなるまで粉碎することにより、鉄含有量基準で従来の鉄系化合物に匹敵する活性を持つ工業用の触媒前駆体が調製できる見通しを得た。

## 第3章 石炭液化溶剤の特性解析と制御

### 3.1 緒言

直接液化法では石炭や固体触媒の輸送および分散剤として、また熱分解フラグメントを溶解、水素化して低分子化、安定化するため、液化油の一部を溶剤として循環使用する。NEDOLプロセスも直接液化プロセスの一つであり、液化油のうち製品として系外に抽出される軽質油留分を除いた中質油留分と重質油留分を改質（溶剤水素化）工程で水素化した後、循環溶剤として再使用する。プロセスの運転状態の変動に対して製品性状を一定に保つために製品の抽出量は適宜変更されるが、これに伴って溶剤性状も変化する。また、溶剤を循環使用することによって液化油中の溶剤留分が順次初期成分と入替わり、溶剤は徐々に重質化する。しかしながら、溶剤性状の変化に対応した適正水素化条件は必ずしも明確ではなく従来は一定の反応条件で水素化しているため、目的の溶剤性状を制御できないことが課題である。さらに、経済性向上策として溶剤の循環比率を低下し石炭単位量あたりの原料スラリー量を減少して設備規模を縮小する計画があるが、循環比率の低下に伴って溶剤が重質化するとともに水素供与性能が不足することが懸念されている。

そこで、本研究ではプロセス循環溶剤を用いた溶剤水素化実験および石炭液化実験を行い、水素移行の観点から各溶剤留分の水素化反応特性と水素供与性能に関する基礎的な考察を加えて、循環溶剤重質化時の性状制御方法を検討した。

### 3. 2 実 験

溶剤水素化実験、石炭液化実験、および溶剤のみを用いたブランクテストの3種類の実験を行った。溶剤水素化実験は留分分布の異なる溶剤を用いて、留分による水素化反応特性の相違を比較検討した。石炭液化実験は上記の水素化実験後の溶剤を用いて、留分による水素供与性能の相違を比較検討した。ブランクテストは石炭を除いて上記の石炭液化実験と同様の実験を行い、反応条件下における溶剤の挙動を検討した。これらの実験条件を表3. 2-1~3に示す。

#### 3. 2. 1 供試材

溶剤水素化実験では溶剤にNEDOLプロセス1t/dプロセスサポートユニット(P S U)のワイオミング炭装入運転時に得られた水素化前溶剤(プロセス循環溶剤、P. S.)を用いた。このうち一部は窒素雰囲気下で常圧単蒸留し、623K(350℃)のときの留出物を分別して留出油と残油を得た。さらに、留出油と残油を重量比1:1で再び混合して重質溶剤(H. S.)を調製した。プロセス循環溶剤と重質溶剤の性状を表3. 2. 1-1に示す。

また、触媒はNi-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(日本ケッチェン(株)製、Ketjen Fine・153S)を2. 2. 2章に示す電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いて二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)で硫化処理したものを用いた。

石炭液化実験では石炭にアメリカ産低石炭化度亜瀝青炭のワイオミング炭を用いた。ワイオミング炭はPPの適用下限炭であり、本実験で用いるワイオミング炭由来の溶剤との整合性を考慮した。ワイオミング炭の性状を表3. 2. 1-2に示す。なお、ワイオミング炭は2. 2. 1章に示す振動ミルにより全量が100mesh(Tyler mesh)以下になるまで粉碎し、380K、10mmHgの窒素雰囲気下で2時間減圧乾燥した後実験に供した。

溶剤は上記の水素化実験後のプロセス循環溶剤(H. P. S.)および重質溶剤(H. H. S.)を用いた。水素化後溶剤の性状を表3. 2. 1

- 1 に示す。

触媒は 2. 2. 2 章に示す P P の設計基準触媒である合成硫化鉄を用いた。

ブランク実験では溶剤に上記の水素化実験において  $\Delta f a$  (反応前後溶剤の  $f a$  の差) が P P の標準水素化条件である約 0.1 となった水素化後溶剤 2 種類 (プロセス循環溶剤 1 種類、重質溶剤 1 種類) を用いた。

### 3. 2. 2 実験装置および方法

実験では 2. 2. 2 章に示す内容積 5 l の電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いた。

溶剤水素化実験ははじめに所定の溶剤を 550 g、所定量の触媒を上記オートクレーブに装入した。つぎに、オートクレーブを密閉した後内部の気体を純水素ガスで置換し、さらに所定圧力まで純水素ガスを充填した。オートクレーブは外熱電気炉によって 3 K/min の速度で 623 K まで昇温し、1 時間温度保持して反応を行わせた。反応後はオートクレーブを強制風冷して常温まで降温した。なお、昇温から降温までの間は 500 rpm で水平攪拌した。ここで、触媒装入量を 27.5~165 g、純水素ガス充填圧力を 2~5 MPa の範囲で変更することにより、供与性水素の含有量が異なるプロセス循環溶剤 5 種類と重質溶剤 4 種類を調製した。

石炭液化実験ははじめに上記オートクレーブに粉碎乾燥処理したワイオミング炭を 240 g、所定の溶剤を 360 g、合成硫化鉄を 7.2 g 装入した。つぎに、オートクレーブを密閉した後内部の気体を純水素ガスで置換し、さらに純水素ガスを 7 MPa まで充填した。オートクレーブは外熱電気炉によって 3 K/min の速度で 723 K まで昇温し、1 時間温度保持した。反応後はオートクレーブを強制風冷して常温まで降温した。なお、昇温から降温までの間は 500 rpm で水平攪拌した。

ブランク実験は上記オートクレーブに石炭を除く各原料を装入し、石

炭液化実験と同様の手順で実施した。ただし、反応圧力を石炭液化実験と同等（約17MPa）に保つために、純水素ガスの充填圧力は6MPaとした。

### 3. 2. 3 解析方法

溶剤水素化実験では反応後のガスを2. 2. 3章に示すGCを用いて定量分析し、気相水素移行量を算出した。反応後のスラリーは減圧濾過して触媒を除去した後減圧単蒸留（ASTM・D-1160）し、常圧換算温度が493K（220℃）のときの留出物を分別して軽質留分と溶剤留分を得た。このうち軽質留分はさらに比重分離して水と軽質油留分に分離した。溶剤留分は高速液体クロマトグラフ（HPLC、Waters(株)製3000型、Zorbax・BP-NH<sub>2</sub>カラムを装着）により分画し、概略組成を分析した<sup>3.2.3-1)</sup>。また、各油分は元素分析（JIS・M-8813）、2. 2. 3章に示す平均化学構造解析、およびガスクロマトグラフ蒸留分析（ASTM・D-2887）を行うとともに、Proton Donor Quality Index（PDQI）を求めて<sup>3.2.3-1)</sup>、溶剤の供与性水素の含有量を推定した。推算式を式3. 2. 3-1に示す。

$$H_d = H_{N\beta} \times H \quad \dots \text{Eq. 3. 2. 3-1}$$

$H_d$ ：供与性水素の含有量 [wt%-solv.]

$H_{N\beta}$ ：<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの全面積に占める1.5～2.0 ppmのピーク面積の割合

$H$ ：溶剤の水素含有量 [wt%-solv.]

石炭液化実験とブランクテストでは2. 2. 3章の実験シリーズ2と同様の分析を行って気相水素移行量と各液化生成物収率を算出した。

Table 3.2-1 Reaction Conditions of Solvent Hydrogenation Test

No.	Feed Conditions			Reaction Conditions				
	Apparatus	Solv.	[g]	Catalyst	[g]	P(H <sub>2</sub> ) [MPa]	Temp. [K]	Time [min]
11	5ℓ A.C.	P.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.5	2	623	60
12	5ℓ A.C.	P.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.5	3	623	60
13	5ℓ A.C.	P.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	3	623	60
14	5ℓ A.C.	P.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	4	623	60
15	5ℓ A.C.	P.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	5	623	60
21	5ℓ A.C.	H.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.5	2	623	60
22	5ℓ A.C.	H.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	3	623	60
23	5ℓ A.C.	H.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	5	623	60
24	5ℓ A.C.	H.S.	550	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	5	623	60

※ A.C. : Autoclave

Solv. : Solvent, P.S. : Process recycle solvent, H.S. : Heavy solvent

P(H<sub>2</sub>) : Hydrogen charged pressure

Table 3.2-2 Reaction Conditions of Coal Liquefaction Test

Apparatus	Coal	Wy	Feed Conditions			Reaction Conditions				
			Solv.	[g]	Catalyst	[g]	(Fe[mmol])	P(H <sub>2</sub> ) [MPa]	Temp. [K]	Time [min]
5ℓ A.C.	Wy	240	H.P.S.	360	Synthetic Py.	7.2	(60)	7	723	60
5ℓ A.C.	Wy	240	H.H.S.	360	Synthetic Py.	7.2	(60)	7	723	60

※ A.C. : Autoclave

Wy : Wyoming

Solv. : Solvent, H.P.S. : Hydrogenated process recycle solvent, H.H.S. : Hydrogenated heavy solvent

Py. : Pyrite

P(H<sub>2</sub>) : Hydrogen charged pressure

Table 3.2-3 Reaction Conditions of Blank Test

Apparatus	Feed Conditions			Reaction Conditions				
	Solv.	[g]	Catalyst	[g]	(Fe[mmol])	P(H <sub>2</sub> ) [MPa]	Temp. [K]	Time [min]
5ℓ A.C.	H.P.S.	360	Synthetic Py.	7.2	(60)	6	723	60
5ℓ A.C.	H.H.S.	360	Synthetic Py.	7.2	(60)	6	723	60

※ A.C. : Autoclave

Solv. : Solvent, H.P.S. : Hydrogenated process recycle solvent, H.H.S. : Hydrogenated heavy solvent

Py. : Pyrite

P(H<sub>2</sub>) : Hydrogen charged pressure

Table 3.2.1-1 Properties of Solvent

No.	U.A.		<sup>1</sup> H-NMR										D.A. [wt%]			
	H/C	f <sub>a</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>d</sub>	R	R <sub>a</sub>	R <sub>n</sub>	R <sub>n</sub> /R	σ <sub>al</sub>	L <sub>n</sub>	L.O.	M.O.	H.O.
P.S.	1.20	0.58	0.31	0.33	0.27	0.10	0.85	1.80	1.02	0.79	0.44	0.35	2.12	6.4	67.6	26.0
11	1.23	0.56	0.29	0.35	0.27	0.09	1.04	1.76	0.87	0.89	0.51	0.38	2.02	8.0	66.4	25.6
12	1.24	0.56	0.28	0.33	0.29	0.10	1.13	1.76	0.93	0.83	0.47	0.37	2.16	8.5	66.1	25.4
13	1.28	0.53	0.26	0.33	0.30	0.11	1.19	1.72	0.84	0.89	0.51	0.39	2.22	9.6	65.7	24.7
14	1.29	0.51	0.25	0.34	0.30	0.11	1.27	1.73	0.83	0.91	0.52	0.41	2.22	10.3	65.4	24.3
15	1.35	0.47	0.21	0.35	0.33	0.11	1.49	1.70	0.75	0.95	0.56	0.46	2.28	12.3	64.5	23.2
H.S.	1.09	0.65	0.35	0.32	0.26	0.10	0.71	1.98	1.42	0.56	0.28	0.31	2.03	3.8	51.5	44.7
21	1.12	0.64	0.35	0.32	0.26	0.09	0.70	1.97	1.32	0.60	0.30	0.32	2.04	4.0	51.3	44.7
22	1.17	0.59	0.31	0.34	0.27	0.09	0.93	1.88	1.15	0.73	0.39	0.36	2.04	5.3	52.2	42.5
23	1.22	0.54	0.26	0.38	0.29	0.08	1.28	1.88	1.00	0.88	0.47	0.43	1.98	8.2	52.1	39.7
24	1.26	0.50	0.20	0.40	0.31	0.10	1.42	1.92	0.97	0.96	0.50	0.50	2.03	9.2	53.3	37.5

※ P.S. : Process recycle solvent, H.S. : Heavy solvent

No. 11 ~ 15 : Hydrogenated process recycle solvent, No. 21 ~ 24 : Hydrogenated heavy solvent

U.A. : Ultimate analysis (JIS·M-8813)

<sup>1</sup>H-NMR : JOEL·MY-60, f<sub>a</sub> ~ L<sub>n</sub> : Brown-Ladner method, H<sub>d</sub> : Donatable hydrogen calculated from PDQI

D.A. : Distillation analysis (ASTM·D-2887), L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

Table 3.2.1-2 Properties of Wyoming Coal

Proximate Analysis [wt%-dry coal]		Ultimate Analysis [wt%-d.a.f. coal]				
Ash		Volatile Matter				
6.7		C	H	N	S	O
6.7		71.0	4.9	1.0	0.6	22.5

※ C, H, N : JIS·M-8813 (Parkin-Elmer·240C)

S : JIS·M-8813 (Leco·SC-132)

O : Differential

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 水素化反応特性

溶剤水素化実験の結果を図3.3.1-1~4、表3.2.1-1および表3.3.1-1~2に示す。図3.3.1~2および表3.3.1-1~2より、反応条件を苛酷化するといずれの溶剤も $\Delta f a$ の増加に伴ってほぼ同等に気相水素移行量が増加し、重質油が減少してガスが生成することがわかる。

図3.3.1-3~4および表3.2.1-1より反応後溶剤の性状を比較すると、このときほぼ同等に $H/C$ 比が上昇して供与性水素の含有量が増加することがわかる。キャラクターゼーションチャート<sup>3.3.1-1)</sup>上では $f a$ の低下に伴う $H/C$ 比の変化が傾き $-0.8 \sim -0.9$ の直線上にプロットされることから、いずれの溶剤も反応条件下で主に芳香環の水素化反応が生起し、供与性水素の含有量が増加するものと考えられる。

つぎに、分画採取した各フラクションの供与性水素の含有量を推定した結果を表3.3.1-3~6に示す。ここで、 $F r - M$ は主にテトラリン、オクタヒドロフェナントレン等を含む単環芳香族化合物を、 $F r - D_1$ は主にナフタレン骨格のテトラヒドロフェナントレン等の、 $F r - D_2$ は主にビフェニル骨格のジヒドロフェナントレン等の二環芳香族化合物を、 $F r - T$ は主にジヒドロピレン等の三環以上の芳香族化合物を、それぞれ含有するものと推定される<sup>3.3.1-2)</sup>。主にパラフィン成分が含有されると推定される $F r - P$ 、および主に極性成分が含有されると推定される $F r - PP$ については、供与性水素を持たないものと仮定した。これらより、供与性水素の含有量は $F r - T < F r - D < F r - M$ の順に多くなることがわかる。また、反応条件を苛酷化するといずれの溶剤も $F r - M$ が増加して $F r - T$ が減少するとともに、各フラクションの供与性水素の含有量が増加する。この傾向は概ね供与性水素の含有量が多いフラクションほど大きい。ただし、 $f a$ が同程度の場合は各フラクションの供与性水素の含有量は溶剤種によって大きくは異なるない。

これらのことから、溶剤が重質化すると $F r - M$ が減少して $F r - T$

が増加するため、供与性水素の含有量が減少するものと推察される。ただし、反応条件を苛酷化するとFr-Mが増加してFr-Tが減少し、いずれのフラクションも供与性水素の含有量が増加することから、溶剤が重質化した場合は水素化反応条件を苛酷化することにより水素供与性能を改善できる可能性がある。

### 3.3.2 水素供与性能

前節の水素化実験から得られた溶剤を用いた石炭液化実験の結果を図3.3.2-1~2および表3.3.2-1に示す。これらより、いずれの溶剤を用いても供与性水素の含有量が増加するにしたがって気相水素移行量が減少し、ガスおよび残渣収率が低下して液収率が上昇することがわかる。

ここで、気相および溶剤からの水素移行量と各液化生成物収率との関係を一次と仮定し、重回帰分析を行ってこれらの感度を推定した。推算式を式3.3.2-1に、結果を表3.3.2-2~3に示す。これらは実験点数が少なく範囲も狭いため相関係数が低く有意差が認められない場合もあるが、概ね水素移行量はガスおよび残渣収率とは負の相関があり、液収率とは正の相関があるものと推察される。また、各液化生成物収率に対する寄与率（偏回帰係数）については気相水素移行量より溶剤からの水素移行量の方が大きい。さらに、これらはプロセス循環溶剤より重質溶剤を用いた方が大きい。定数項を比較するとガスおよび残渣収率についてはプロセス循環溶剤より重質溶剤を用いた方が大きく、液収率については逆に小さい。

$$Y = A + B \times H_G + C \times H_S \quad \dots \text{Eq. 3.3.2-1}$$

Y：液化生成物収率 [wt%-d.a.f.]

H<sub>G</sub>：気相水素移行量 [wt%-d.a.f.]

H<sub>S</sub>：溶剤からの水素移行量 [wt%-d.a.f.]

A：定数項

B、C：偏回帰係数

熱力学的にはナフタレン、ピレン等の水素受容体は芳香環数が多いほど水素の受容能力が高く、テトラリン、ジヒドロピレン等の水素供与体ラジカルの形態を保持しやすい<sup>3.3.2-1)</sup>。また、モデル化合物を用いた検討結果から水素供与体ラジカルは芳香族化合物の熱分解フラグメントに対する水素移行とともに分解能力を持っており、芳香環数が多くなるほど分解能力が相対的に高まることが報告されている<sup>3.3.2-2)</sup>。

これらのことから、重質溶剤はプロセス循環溶剤に比べて多環の脂環芳香族化合物を多く含むため、反応条件下で水素供与体ラジカルの形態を保持しやすく、供与性水素の含有量が同程度でも移行量が減少するものと考えられる。ただし、反応条件を苛酷化するとこれらが減少し、溶剤からの水素移行量が大きく増加する可能性がある。

つぎに、反応前後溶剤の性状分析結果を図3.3.2-3~11および表3.3.2-4に示す。図3.3.2-3~10および表3.3.2-4より、いずれの溶剤も反応前後の全環数(R)と脂肪族側鎖平均炭素数(L<sub>n</sub>)はほぼ同等だが、反応後はナフテン環数(R<sub>n</sub>)および脂肪族側鎖置換基指数(σ<sub>al</sub>)が減少する傾向が認められる。これらの変化は重質溶剤の水素移行量が多い場合に特に大きくなる。さらに、図3.3.2-11より、反応前後のΔR<sub>n</sub>とΔσ<sub>al</sub>の関係はほぼ同一直線上にプロットされることがわかる。

これらのことから、重質溶剤は反応条件の苛酷化に伴って水素供与性能が大きく向上するが、反応条件下で芳香族化合物の開環反応はほとんど生起せず、平均的にはナフテン環の脱水素化反応により芳香環化するとともに、脂肪族側鎖が脱離するものと考えられる。

ブランク実験の結果を図3.3.2-12~13および表3.3.2-5~6に示す。表3.3.2-5より、いずれの溶剤も反応条件下で気相水素が移行し、軽質油が増加して重質油が減少するとともにガスが生成することがわかる。生成したガスの平均炭素数は約2でL<sub>n</sub>とほぼ等しい。また、図3.3.2-12~13および表3.3.2-6より反応前後溶剤の性状を比較すると、石炭液化実験結果と同様にRは大き

くは変化せず、 $R_n$  が減少する傾向が認められる。ただし、その程度は石炭液化実験結果に比べてはるかに小さい。

これらのことから、反応条件下で溶剤の供与性水素が石炭の熱分解フラグメントに移行するとともに、気相水素の移行を伴って芳香族化合物（石炭および溶剤自身）の側鎖が ipso 位から脱離し、ガスが生成するものと考えられる。

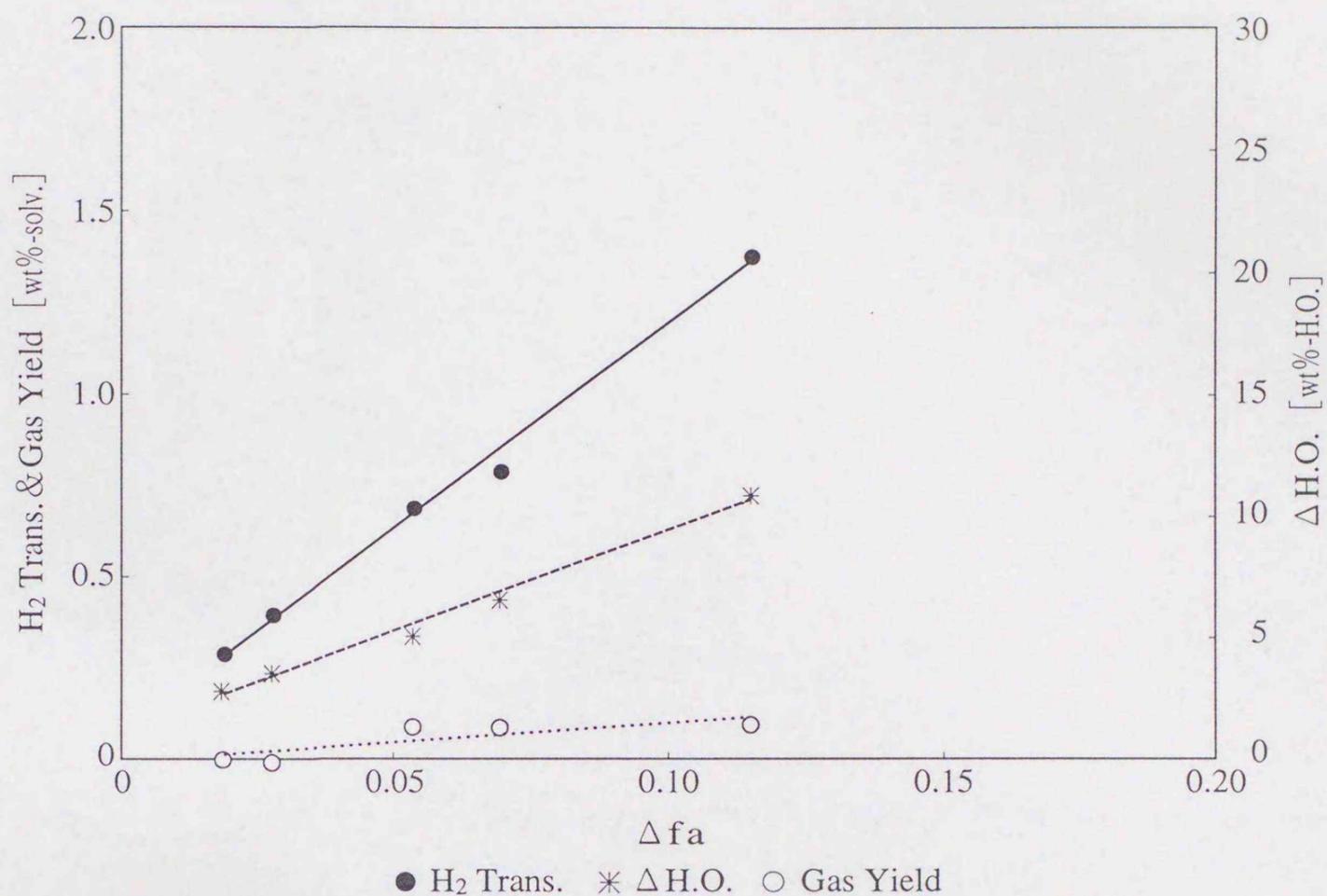


Fig. 3.3.1-1 Influence of  $\Delta fa$  on Hydrogenation of Process Recycle Solvent

Table 3.3.1-1 Hydrogenation Properties of Process Recycle Solvent

No.	$\Delta fa$	H <sub>2</sub> Trans. from Gas [wt%-solv.]	Gas Yield [wt%-solv.]	$\Delta H.O.$ [wt%-H.O.]
11	0.019	0.3	<0.1	2.8
12	0.028	0.4	<0.1	3.7
13	0.054	0.7	0.1	5.2
14	0.070	0.8	0.1	6.7
15	0.115	1.4	0.1	11.1

※ Process recycle solvent : 550g, Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 27.5~110g  
 Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 2~5MPa, 623K, 60min  
 H.O. : 623~811K  
 $\Delta H.O.$  : (H.O.init. - H.O.after react.)/H.O.init.

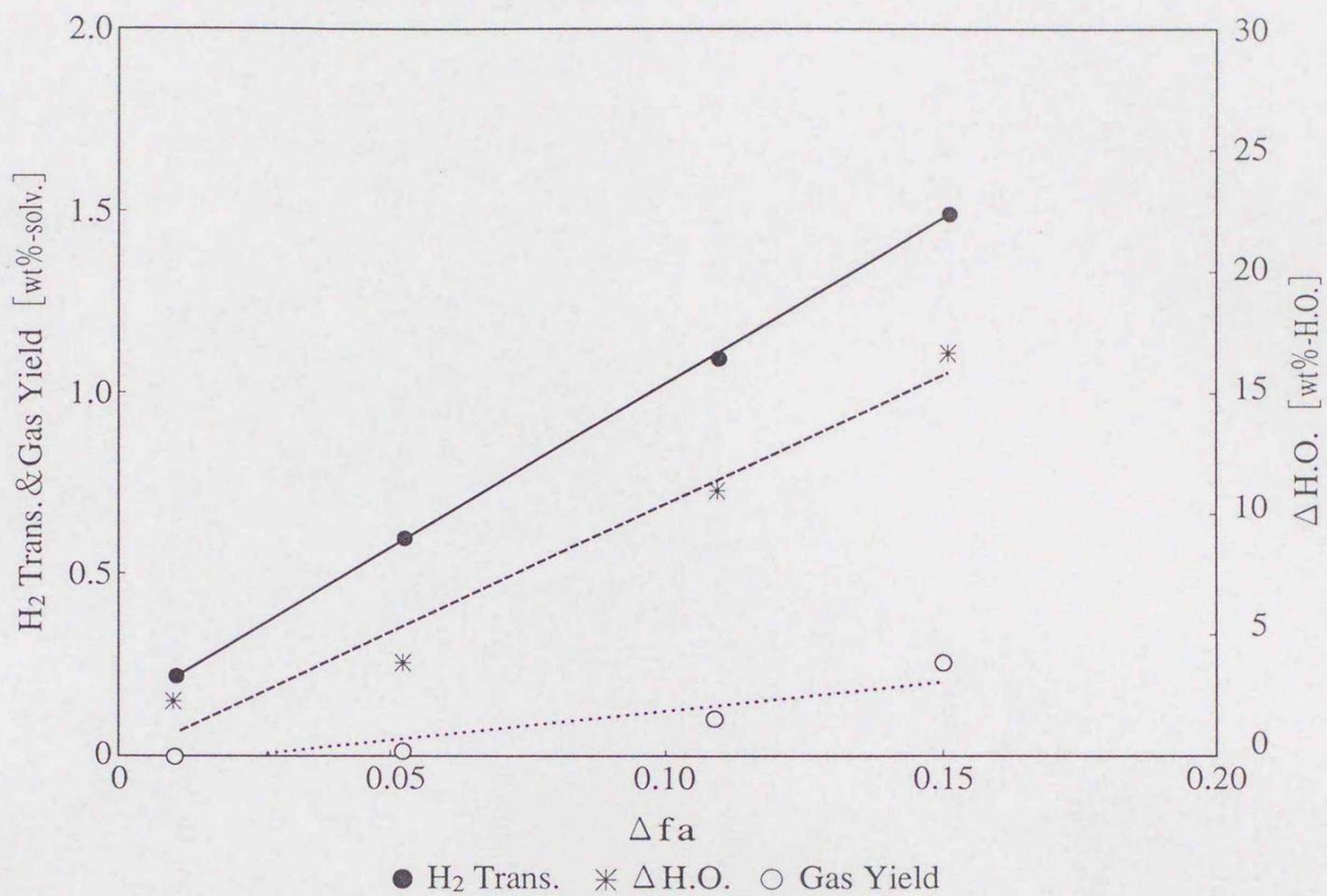


Fig. 3.3.1-2 Influence of  $\Delta fa$  on Hydrogenation of Heavy Solvent

Table 3.3.1-2 Hydrogenation Properties of Heavy Solvent

No.	$\Delta fa$	H <sub>2</sub> Trans. from Gas [wt%-solv.]	Gas Yield [wt%-solv.]	$\Delta H.O.$ [wt%-H.O.]
21	0.009	0.2	< 0.1	2.0
22	0.052	0.6	< 0.1	3.6
23	0.109	1.1	0.1	11.1
24	0.151	1.5	0.2	16.6

※ Heavy solvent : 550g, Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 27.5~165g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 2~5MPa, 623K, 60min

H.O. : 623~811K

$\Delta H.O.$  : (H.O.init. - H.O.after react.)/H.O.init.

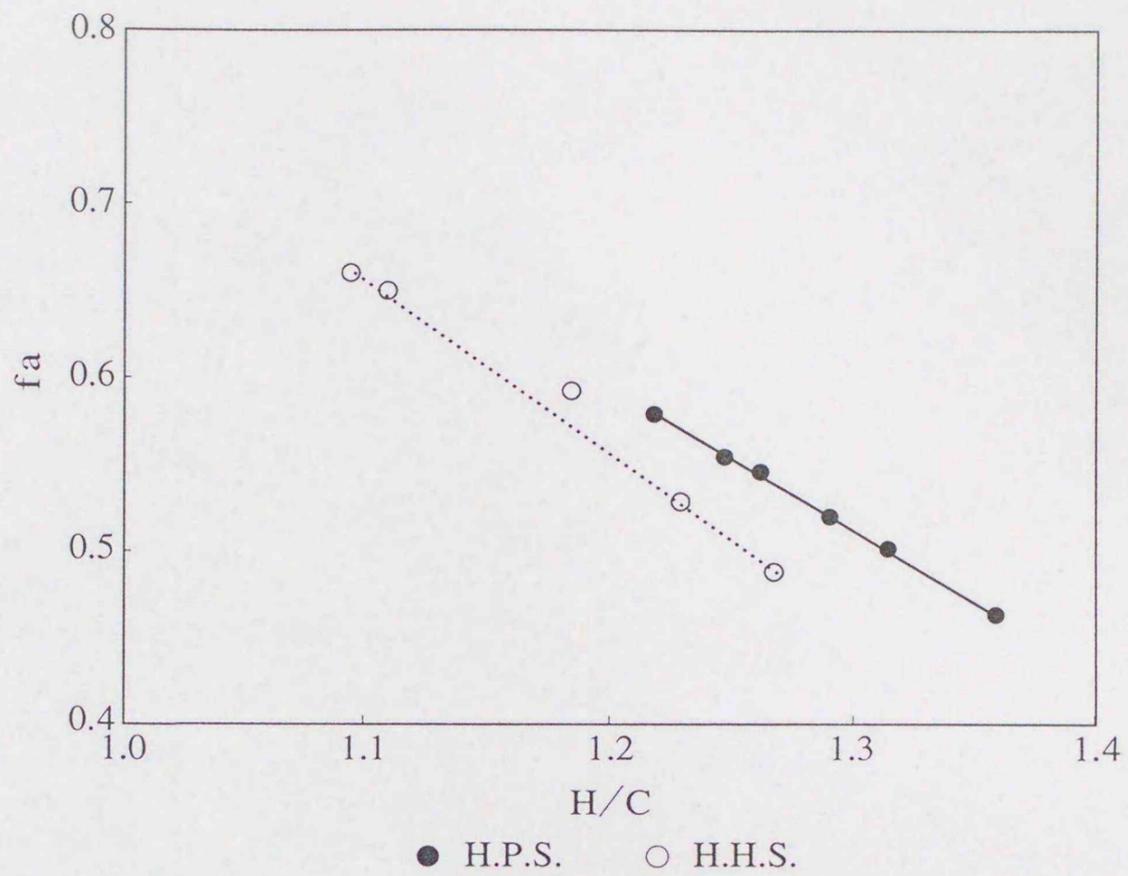


Fig. 3.3.1-3 Characterization Chart of Process Recycle Solvent and Heavy Solvent

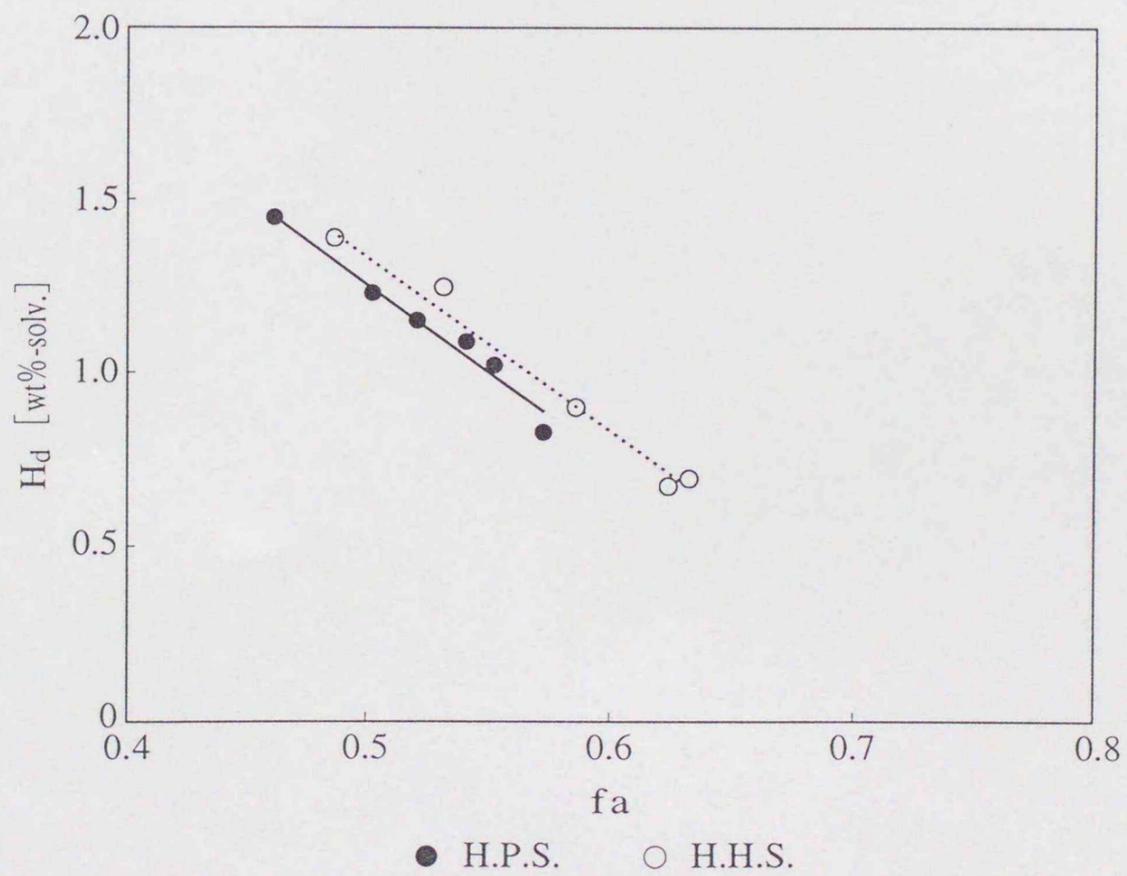


Fig. 3.3.1-4 Relationship between fa and Donatable Hydrogen Content

Table 3.3.1-3 Properties of Compounds Separated by HPLC (1)  
No.14 H.P.S. (fa=0.51)

	Content [wt%-solv.]	fa	H <sub>d</sub> [wt%]
Fr-P	14.2	—	—
Fr-M	28.7	0.45	5.85
Fr-D <sub>1</sub>	17.9	0.64	1.68
Fr-D <sub>2</sub>	9.3	0.70	0.63
Fr-T	18.7	0.79	0.88
Fr-PP	11.2	—	—

Table 3.3.1-4 Properties of Compounds Separated by HPLC (2)  
No.15 H.P.S. (fa=0.47)

	Content [wt%-solv.]	fa	H <sub>d</sub> [wt%]
Fr-P	18.4	—	—
Fr-M	31.3	0.40	6.89
Fr-D <sub>1</sub>	17.5	0.62	2.05
Fr-D <sub>2</sub>	9.3	0.68	0.70
Fr-T	17.2	0.78	0.89
Fr-PP	6.3	—	—

Table 3.3.1-5 Properties of Compounds Separated by HPLC (3)  
No.23 H.H.S. (fa=0.54)

	Content [wt%-solv.]	fa	H <sub>d</sub> [wt%]
Fr-P	11.2	—	—
Fr-M	21.1	0.42	4.56
Fr-D <sub>1</sub>	15.4	0.62	1.66
Fr-D <sub>2</sub>	9.2	0.69	0.72
Fr-T	25.0	0.78	1.25
Fr-PP	18.1	—	—

Table 3.3.1-6 Properties of Compounds Separated by HPLC (4)  
No.24 H.H.S. (fa=0.50)

	Content [wt%-solv.]	fa	H <sub>d</sub> [wt%]
Fr-P	16.1	—	—
Fr-M	22.8	0.40	5.27
Fr-D <sub>1</sub>	15.1	0.60	1.87
Fr-D <sub>2</sub>	10.2	0.67	0.90
Fr-T	24.3	0.77	1.31
Fr-PP	11.5	—	—

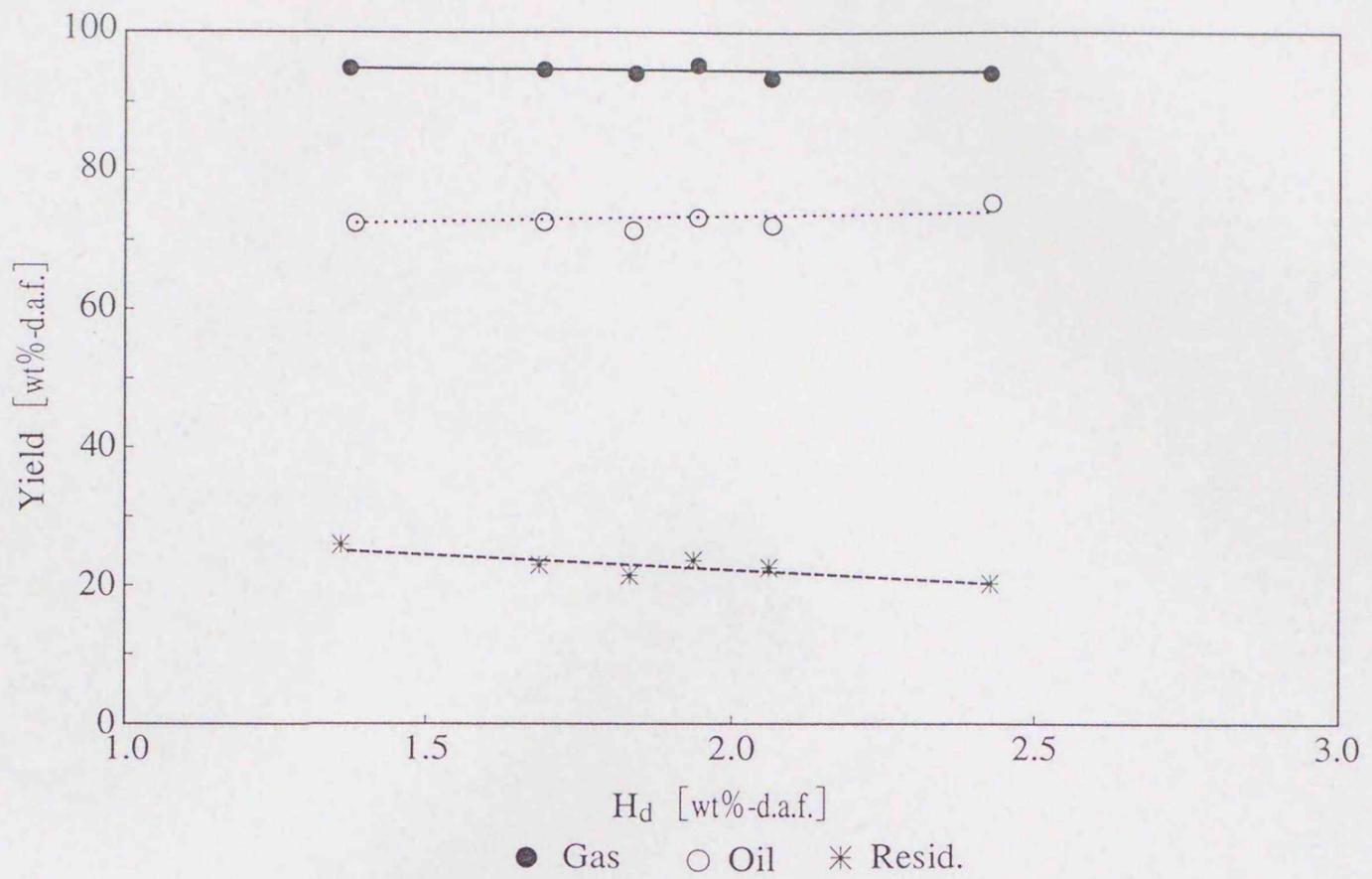


Fig. 3.3.2-1 Product Yields Using H.P.S.

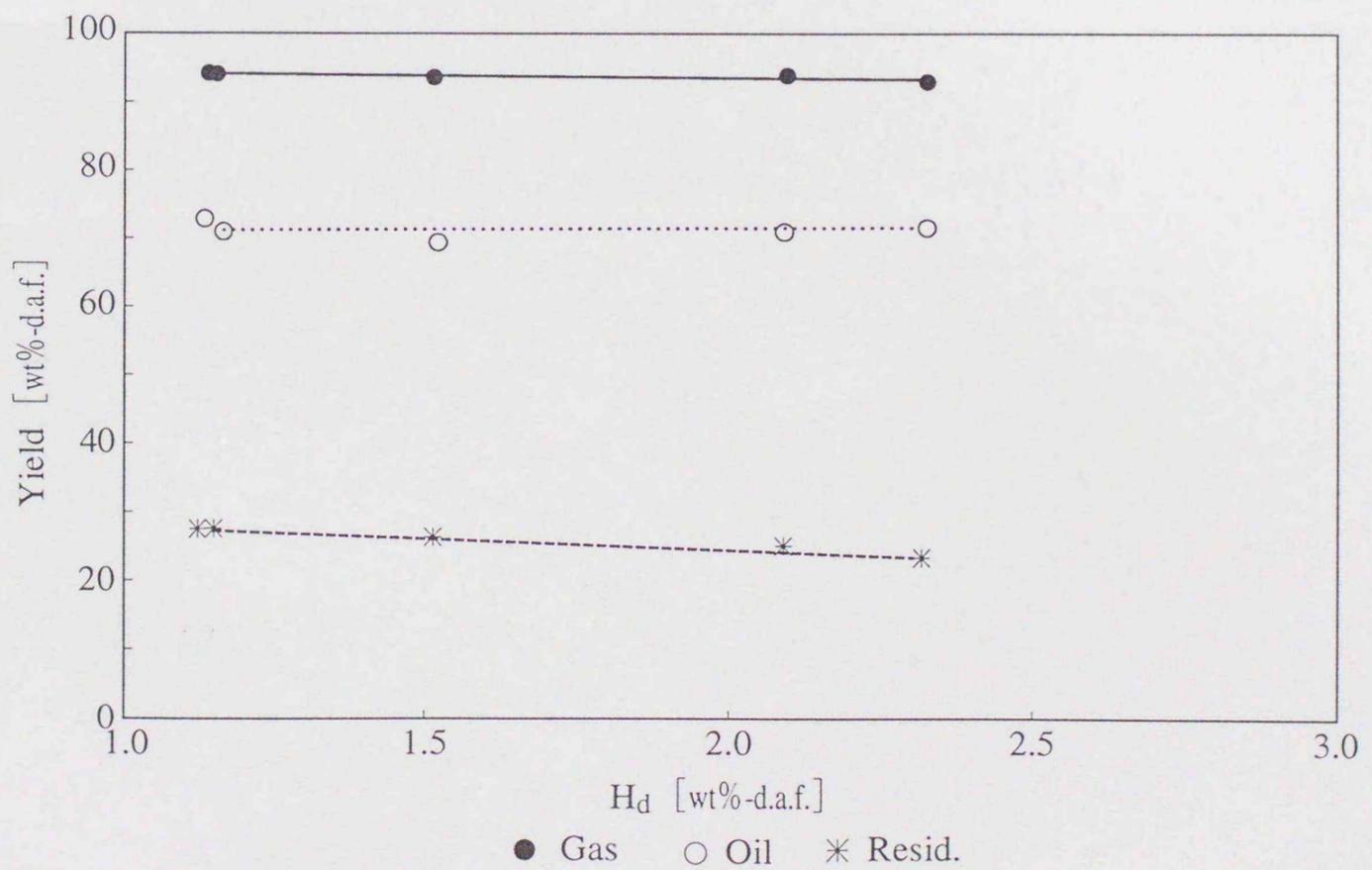


Fig. 3.3.2-2 Product Yields Using H.H.S.

Table 3.3.2-1 Results of Wyoming Coal Liquefaction

No.	$\Delta H_2-G$	Product Yields [wt%-d.a.f.]												
		Gas			Water	Oil					Resid.			
		Org.	Inorg.	Total		L.O.	M.O.	H.O.	Total	H.S.	T.S.	THFS.	THFI.	Total
P.S.	5.3	14.5	7.9	22.4	10.6	27.2	9.2	11.3	47.7	1.1	11.5	4.8	7.2	24.6
11	5.2	13.5	8.2	21.7	10.5	27.7	9.8	12.6	50.1	0.9	10.4	4.5	7.1	22.9
12	5.1	14.3	8.5	22.8	10.8	27.8	7.9	14.5	50.2	1.3	9.4	4.6	6.0	21.3
13	5.0	13.6	8.4	22.0	10.3	28.6	14.2	7.3	50.1	0.7	9.2	4.7	8.0	22.6
14	4.5	12.5	9.6	22.1	10.2	27.8	13.4	8.8	50.0	1.0	9.3	4.3	7.6	22.2
15	4.5	11.0	8.1	19.1	10.1	28.4	13.8	12.4	54.6	0.7	8.4	4.4	7.2	20.7
H.S.	5.8	15.6	8.6	24.2	11.3	26.2	15.3	2.9	44.4	0.8	12.8	5.5	6.8	25.9
21	5.4	14.1	8.3	22.4	11.3	25.6	14.5	5.6	45.7	0.9	12.5	5.4	7.2	26.0
22	5.3	16.2	8.6	24.8	11.4	29.0	8.3	7.3	44.6	1.2	11.9	5.0	6.4	24.5
23	4.8	14.7	8.3	23.0	10.7	28.1	17.7	1.1	46.9	1.3	11.2	4.5	7.2	24.2
24	4.7	13.9	8.0	21.9	11.3	27.8	20.6	1.1	49.5	1.1	9.8	3.9	7.2	22.0

※ Wyoming coal : 240g, Solvent : 360g, Synthetic pyrite : 7.2g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 7MPa, 723K, 60min

P.S. : Process recycle solvent, H.S. : Heavy solvent

No.11 ~ 15 : Hydrogenated process recycle solvent, No.21 ~ 24 : Hydrogenated heavy solvent

$\Delta H_2-G$  : H<sub>2</sub> transferred from gas [wt%-d.a.f.]

L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

H.S. : Heptane soluble, T.S. : Heptane insoluble and toluene soluble

THFS. : Toluene insoluble and THF soluble, THFI. : THF insoluble

Table 3.3.2-2 Relationship between Amount of Hydrogen Transferred and Product Yields (1)  
Multiple Regression Analysis of H.P.S.

Y	A	B	C	R <sup>2</sup>
Gas	29.24	-0.4488	-8.767	0.7882
Oil	34.93	1.427	14.45	0.9674
Resid.	30.68	-0.9809	-6.300	0.7403

※ Y : Product yield [wt%-d.a.f.]

A : Constant

B : Coefficient of hydrogen transferred from gas

C : Coefficient of hydrogen transferred from solvent

R<sup>2</sup> : Correlation coefficient

Table 3.3.2-3 Relationship between Amount of Hydrogen Transferred and Product Yields (2)  
Multiple Regression Analysis of H.H.S.

Y	A	B	C	R <sup>2</sup>
Gas	42.98	-3.302	-4.576	0.1788
Oil	-42.17	14.90	19.11	0.7932
Resid.	124.2	-16.94	-20.25	0.9808

※ Y : Product yield [wt%-d.a.f.]

A : Constant

B : Coefficient of hydrogen transferred from gas

C : Coefficient of hydrogen transferred from solvent

R<sup>2</sup> : Correlation coefficient

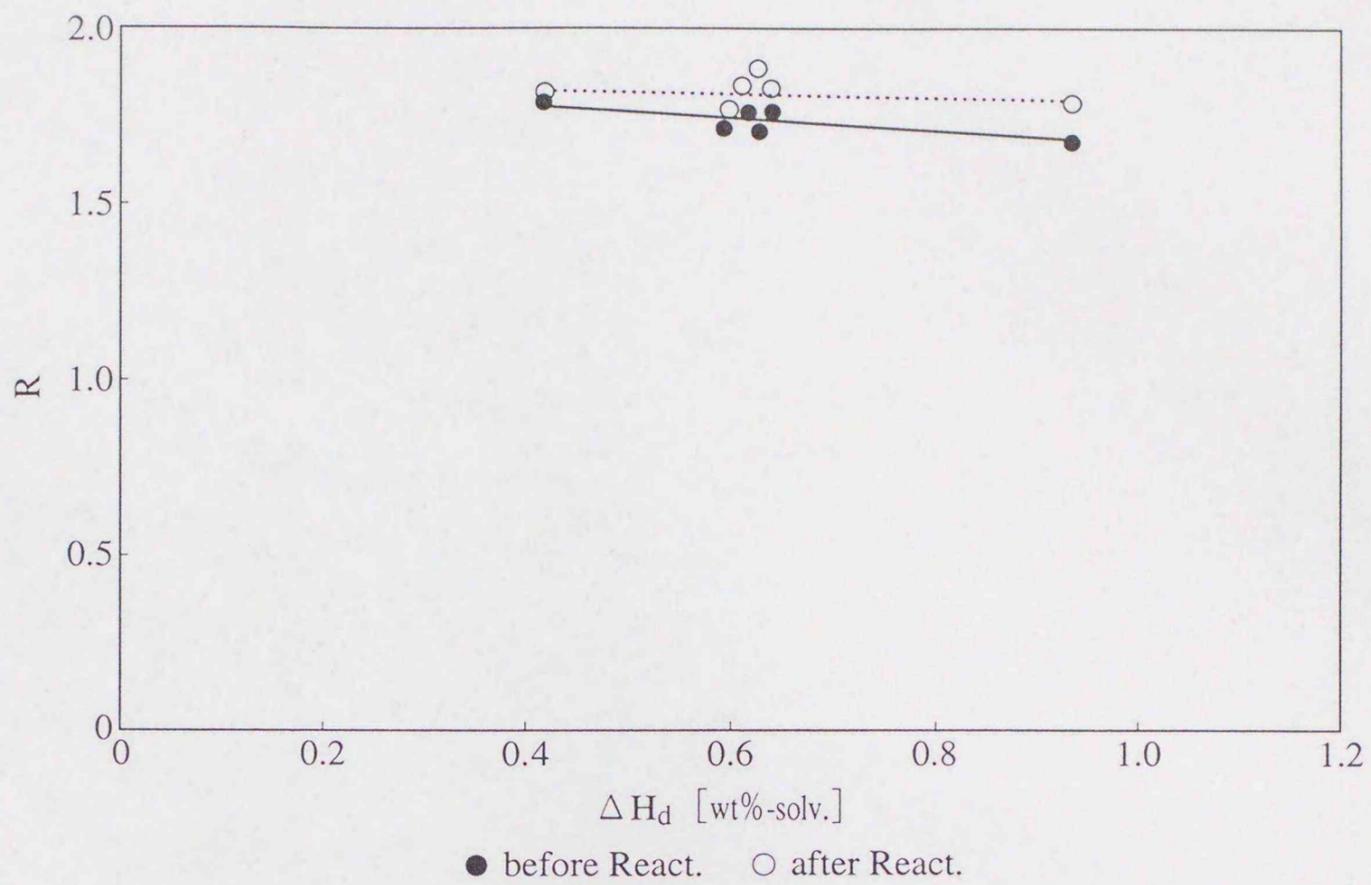


Fig. 3.3.2-3  $R$  of H.P.S. before and after Liquefaction

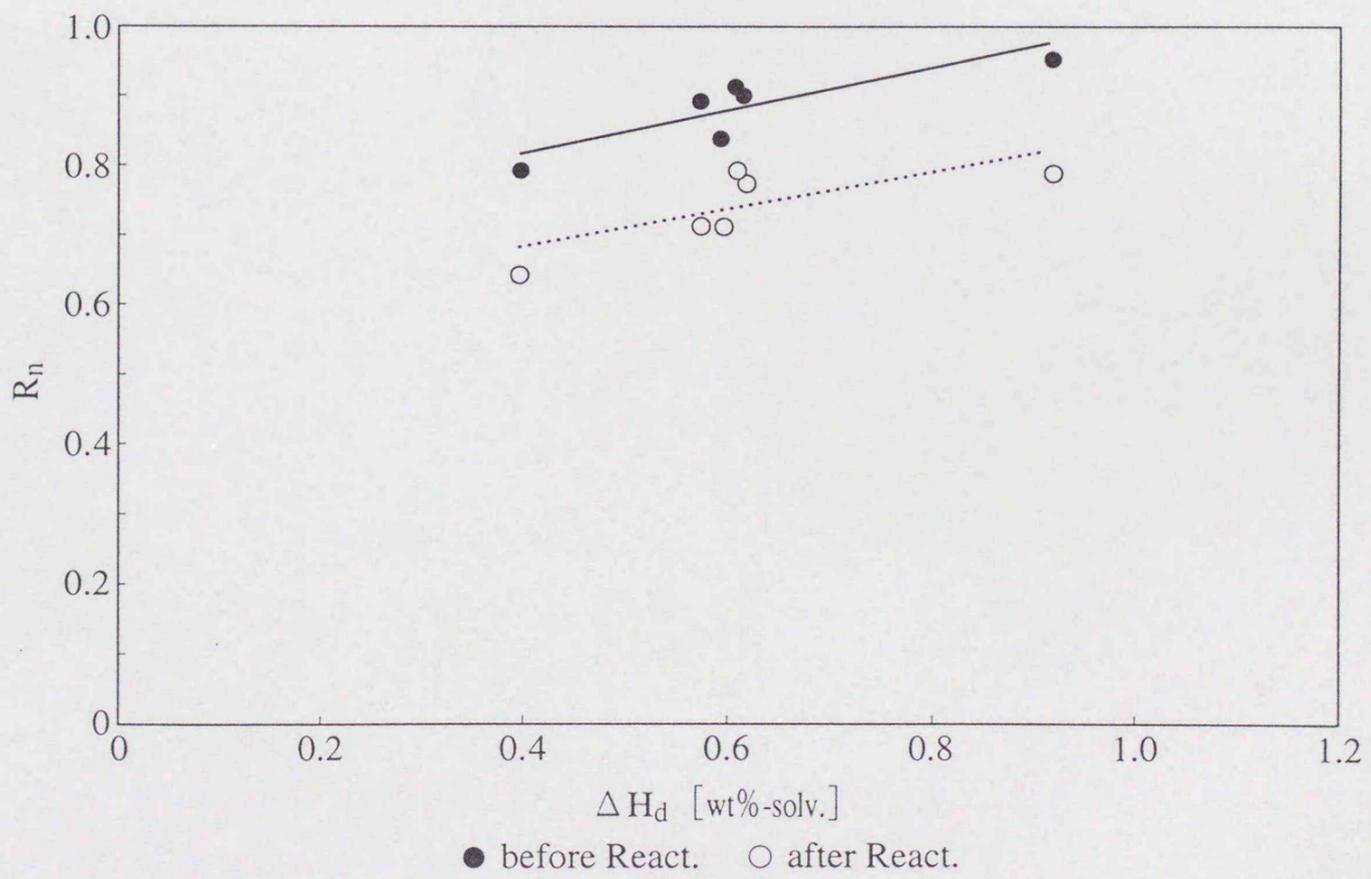


Fig. 3.3.2-4  $R_n$  of H.P.S. before and after Liquefaction

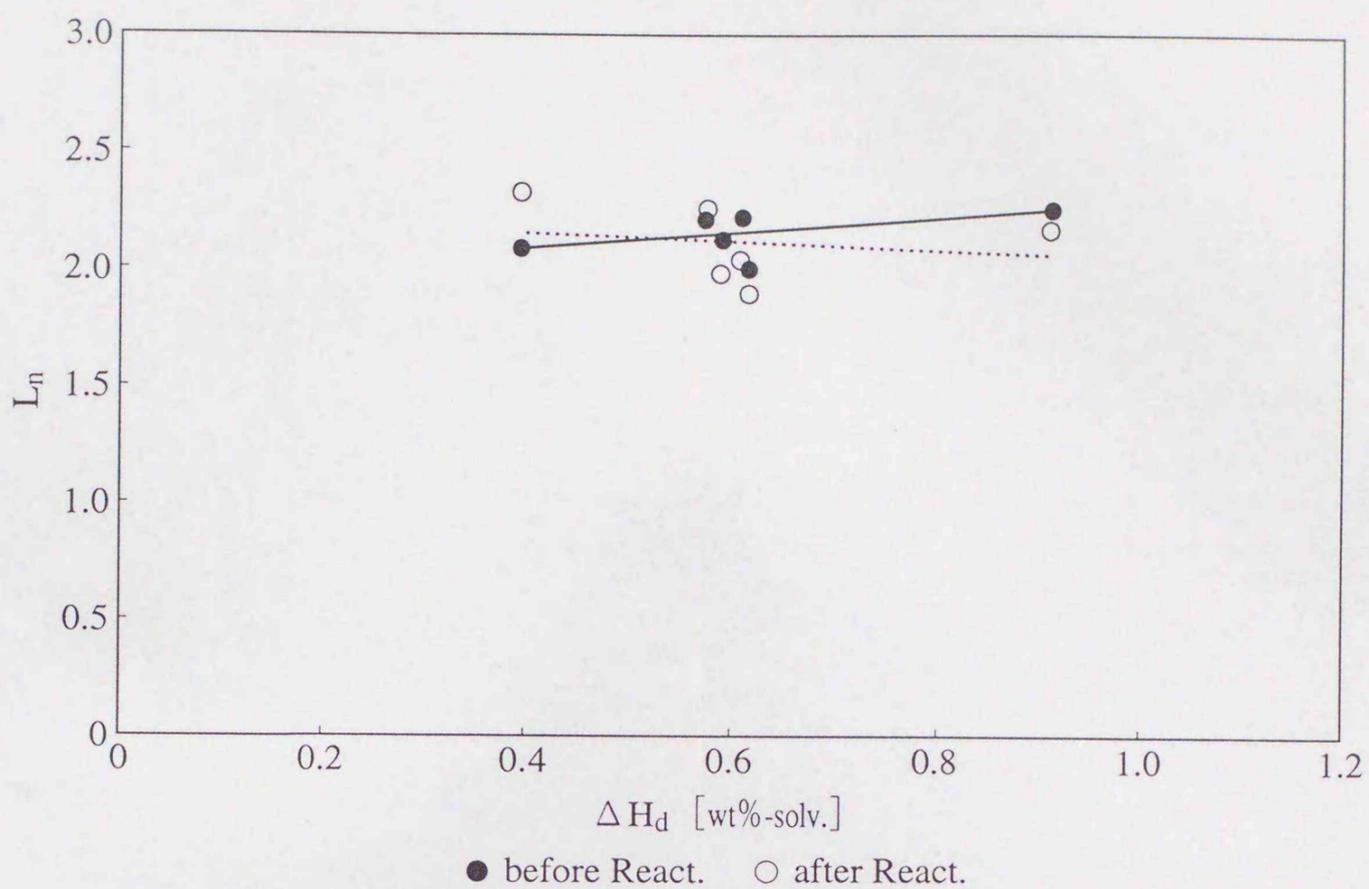


Fig. 3.3.2-5 Length of Substituted Aliphatic Carbon Chain on Aromatic Rings ( $L_n$ ) of H.P.S. before and after Liquefaction

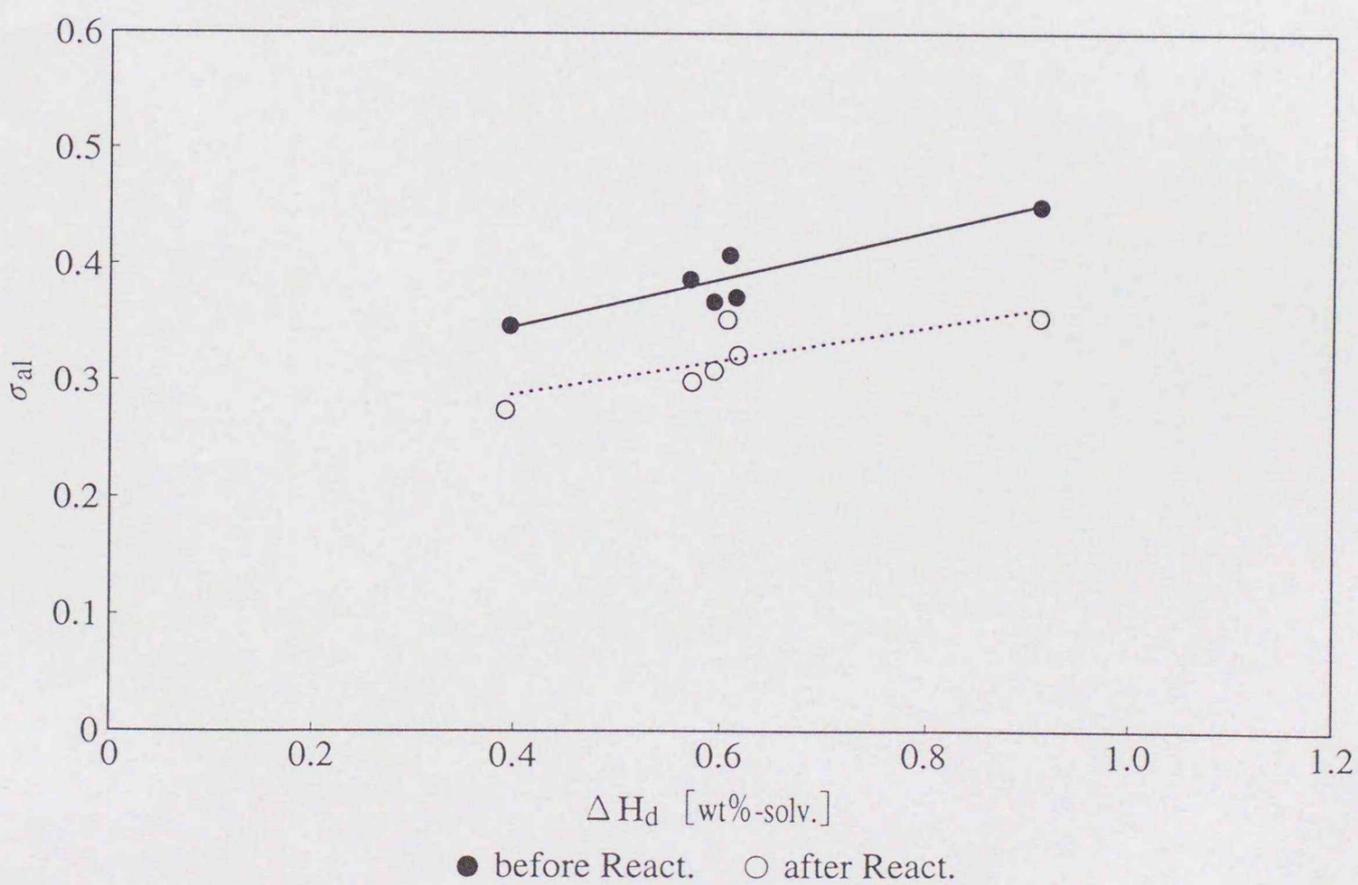


Fig. 3.3.2-6 Substitution of Aromatic System ( $\sigma_{al}$ ) of H.P.S. before and after Liquefaction

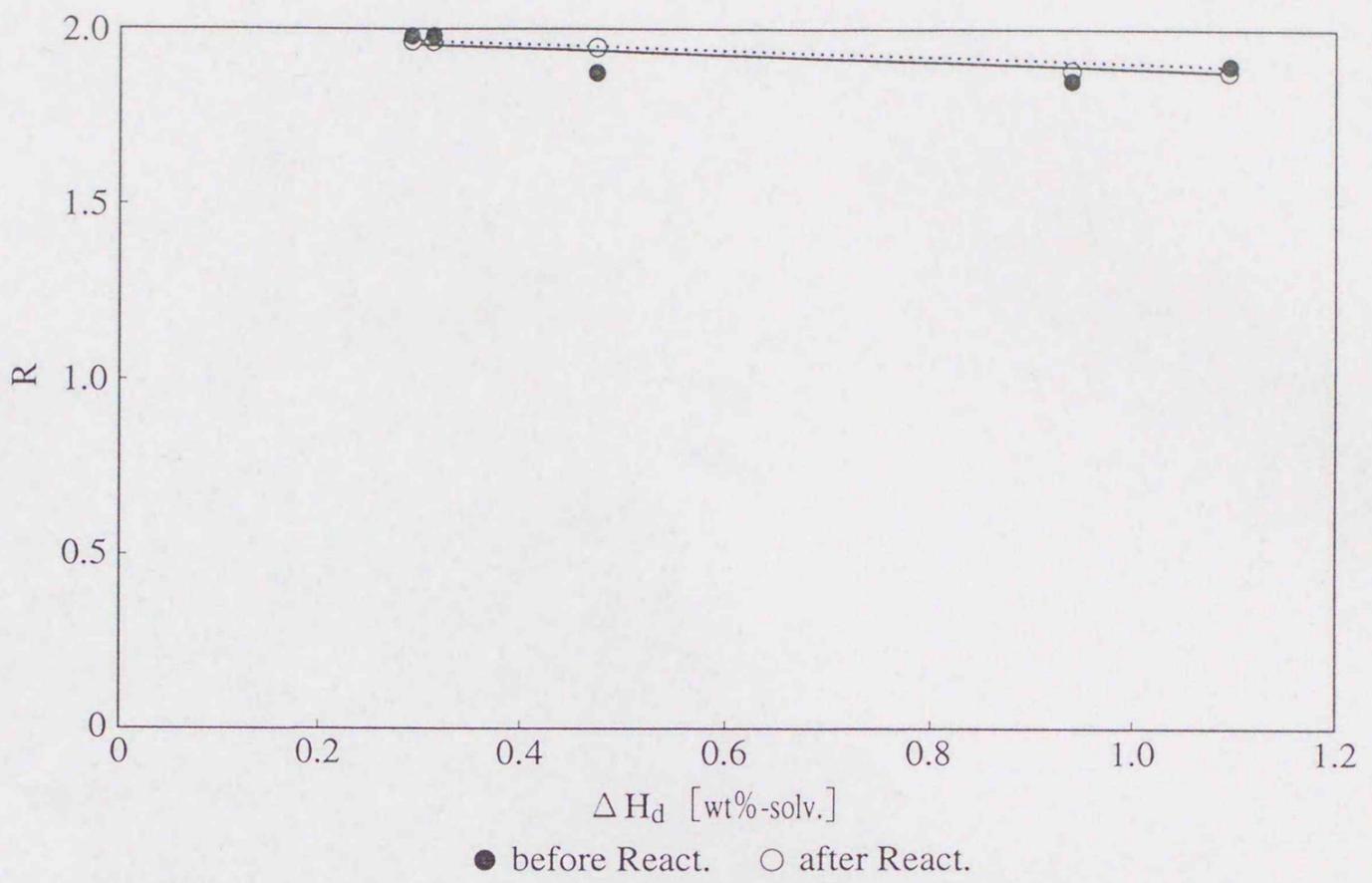


Fig. 3.3.2-7 R of H.H.S. before and after Liquefaction

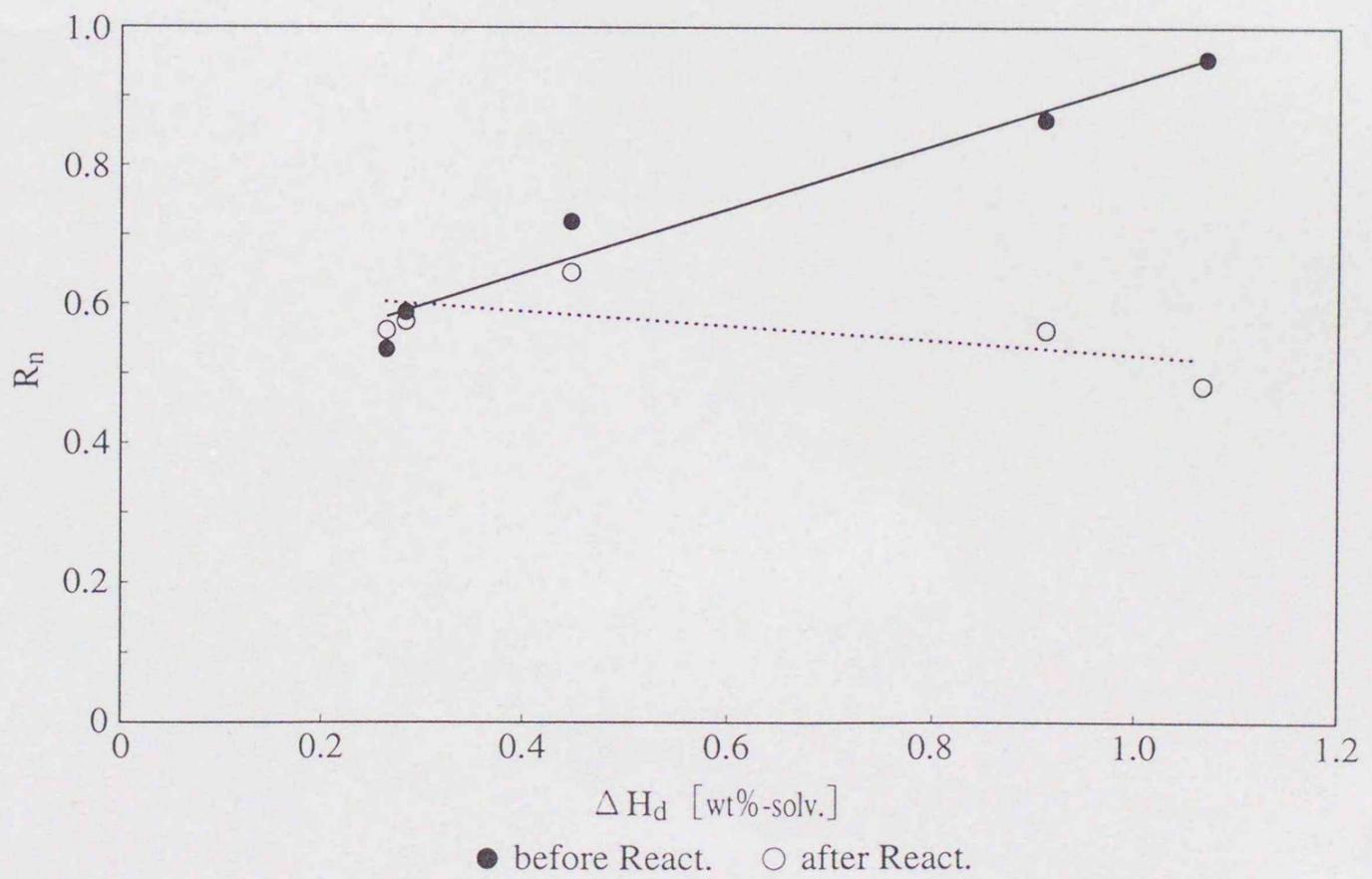


Fig. 3.3.2-8  $R_n$  of H.H.S. before and after Liquefaction

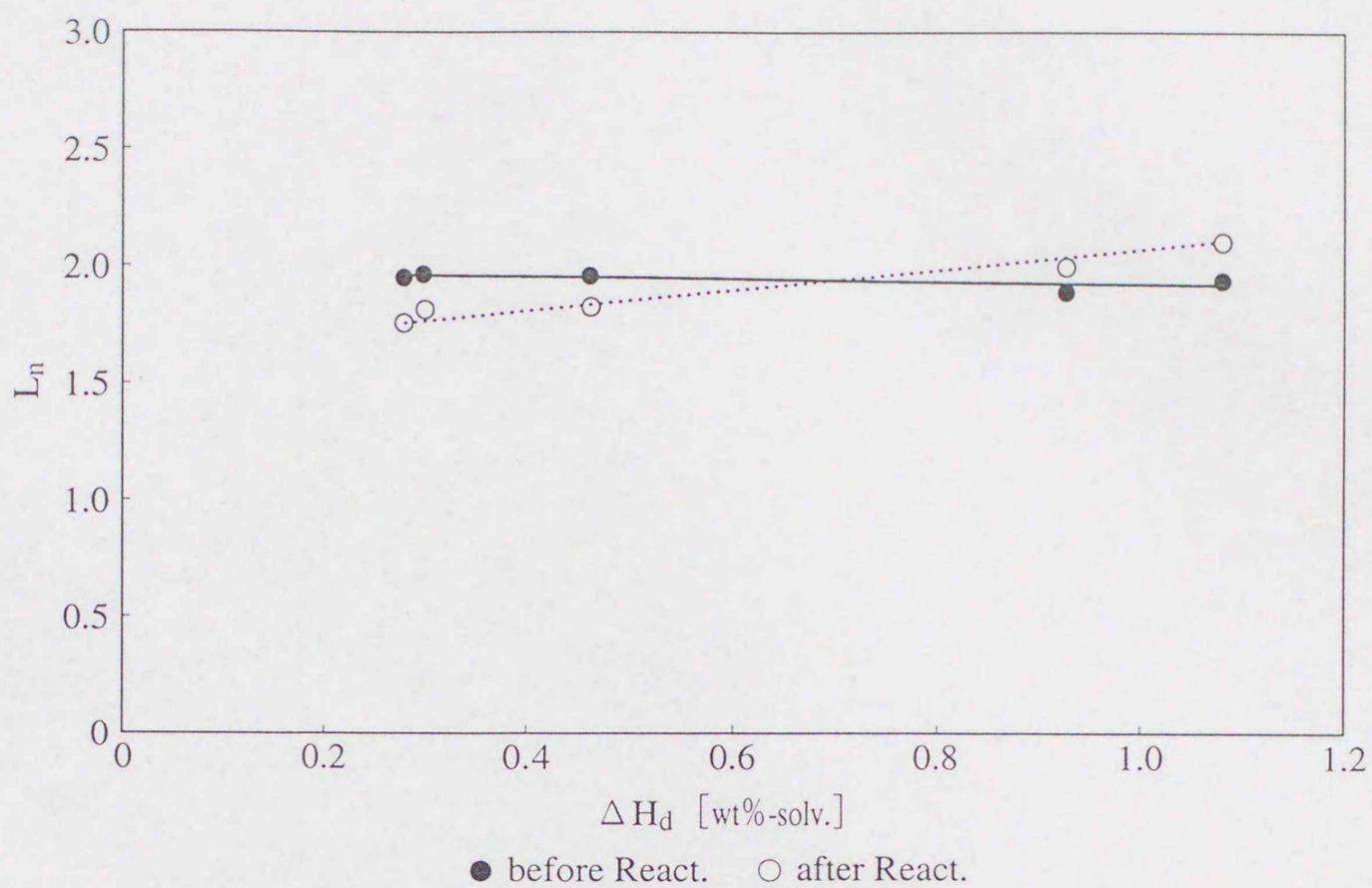


Fig. 3.3.2-9 Length of Substituted Aliphatic Carbon Chain on Aromatic Rings ( $L_n$ ) of H.H.S. before and after Liquefaction

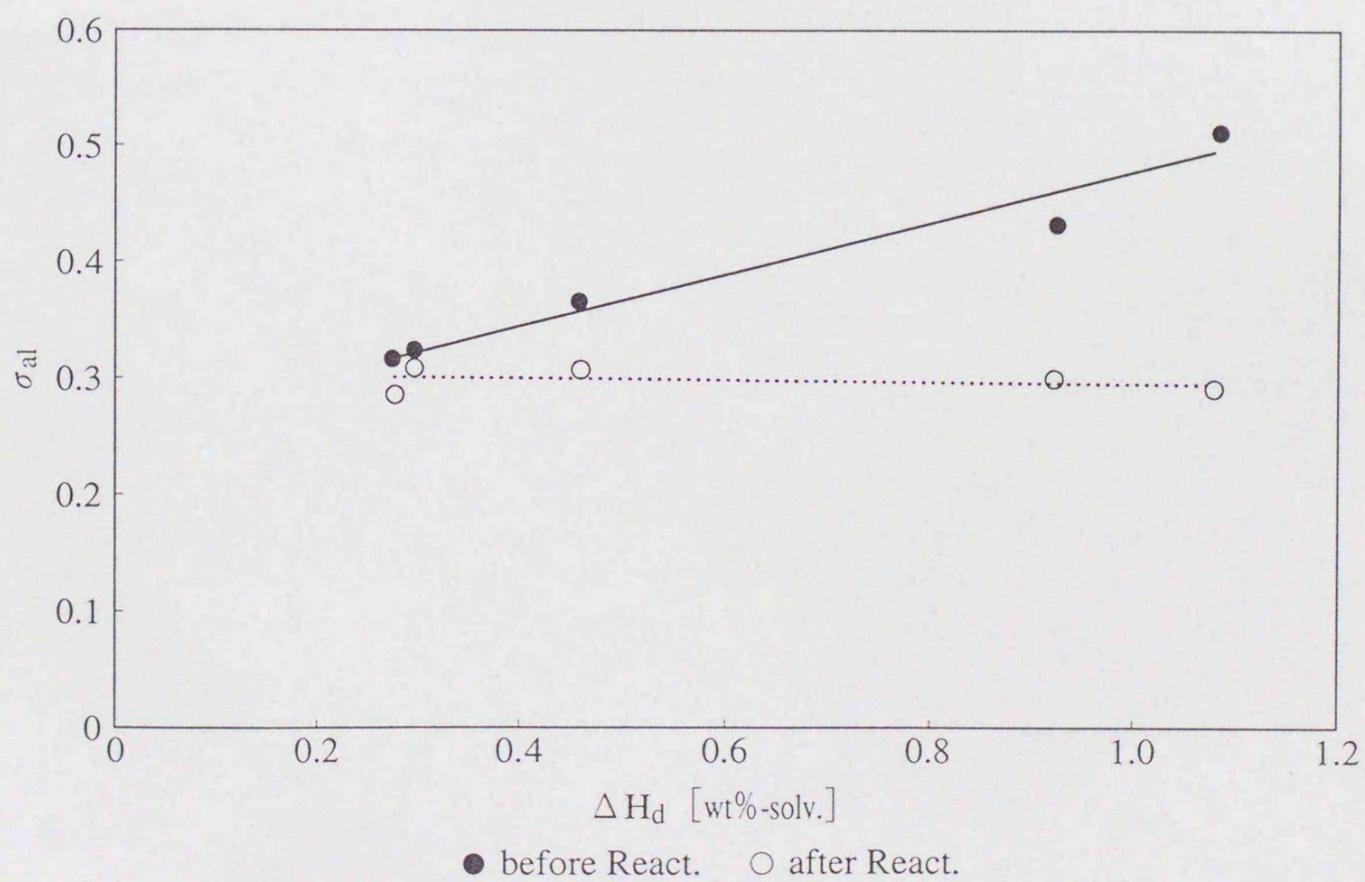


Fig. 3.3.2-10 Substitution of Aromatic System ( $\sigma_{al}$ ) of H.H.S. before and after Liquefaction

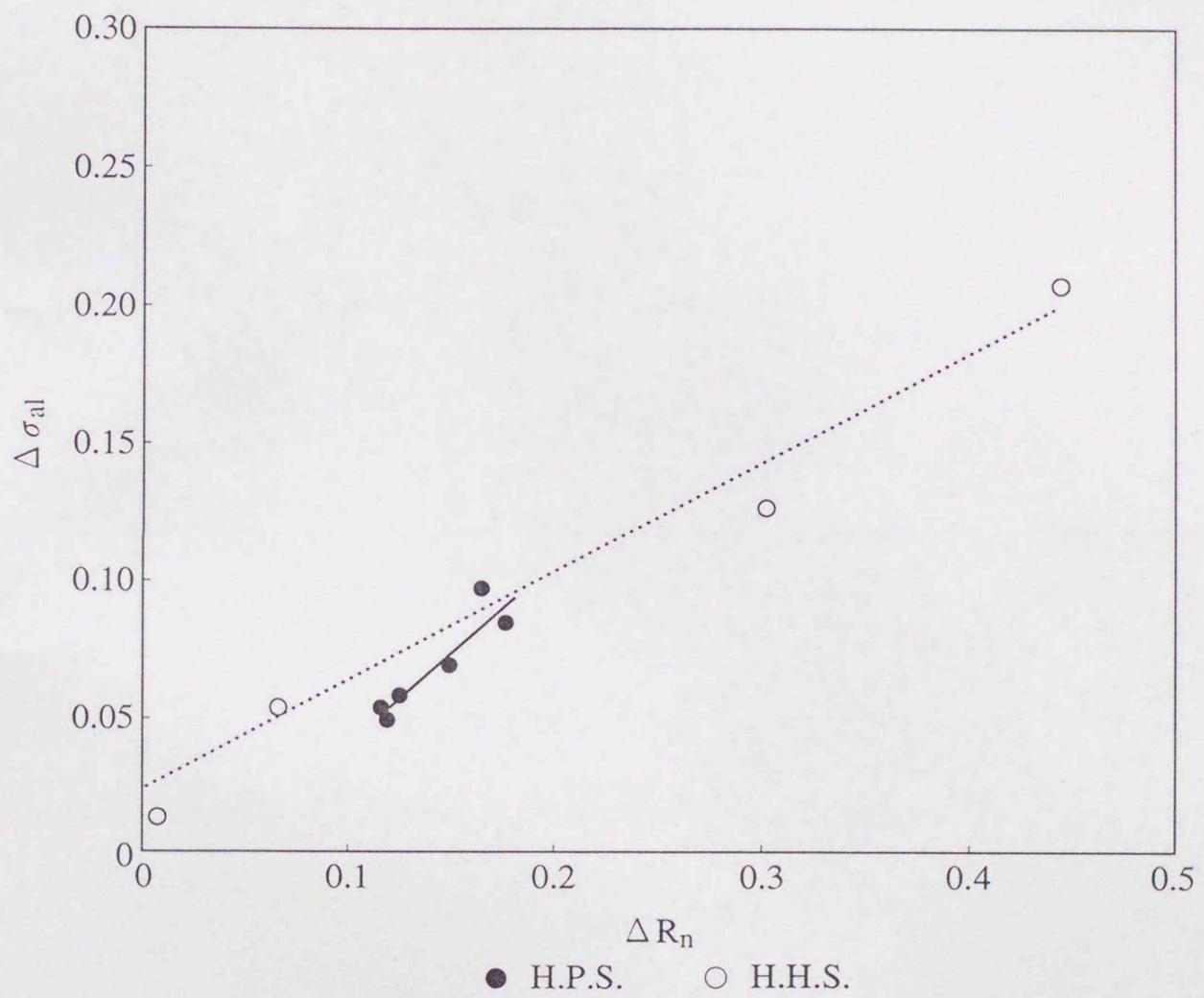


Fig. 3.3.2-11 Relationship between  $\Delta R_n$  and  $\Delta \sigma_{al}$

Table 3.3.2-4 Properties of Solvent after Liquefaction

No.	U.A.		<sup>1</sup> H-NMR												
	H/C		fa	H <sub>a</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>d</sub>	R	R <sub>a</sub>	R <sub>n</sub>	R <sub>n</sub> /R	σ <sub>al</sub>	L <sub>n</sub>	
P.S.	1.19		0.63	0.36	0.28	0.25	0.11	0.61	1.82	1.18	0.64	0.35	0.28	2.30	
11	1.15		0.63	0.35	0.34	0.23	0.08	0.67	1.83	1.06	0.77	0.42	0.33	1.94	
12	1.15		0.63	0.36	0.33	0.23	0.09	0.77	1.83	1.12	0.71	0.39	0.31	1.98	
13	1.18		0.61	0.34	0.29	0.27	0.11	0.84	1.78	1.07	0.71	0.40	0.31	2.25	
14	1.17		0.59	0.31	0.34	0.26	0.10	0.90	1.86	1.08	0.79	0.42	0.36	2.04	
15	1.22		0.57	0.29	0.32	0.28	0.11	0.93	1.81	1.02	0.79	0.44	0.36	2.21	
H.S.	1.05		0.69	0.41	0.32	0.20	0.07	0.53	1.97	1.39	0.58	0.30	0.28	1.83	
21	1.08		0.67	0.38	0.34	0.22	0.08	0.51	1.95	1.35	0.59	0.30	0.31	1.87	
22	1.08		0.66	0.37	0.33	0.22	0.08	0.64	1.95	1.28	0.66	0.34	0.30	1.92	
23	1.10		0.65	0.36	0.31	0.24	0.09	0.70	1.92	1.34	0.58	0.30	0.30	2.08	
24	1.12		0.64	0.35	0.29	0.26	0.10	0.75	1.91	1.39	0.51	0.27	0.29	2.22	

※ P.S. : Process recycle solvent, H.S. : Heavy solvent

No.11 ~ 15 : Hydrogenated process recycle solvent

No.21 ~ 24 : Hydrogenated heavy solvent

U.A. : Ultimate analysis (JIS·M-8813)

<sup>1</sup>H-NMR : JOEL·MY-60, fa ~ L<sub>n</sub> : Brown-Ladner method

H<sub>d</sub> : Donatable hydrogen calculated from PDQI

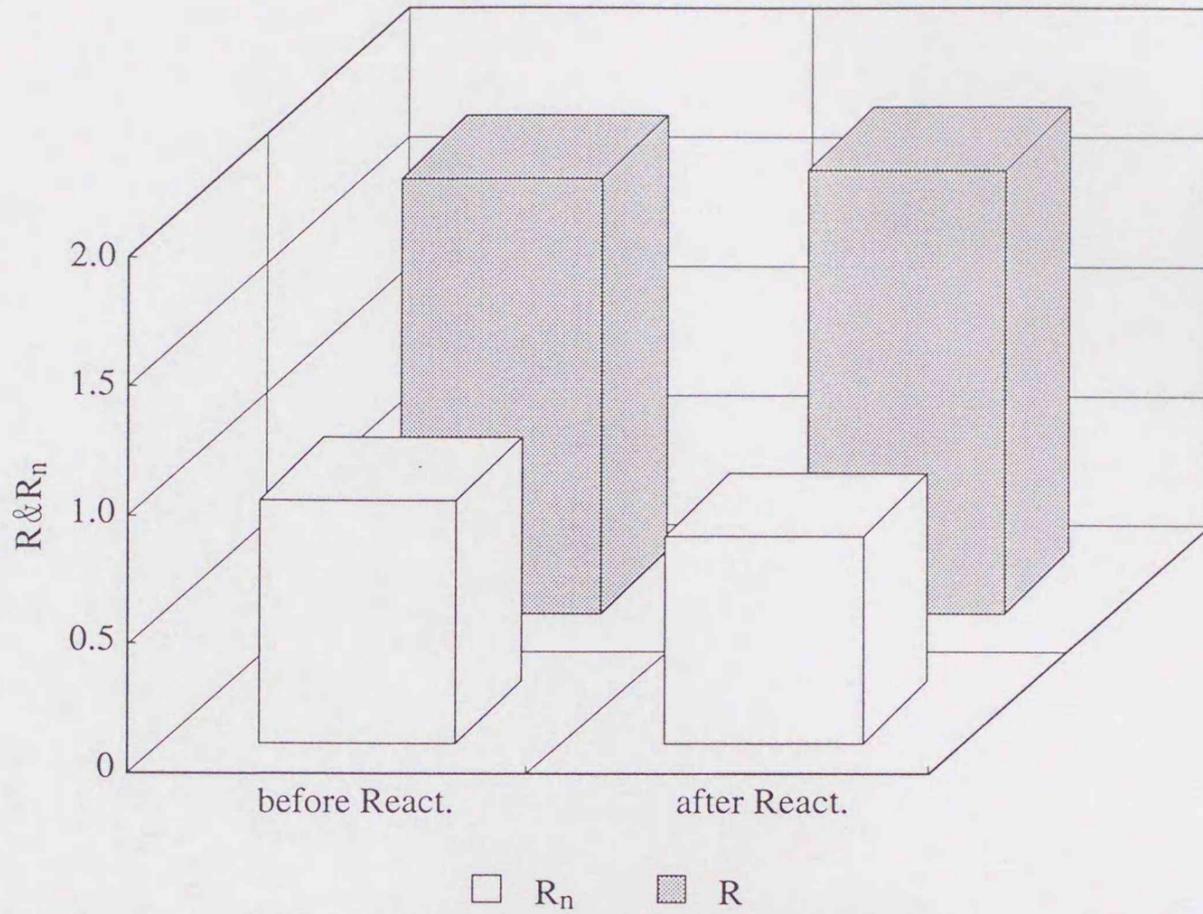


Fig. 3.3.2-12 R and R<sub>n</sub> of H.P.S. before and after Blank Test

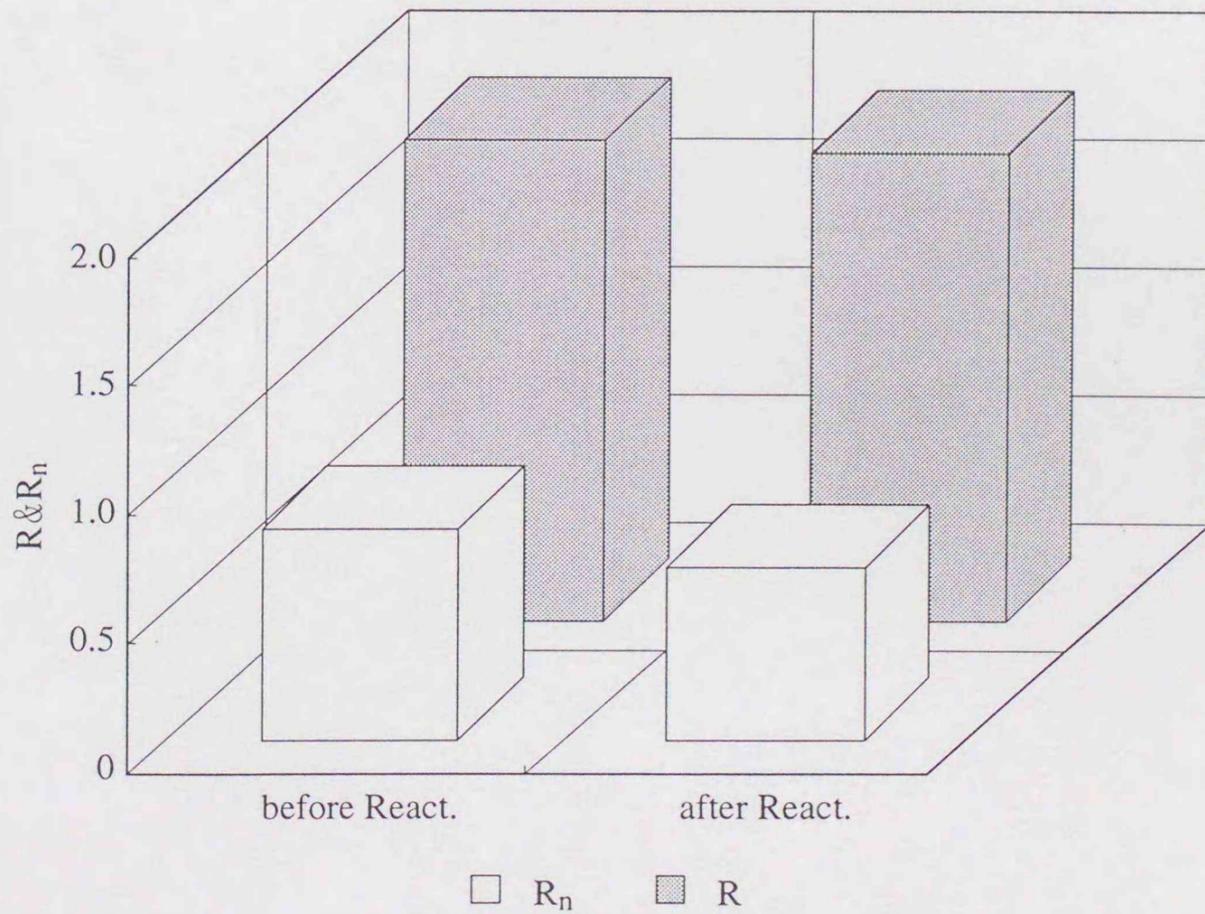


Fig. 3.3.2-13 R and R<sub>n</sub> of H.H.S. before and after Blank Test

Table 3.3.2-5 Results of Blank Test

No.	$\Delta H_2-G$	Gas [wt%-solv.]			Water	Oil [wt%-solv.]			
		Org.	Inorg.	Total		L.O.	M.O.	H.O.	Total
15	0.2	2.4	<0.1	2.4	<0.1	6.6	-3.2	-5.6	-2.2
23	0.2	3.2	<0.1	3.2	0.1	7.7	-2.1	-8.7	-3.1

※ Solvent : 360g, Synthetic pyrite : 7.2g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 6MPa, 723K, 60min

No.15 : Hydrogenated process recycle solvent, No.23 : Hydrogenated heavy solvent

$\Delta H_2-G$  : H<sub>2</sub> transferred from gas [wt%-d.a.f.]

Ave.C : Average carbon number of organic gas

L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

Table 3.3.2-6 Properties of Solvent after Blank Test

No.	<sup>1</sup> H-NMR												
	fa	H <sub>a</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	R	R <sub>a</sub>	R <sub>n</sub>	R <sub>n</sub> /R	L <sub>n</sub>	D.A. [wt%]		
15	0.49	0.23	0.34	0.32	0.11	1.75	0.82	0.93	0.53	2.33	L.O.	M.O.	H.O.
23	0.58	0.29	0.34	0.28	0.08	1.87	1.13	0.74	0.39	2.08	19.3	62.7	18.0
											16.4	51.6	32.0

※ Solvent : 360g, Synthetic pyrite : 7.2g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 6MPa, 723K, 60min

No.15 : Hydrogenated process recycle solvent, No.23 : Hydrogenated heavy solvent

<sup>1</sup>H-NMR : JOEL·MY-60, fa ~ L<sub>n</sub> : Brown-Ladner method

D.A. : Distillation analysis (ASTM·D-2887), L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

### 3.4 結 言

プロセス循環溶剤を用いた溶剤水素化実験および石炭液化実験を実施し、各溶剤留分の水素化反応特性と水素供与性能に関する基礎的な検討を行った結果、以下の点が明らかになった。

- (1) プロセス循環溶剤中の脂環芳香族化合物は芳香環数が少ないほど供与性水素の含有量が多い。また、いずれのフラクションも水素化反応によって供与性水素が増加するが、供与性水素の含有量が多い方が増加量も多くなる。溶剤が重質化すると多環の脂環芳香族化合物が増加するため、水素供与性能が低下するものと考えられる。ただし、水素化反応条件を苛酷化すると芳香環数が減少するとともに各フラクションの供与性水素の含有量が増加するため、水素供与性能を改善できる。
- (2) プロセス循環溶剤中の多環の脂環芳香族化合物は石炭液化反応条件下で水素供与体ラジカルの形態を保持しやすく、供与性水素の移行量が減少するものと考えられる。溶剤が重質化するとこれらが増加して供与性水素の移行量が減少するため、液収率が低下する。ただし、水素化反応条件を苛酷化すると芳香環数が減少して供与性水素の移行量が増加するため、液収率は上昇する。
- (3) 石炭液化反応条件下ではプロセス循環溶剤中の芳香族化合物は開環反応がほとんど生起せず、ナフテン環の脱水素反応が生起して芳香環化するものと推察される。このとき脱離した水素は石炭の熱分解フラグメントに移行してこれを低分子化、安定化するとともに、芳香族化合物（石炭および溶剤自身）の側鎖の ipso 位に作用し、これを切断してガスを生成する。ナフテン環の脱水素反応の発生量（水素移行量）と脂肪族側鎖の脱離反応の発生量（ガス生成量）はほぼ比例関係にあるものと推定され、水素供与性能の高い重質溶剤を用いるとこれらは大きく増加する。

以上より、プロセスにおいて循環溶剤が重質化した場合は水素化反応

条件を苛酷化することにより、芳香環数の少ない脂環芳香族化合物（供与性水素の含有量と移行量が多い成分）を増加させ、溶剤の水素供与性能が改善できる見通しを得た。

## 第4章 石炭液化プロセスの改善 — NEDOLプロセスを例として —

### 4.1 緒言

直接液化法において石炭の熱分解反応および水素化分解反応を促進して熱分解フラグメントを低分子化、安定化するために、触媒と水素供与性溶剤が用いられる。石炭処理量が150t/dのPPでは液化触媒が約5t/d消費され、溶剤が225t/d循環使用される。30,000t/d以上と予想される工業的規模では、これらの使用量はPPの200倍以上になる。液化触媒と水素製造費用が液化油製造コストに占める割合は大きく、現状で工業化する場合は第1章の試算結果から20%以上になると推定される。このため、これらのコスト低減が技術的最重要課題である。PPの設計基準触媒である合成硫化鉄は大量生産方法が確立されておらず、現状では製造コストの大幅な低減が見込めない。さらに、溶剤性状を一定に制御する方法が確立されていないため、現状では水素利用効率が最適化できない。

本研究では前章までに安価で多量に使捨てができる天然パイライトの触媒反応機構と活性発現機構、および水素利用効率の改善に関する循環溶剤の水素化反応特性と水素供与性能について検討を行い、基礎的知見を得た。本章ではこれらを用いてNEDOLプロセス工業化のための具体的方策に関する検討を行い、天然パイライト粉碎触媒製造システムの構築、および循環溶剤性状制御システムの提案を試みた。

## 4. 2 石炭液化触媒製造システム

### 4. 2. 1 前書き

第2章から工業用触媒として平均粒径がサブミクロンとなるまで粉碎した天然パイライトが有利であることが判明した。しかしながら、粉碎後の天然パイライトは酸化劣化しやすいため、プロセスでは酸化抑制手段を持つオンラインの粉碎工程を設け、粉碎後は直ちに使用するシステムを構築する必要がある。また、天然パイライトをサブミクロンまで連続粉碎できる装置や、粉碎後の天然パイライトを定量的に輸送する方法については検討されていない。

本節では各種粉碎装置を用いた天然パイライトの連続粉碎実験およびハンドリング性評価を実施し、システム設計と性能確認を行って、大量かつ安価に天然パイライト粉碎触媒を安定供給できるシステムの構築を試みた。

### 4. 2. 2 実験

工業的規模で連続粉碎が可能な乾式ローラーミル（石川島播磨重工業(株)製スーパーハイブリッドミル、テスト機はPP想定規模の約1/60のSH-150型）、湿式攪拌ミル（Draiswerke(株)製ビーズミル、テスト機はPP想定規模の約1/2のPM-DCP3型）、および湿式ボールミル（三菱重工業(株)製ウルトラファインミル、テスト機はPP想定規模の約1/20のAT-60型）の3種類の粉碎装置を用いて天然パイライトの連続粉碎実験を行った。各装置の外観および粉碎概念を図4.2.2-1～6に、実験条件を表4.2.2-1に示す。

粉碎原料はフィンランドのオートクンプ鉱山産天然パイライト（精製鉱石）を用いた。これは第2章で用いた花岡鉱山産に比べて不純物の含有量が少なく、フェライト用原料として日本に定常的に輸入されているため、工業用触媒として有望である。オートクンプ鉱山産天然パイライトの性状を表4.2.2-2に示す。なお、乾式ローラーミルにおいては粉碎層厚を確保するため、また湿式攪拌ミルおよび湿式ボールミルにおいては原料と粉碎溶媒の濡れ性を確保するため、原料を事前に乾燥す

る必要がある。このため、原料は天日乾燥して水分を約1.5wt%に減じた後実験に供したが、乾式ローラーミルではさらに0.8wt%以下まで乾燥しないと粉碎できなかった。

実験時は粉碎試料の大気接触を抑制する目的で乾式ローラーミルの分級用ガスを窒素とした。しかしながら、装置の構造上大気を完全に遮断することができず、装置内の酸素濃度は14%以下には低下しなかった。湿式攪拌ミルおよび湿式ボールミルの粉碎溶媒はP S Uのタニトハルム炭装入運転時の初期に得られた水素化後溶剤（プロセス初期溶剤）を用いた。プロセス初期溶剤はほとんど酸素を含まず、粉碎後は触媒とともにそのまま反応系に供給できる。タニトハルム炭はインドネシア産の亜瀝青炭でP Pの運転基準炭であるため、タニトハルム炭由来の溶剤を用いてP Pへの適用性を検討した。タニトハルム炭の性状を表4. 2. 2-3に、プロセス初期溶剤の性状を表4. 2. 2-4に示す。

粉碎試料の粒度分布測定には日機装機製 Microtrac・F R A型レーザー回折式粒度分布測定装置を用いたが、一部の現場分析はテスト機メーカーが所有するCilas 機製850型を使用した。

つぎに、湿式ボールミルから得られた2種類の粉碎試料（ $D_{50}=2\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ ）を用いて触媒スラリーの沈降性を評価した。実験は粉碎溶媒を含む粉碎試料500gを1ℓ（90mmΦ×180mm）のガラスポットに入れ、室温で3～30日間静置した。つづいて、ポットを60度に傾斜し2分間保持して上澄を流去した後、さらに90度に傾斜し2分間保持して上層を流出させた。留出物と残留物はそれぞれ380Kで粉碎溶媒を乾燥除去して固形分濃度を算出した。ここで、留出物の固形分濃度はいずれも定量下限以下（<2wt%）であったため、ポット内の残留率を沈澱率と仮定した。

さらに、上記と同様の粉碎試料を用いて触媒スラリーの流動特性を評価した。Haake 機製R V 2 0型精密回転粘度計を用い、試料の回転速度を連続的に上昇してせん断応力と粘性係数を測定した。

以上の検討結果を用いて天然パイライト粉碎触媒製造装置を設計し、PPに設置した。さらに、これから得られた粉碎触媒をPSUの石炭液化実験に供して性能評価を行った。PSUの実験フローを図4.2.2-7に、実験条件を表4.2.2-5に示す。解析方法は2.2.3章の実験シリーズ2と同様とした。

#### 4.2.3 結果および考察

連続粉碎実験結果を図4.2.3-1~7および表4.2.3-1~3に示す。図4.2.3-1~2および表4.2.3-1より、乾式ローラーミルは実験開始から10時間以上経過した後製造量が一定に達し、その後は平均粒径が約 $0.8\mu\text{m}$ の粉碎試料が安定して得られることがわかる。また、粉碎試料の粒度分布が狭いことから高い分級能力を持つものと推察される。ただし、実験中は常にミル排石（未粉碎物の排出）が認められ、途中で粉碎条件を苛酷化（ローラー圧下圧力の上昇および粉体移送風量の低下）しても粉碎粒度はほとんど変化しない。これらのことから、乾式ローラーミルは粉碎能力が低く、単位処理量あたりの容積が大きいため、スタートアップや条件変更に時間を要するものと考えられる。

図4.2.3-3と5および表4.2.3-2より、湿式攪拌ミルは粉碎開始後1時間以内に定常状態に達して平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ （Microtrac測定値）の粉碎試料が得られるが、粉碎粒度の変動が大きいことがわかる。また、粉碎条件の苛酷化（ローター回転数の上昇）に伴ってさらに細粒化することから高い粉碎能力を持つものと推察される。ただし、実験時間の経過とともに粉碎動力が低下する傾向が認められる。これらのことから、湿式攪拌ミルは粉碎能力が高くスタートアップや条件変更が容易だが、原料粒度や供給量等のわずかな変動の影響を受けやすいものと考えられる。さらに、粉碎媒体の摩耗速度がはやく粉碎動力が低下しやすいものと考えられる。図4.2.3-4より、粉碎試料に $1\sim 20\mu\text{m}$ の粗粒が含まれることから低分級能力や粒子凝集の可能性がある。

図4.2.3-6~7および表4.2.3-3より、湿式ボールミル

のスタートアップ時間は乾式ローラーミルに近い約6時間を要することがわかる。ただし、定常に達した後は平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$  (Microtrac測定値)の粉碎試料が安定して得られる。粉碎試料の粒度分布は湿式攪拌ミルと同様の傾向を示す。これらのことから、湿式ボールミルは乾式ローラーミルと湿式攪拌ミルの粉碎特性を併せ持ち、粉碎能力が高く一定粒度の試料を安定して製造できるが、単位処理量あたりの容積が大きくスタートアップや条件変更に時間を要するものと考えられる。

以上より、工業用の天然パイライト粉碎触媒製造システムとして湿式粉碎方式が有利と考えられる。乾式粉碎装置は試料の酸化抑制のために不活性ガスを導入する必要があるが、湿式粉碎装置はプロセス内を流通する循環溶剤が利用できる。このうち湿式攪拌ミルの粉碎能力が高く最も有利であるが、その反面原料変動の影響を受けやすく粉碎媒体の摩耗速度がはやいため、その前段に安定性の高い湿式ボールミルを設置した二段粉碎方式を採用する。湿式ボールミルで粗粉碎することにより、原料変動の影響を受けず一定粒度の試料を安定して湿式攪拌ミルに供給できるとともに、湿式攪拌ミルの摩耗を緩和することができる。各装置の粉碎条件については湿式ボールミルを苛酷化すると上記の面でさらに有利になるが、表4.2.3-2~3に示すように粉碎効率は湿式攪拌ミルの方が高い(動力原単位が低い)ため、システム全体の所要動力が増加する。そこで、湿式ボールミルと湿式攪拌ミルのそれぞれに全粉碎動力の半分を分担させることにより、最も経済的で運転性に優れたシステムを構築する。原料の平均粒径を $50\mu\text{m}$ 、粉碎粒度を $0.7\mu\text{m}$ と仮定すると、装置設計で一般的に用いられるBondの式から<sup>4.2.3-1)</sup>、湿式ボールミルで約 $2\mu\text{m}$ まで粗粉碎した後湿式攪拌ミルで微粉碎することによりそれぞれの負荷が等しくなる。

つぎに、触媒スラリー静置実験結果を図4.2.3-8~9に示す。これらより、触媒スラリーを静置すると濃度偏差が生じて沈澱することがわかる。ただし、初期のスラリー濃度および粒度に関係なく沈澱物の固形分濃度は60~70wt%となり容易に拡散および移送ができる(ソフト

パック)。このため、プロセスにおいて湿式粉碎試料の濃度を60~70wt%に設定すると保管や移送時の濃度偏差が生じず、ハンドリングが容易になるものと考えられる。

つぎに、触媒スラリーの流動曲線を図4.2.3-10に示す。60wt%濃度の触媒スラリーは降伏せん断応力が高く、高粘度の擬塑性流体であることがわかる。このため、移送中は沈降しないが水平配管中に静置すると高粘度スラリーが残留する可能性がある。プロセスにおいてはスラリー配管径を大きくして圧力損失の増大を防ぐとともに、傾斜をつけて残留物の発生を抑制する必要がある。

以上の検討結果をもとに、PPにオンラインの天然パイライト粉碎触媒製造装置を設計、設置した。フローシートを図4.2.3-11に示す。このシステムは湿式ボールミルと湿式攪拌ミルの二段粉碎方式により約5t/dの生産能力を有する。スラリー配管はすべて呼び径25A以上で、15度の傾斜角をつけて敷設した。コンテナバッグで搬入された粒径が1mm以下、水分が5wt%以下の原料天然パイライトをホッパーに一旦貯蔵し、スチームによる間接乾燥機で水分を1wt%以下に乾燥する。乾燥試料を配管内でプロセス循環溶剤と混合して60wt%濃度のスラリーにした後、湿式ボールミルに装入する。湿式ボールミルでは平均粒径が約2 $\mu$ mになるまで粗粉碎する。この粗粉碎スラリーを中間タンクを經由して湿式攪拌ミルの粉碎圧力まで昇圧し、湿式攪拌ミルで平均粒径が約0.7 $\mu$ mまで微粉碎して触媒スラリーを調製する。触媒スラリーは製品タンクから流量調整されてそのまま石炭液化プロセスに移送する。

実際にこのシステムから得られた触媒スラリーを用いたPSUの石炭液化実験結果を表4.2.3-4に示す。これより、天然パイライト粉碎触媒を用いると合成硫化鉄に比べて液収率がわずかに低下することがわかる。これについては、粉碎触媒が保管および移送中に凝集した可能性と、PSUにおいて粉碎触媒を断続投入したため反応が不安定化した可能性がある。これらを差引くとPPで調製された天然パイライト粉碎触媒は合成硫化鉄に匹敵する性能を持つものと考えられる。

#### 4. 2. 4 まとめ

天然パイライトの粉碎実験およびハンドリング性評価を実施し、天然パイライト粉碎触媒製造設備のシステム設計と性能確認を行った結果、以下の点が明らかになった。

- (1) 工業用触媒製造システムとして、天然パイライトをプロセス循環溶剤中で湿式粉碎する方式が有利である。安定性に優れた湿式ボールミルを前段に設置して粗粉碎を行い、後段に粉碎性能が高い湿式攪拌ミルを設置して微粉碎を行う二段粉碎方式が、経済性および運転性の観点から最適である。
- (2) 天然パイライトを湿式粉碎した触媒スラリーは高粘度の擬塑性流体である。スラリー濃度を60~70wt%に設定するとともに移送配管径を大きくとって傾斜をつけることにより、スラリーの沈降や配管内残留を抑制できる。
- (3) これらの観点から設計、設置された天然パイライト粉碎触媒製造装置で調製された触媒は従来の合成硫化鉄に匹敵する性能を持つものと考えられる。ただし、溶剤中の粒子凝集による性能低下を抑制するため、調製後の触媒は直ちに使用する必要がある。

以上より、天然パイライトを湿式二段粉碎することにより、大量かつ安価に工業用触媒が安定供給できることを確認した。

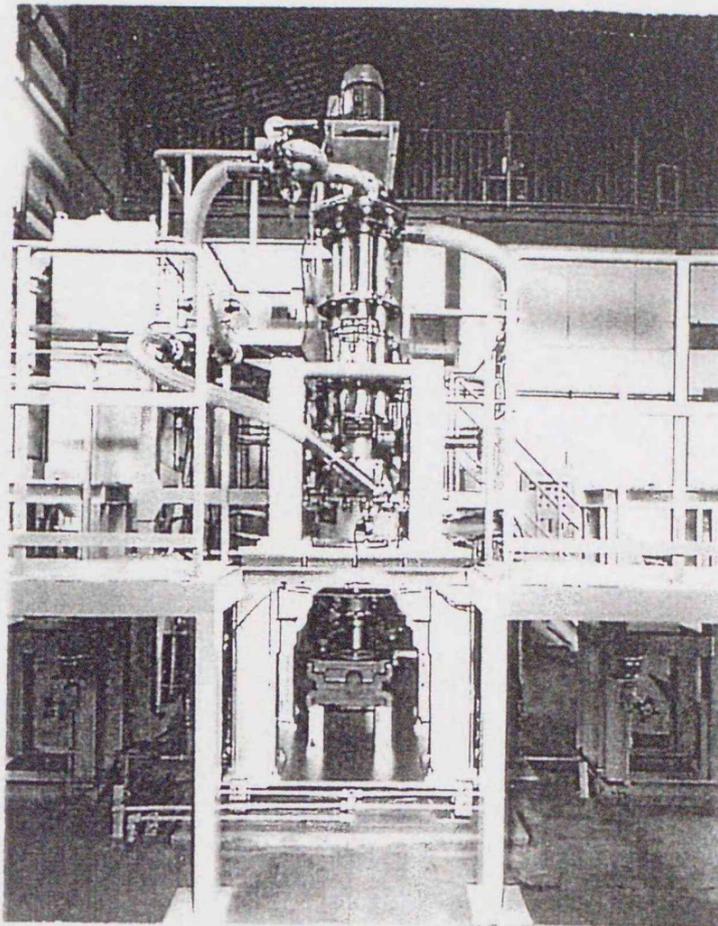


Fig. 4.2.2-1 Outlook of Roller Mill (IHI·SH-150)

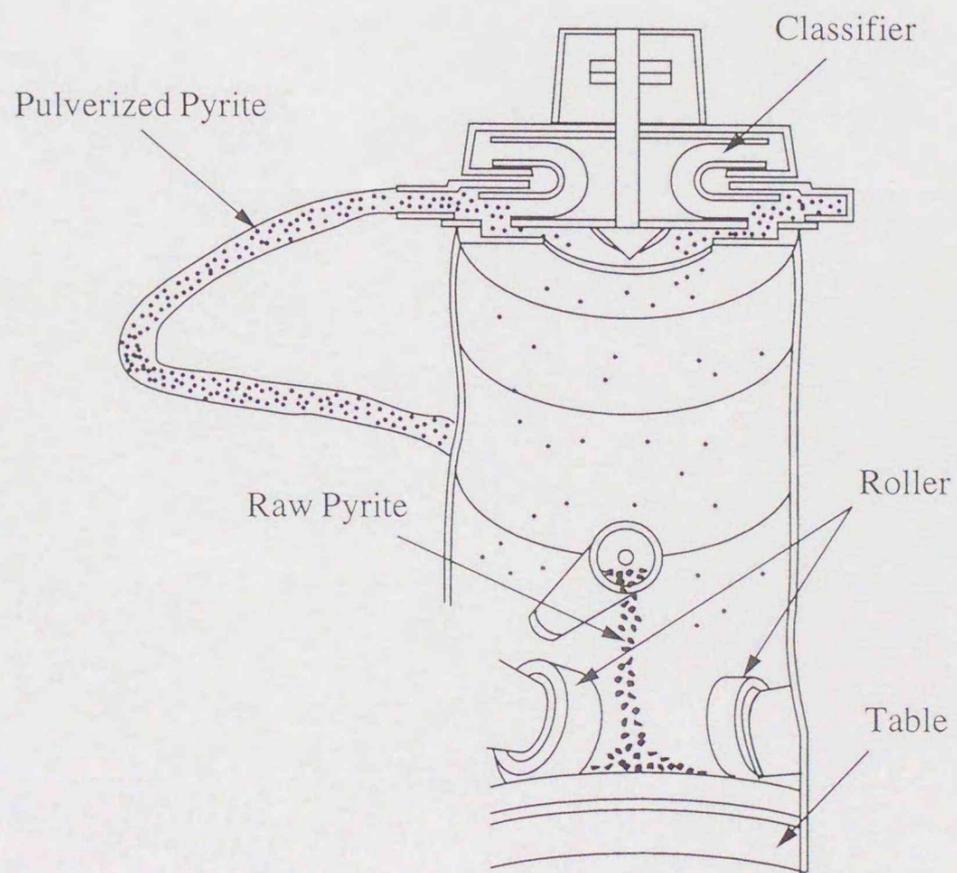


Fig. 4.2.2-2 Pulverization Mechanism of Roller Mill

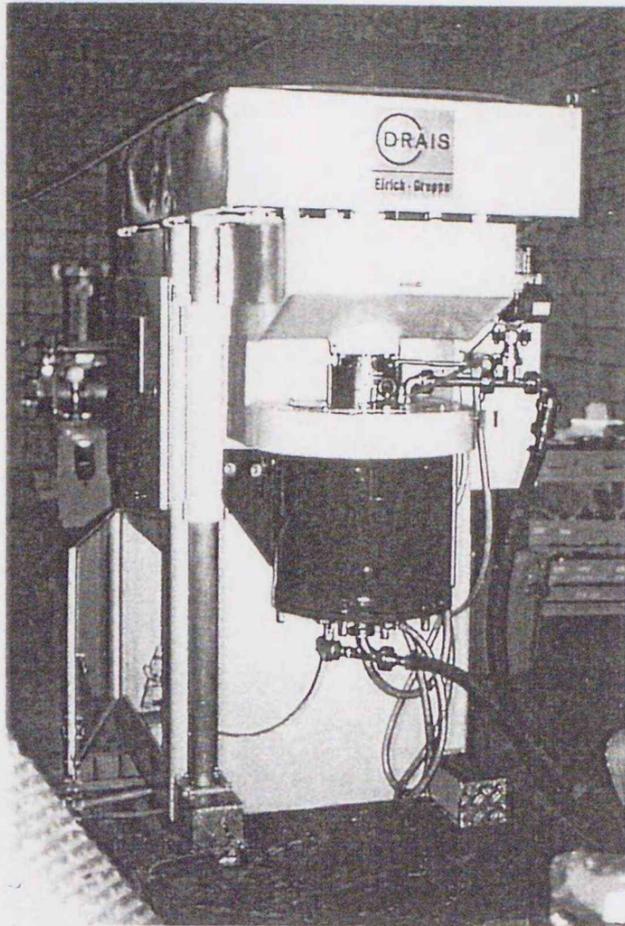


Fig. 4.2.2-3 Outlook of Agitated Mill (Draiswerke·PM-DCP3)

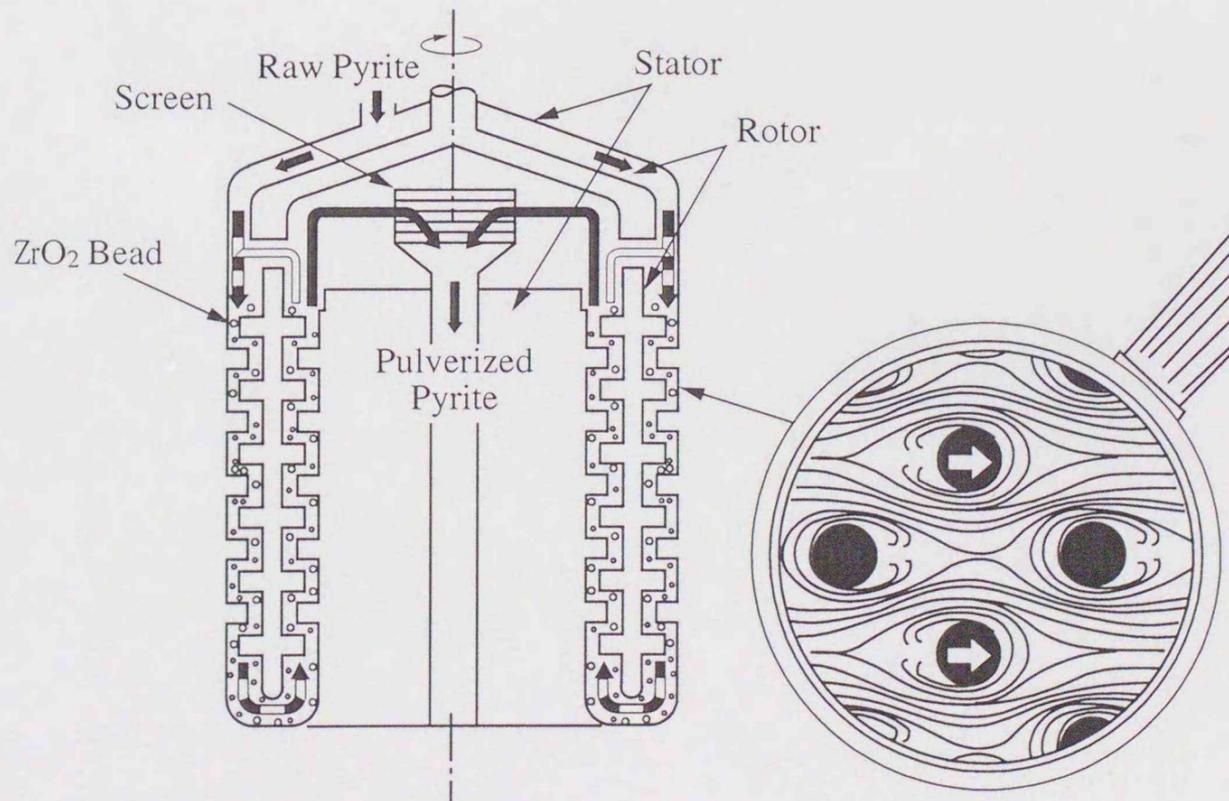


Fig. 4.2.2-4 Pulverization Mechanism of Agitated Mill

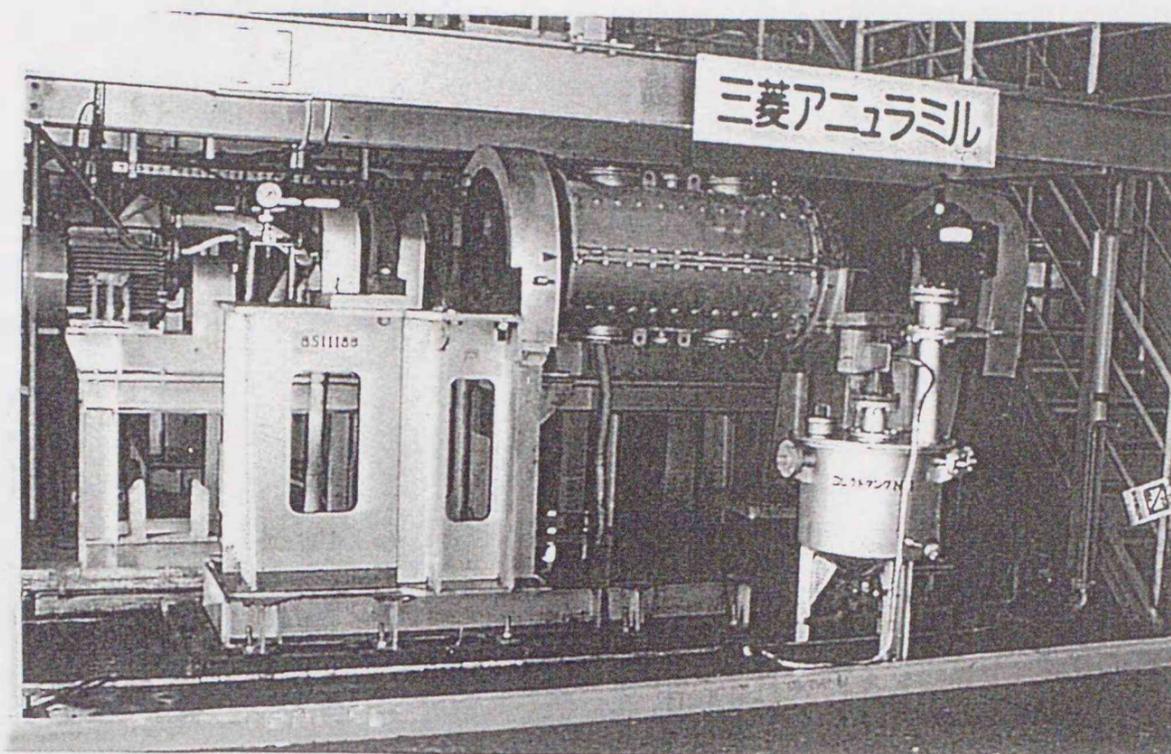


Fig. 4.2.2-5 Outlook of Ball Mill (MHI·AT-60)

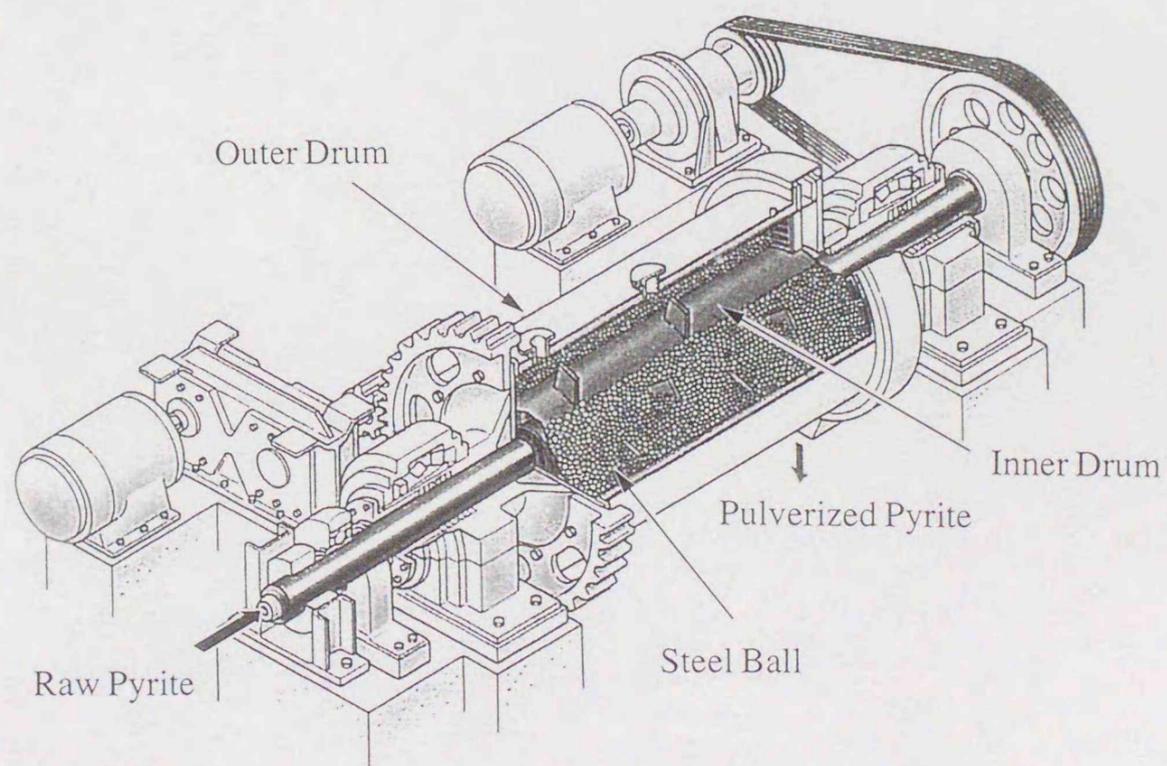


Fig. 4.2.2-6 Pulverization Mechanism of Ball Mill

Table 4.2.2-1 Pulverization Conditions

Apparatus		Feed Conditions		Operation Conditions	
Mill	Classifier	Atm./Solv.	Mois. [wt%]	Feed [kg/h]	Op. Time
Roller	Centrifugal	N <sub>2</sub>	0.8	3.5	9h/d × 5d
Agitated	0.5mm · Screen	P.I.S.	1.5	62.5	3h
Ball	6mm · Screen	P.I.S.	1.5	11.3	6h/d × 7d

※ Atm./Solv. : Atmosphere or Solvent

Mois. : Moisture of raw pyrite

P.I.S. : Hydrogenated process initial solvent

Roll P. : Roll pressure [kg/cm<sup>2</sup>], Gas : Recycle gas [m<sup>3</sup>/min]

Slurry D. : Slurry density [wt%], Rotor R. : Rotor revolution [rpm]

Drum R. : Drum revolution [rpm]

Table 4.2.2-2 Properties of Raw Pyrite

Ultimate Analysis [wt%]		Median Diameter	
Fe	S	D <sub>50</sub> [ $\mu$ m]	Surface Area [m <sup>2</sup> /g]
45.8	49.8	52.9	0.6

※ S : JIS·M-8813 (Leco·SC-132)

Fe : JIS·M-8812

D<sub>50</sub> : Laser diffraction method (Microtrac·FRA)

Surface Area : BET method (Belsorp·36)

Table 4.2.2-3 Properties of Tanitoharum Coal

Proximate Analysis [wt%-dry coal]		Ultimate Analysis [wt%-d.a.f.coal]			
Ash	Volatile Matter	C	H	N	Fe
5.9	46.1	73.7	5.2	1.6	0.6
					18.5

※ C, H, N : JIS·M-8813 (Parkin-Elmer·240C)

S : JIS·M-8813 (Leco·SC-132)

Fe : JIS·M-8812

O : Differential

Table 4.2.2-4 Properties of Hydrogenated Process Initial Solvent

Ultimate Analysis [wt%]				<sup>1</sup> H-NMR		Distillation Analysis [wt%]	
C	H	N	O	f	a	L.O.	M.O.
89.9	7.8	0.7	0.3	1.3	0.70	13.2	68.5
							18.3

※ C, H, N : JIS·M-8813 (Parkin-Elmer·240C)

S : JIS·M-8813 (Leco·SC-132)

Fe : JIS·M-8812

O : Differential

f a : Brown-Ladner method (JOEL·MY-60)

Distillation Analysis : ASTM·D-2887 (Hewlett-Packard·5880A)

L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

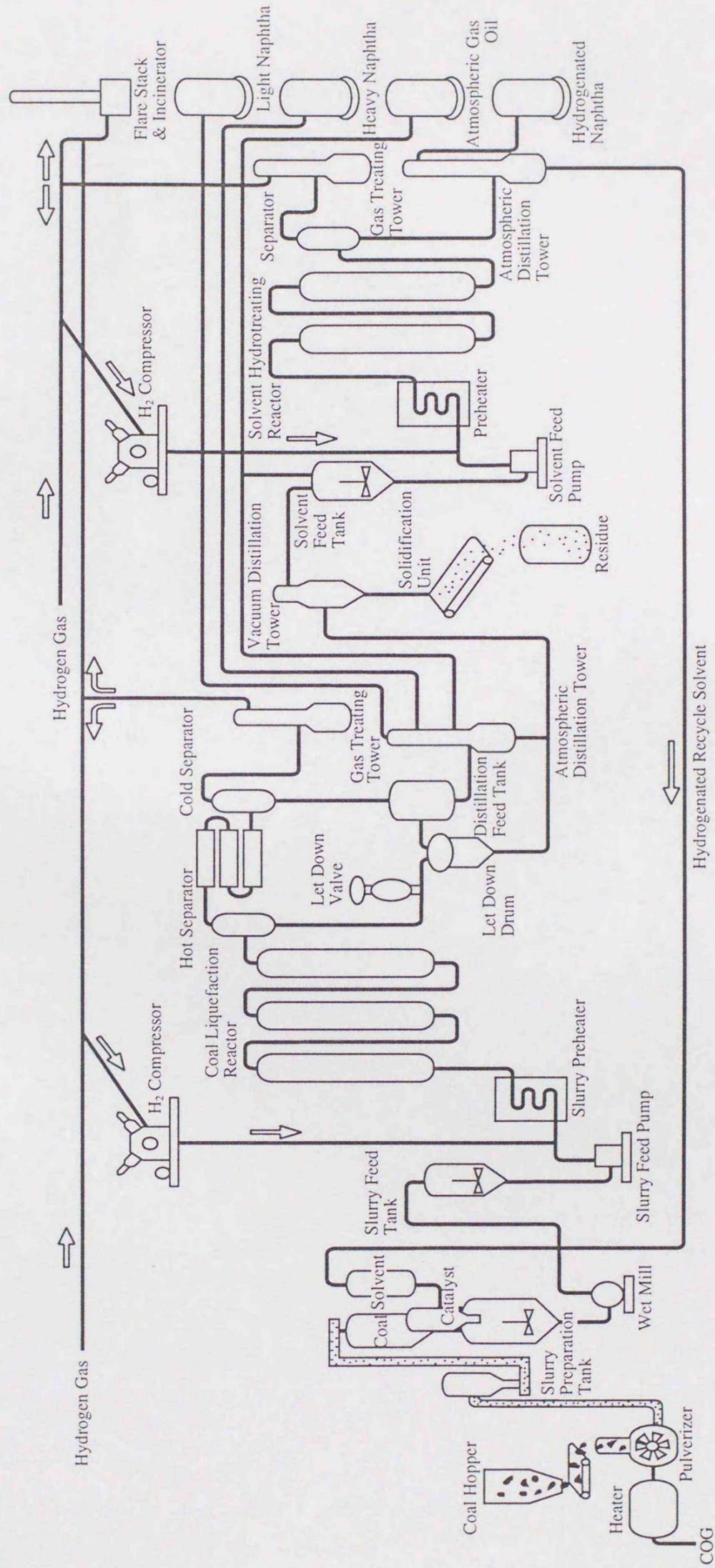


Fig.4.2.2-7 Flowdiagram of 1t/d Process Support Unit (PSU)

Table 4.2.2-5 Reaction Conditions of PSU Test

Coal	Feed Conditions			Reaction Conditions			
	Solv.	Catalyst	Slurry D.	Feed [t/d]	Temp. [K]	Press. [MPa]	Time [min]
Tn	H.P.S.	Pulverized Py.	40	2.5	738	17	60
Tn	H.P.S.	Synthetic Py.	40	2.5	738	17	60

※ Slurry D. : Slurry density [wt%]

Tn : Tanitoharum

H.P.S. : Hydrogenated process recycle solvent (fa=0.52)

Pulverized Py. : Pulverized pyrite, Synthetic Py. : Synthetic Pyrite

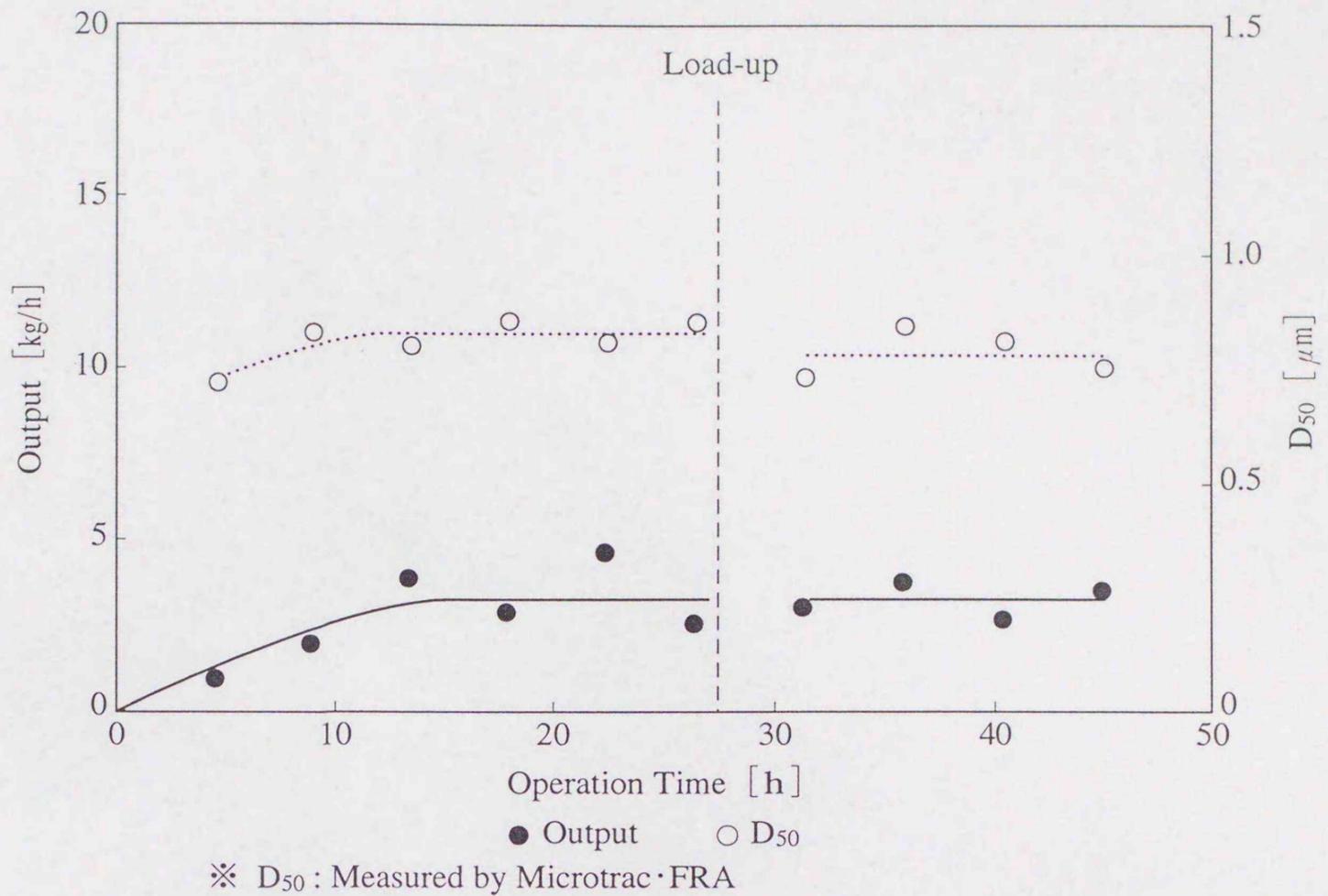


Fig. 4.2.3-1 Output Rate of Particles from Roller Mill

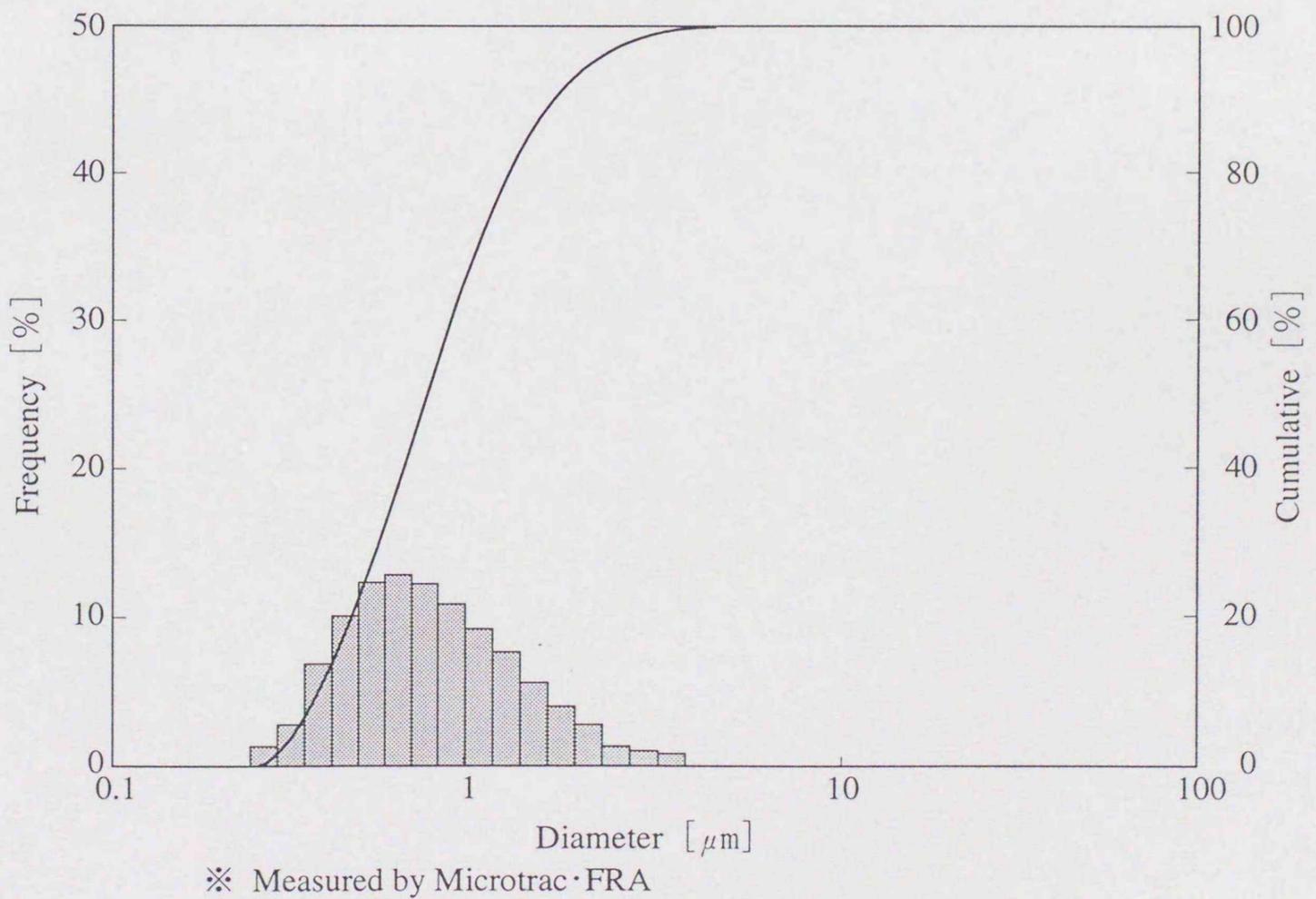


Fig. 4.2.3-2 Particle Size Distribution of Pulverized Pyrite by Roller Mill

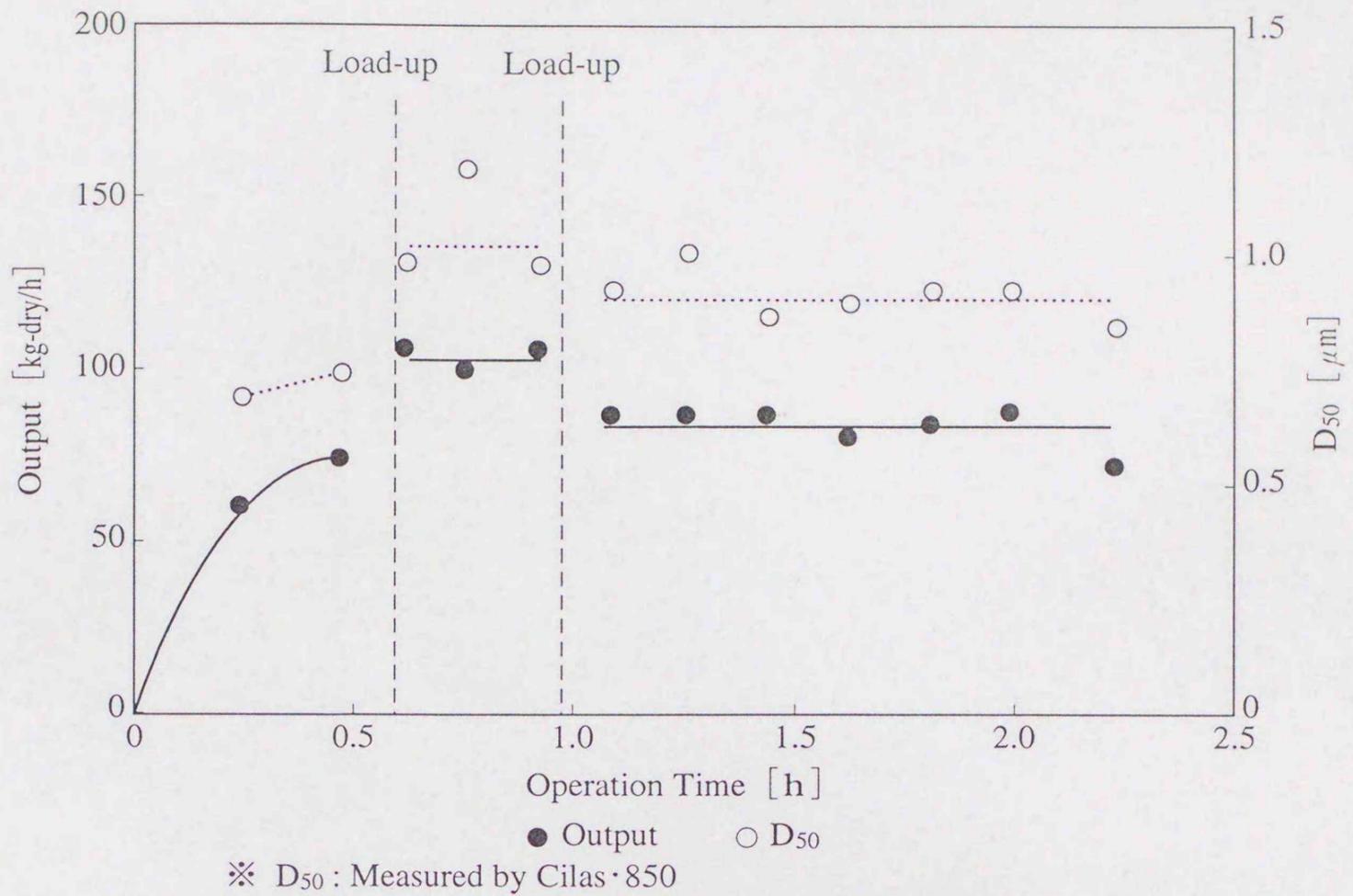


Fig. 4.2.3-3 Output Rate of Particles from Agitated Mill

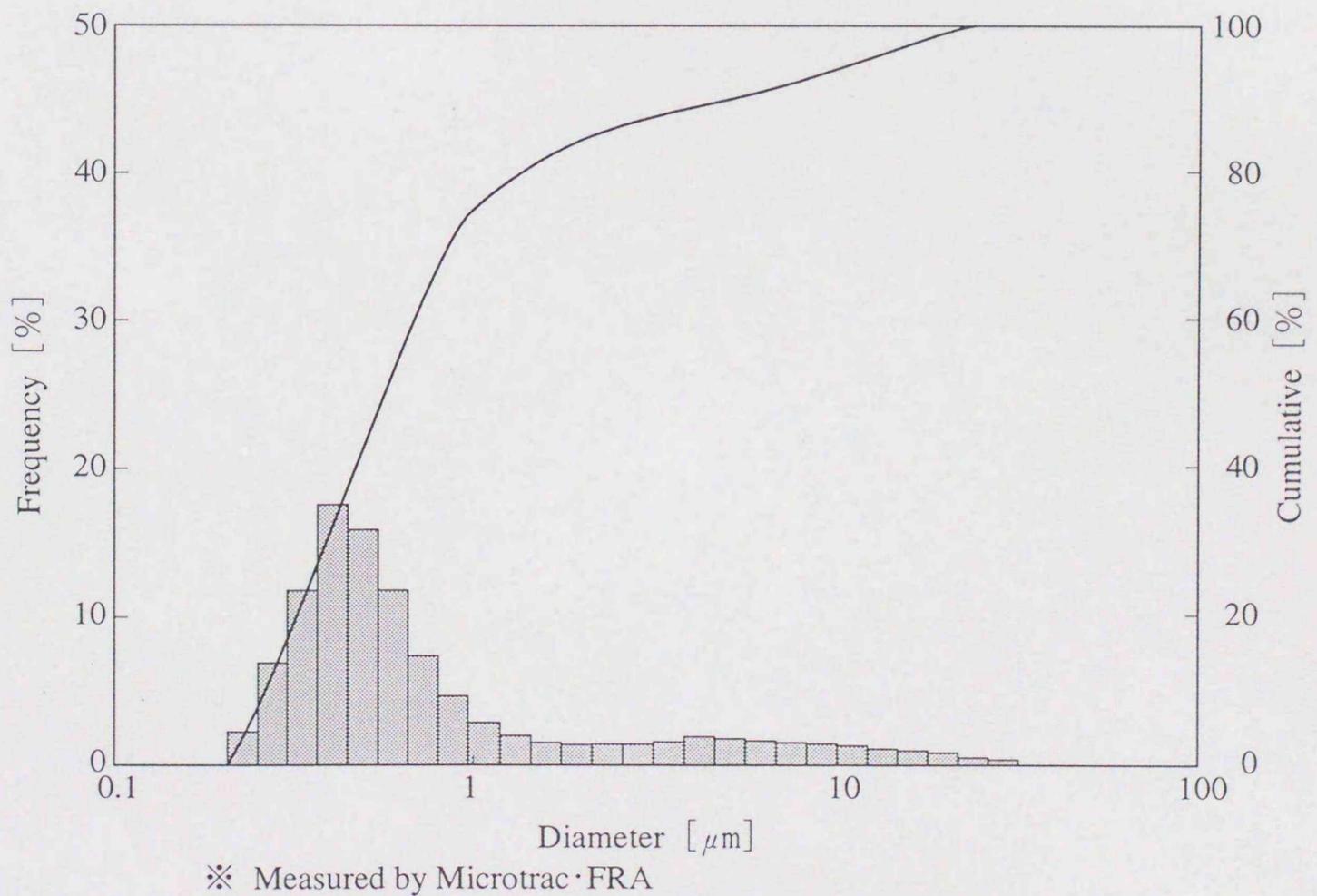


Fig. 4.2.3-4 Particle Size Distribution of Pulverized Pyrite by Agitated Mill

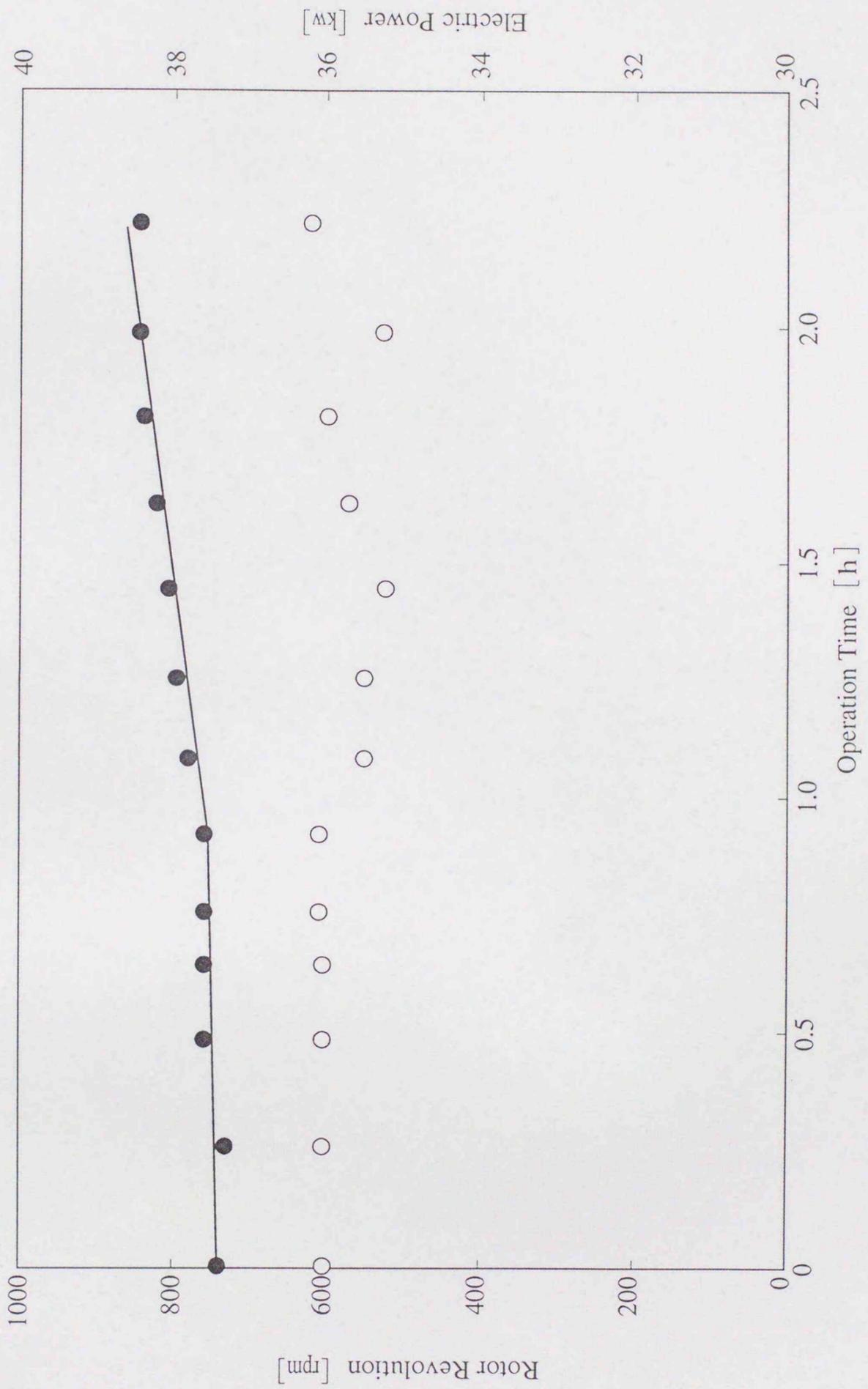


Fig. 4.2.3-5 Electric Power for Agitated Mill

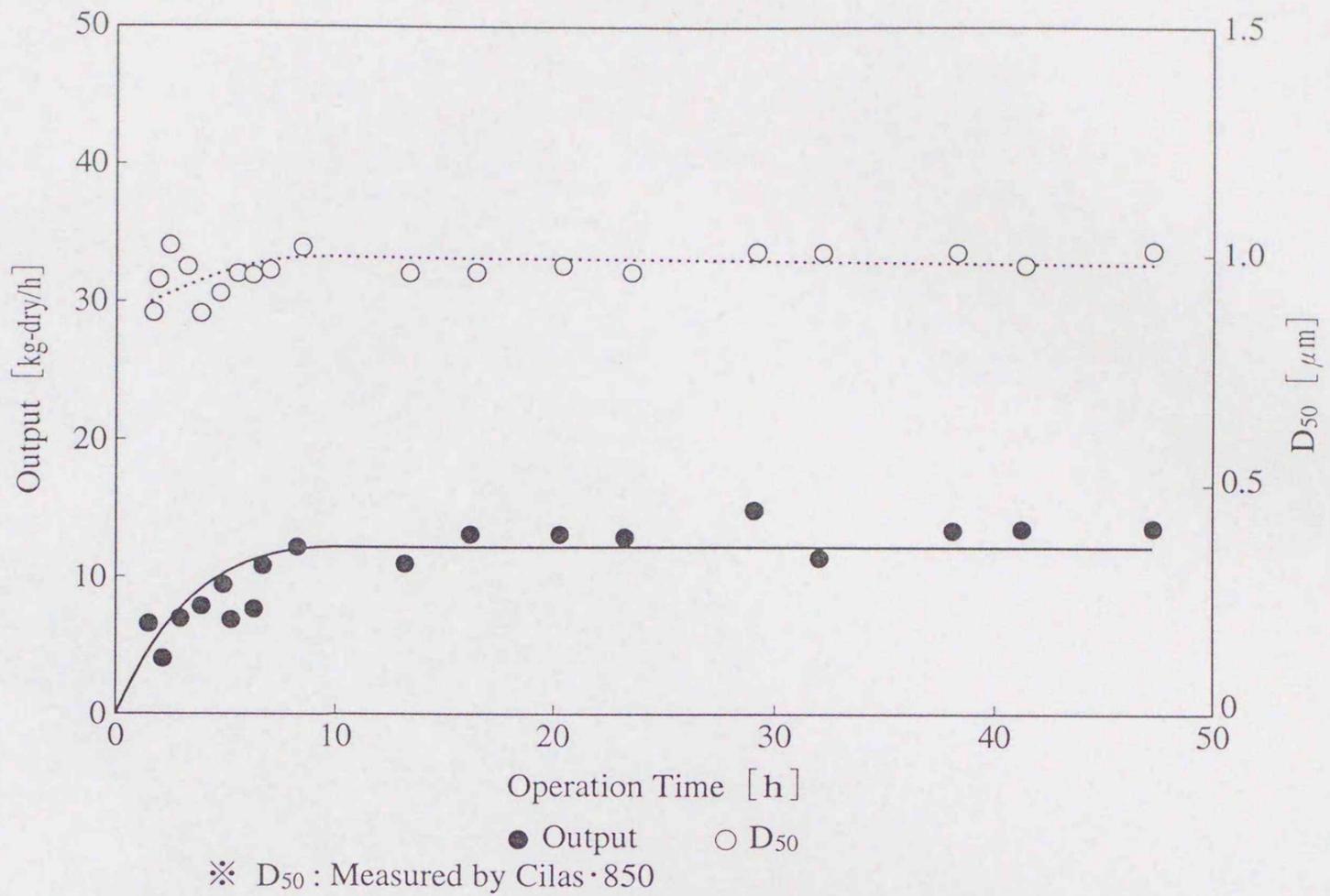


Fig. 4.2.3-6 Output Rate of Particles from Ball Mill

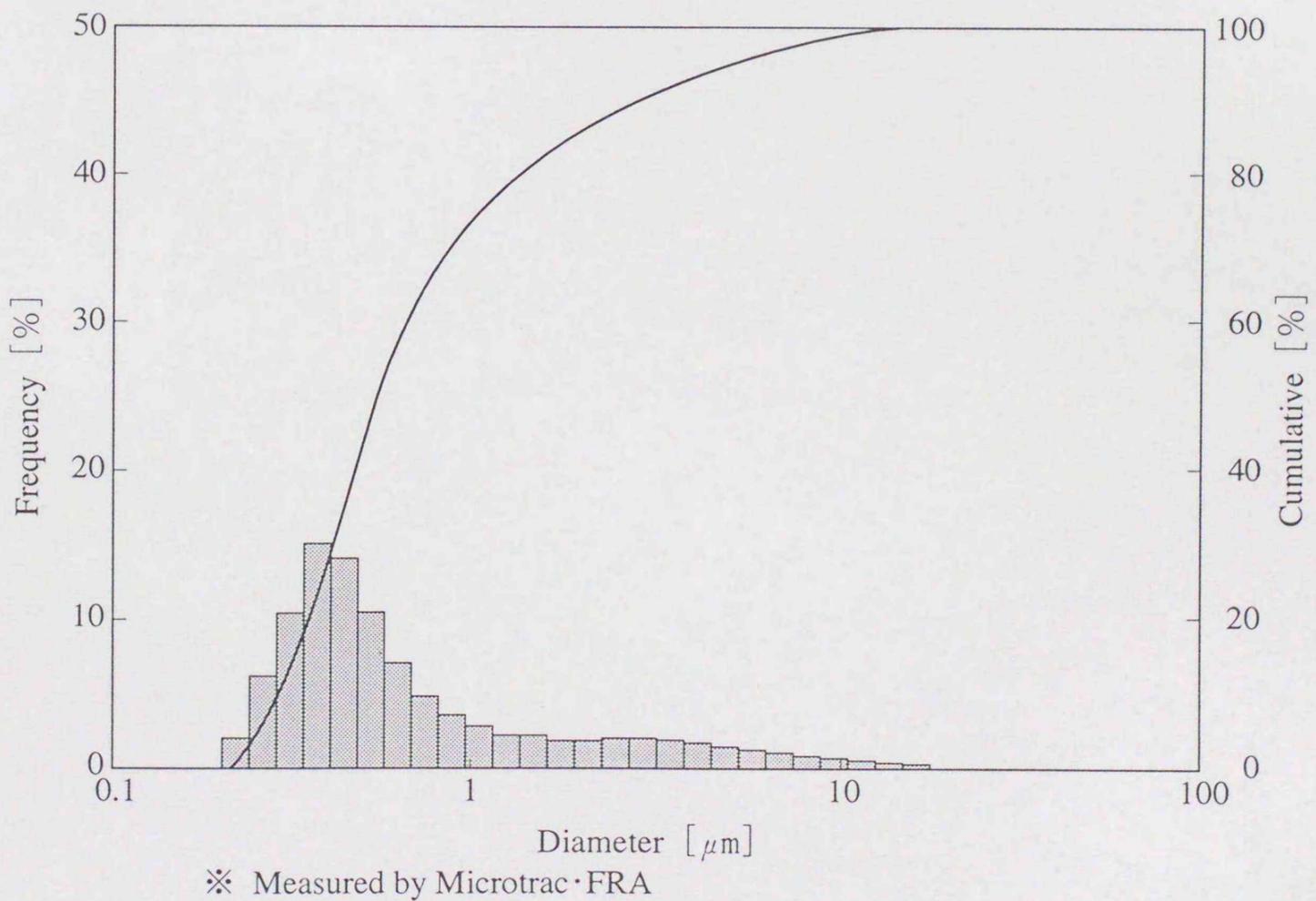


Fig. 4.2.3-7 Particle Size Distribution of Pulverized Pyrite by Ball Mill

Table 4.2.3-1 Discharge Rate from Roller Mill

Ope. Time [h]	Roll P. [kg/cm <sup>2</sup> ]	Gas [m <sup>3</sup> /min]	Temp. [K]	E. Power [kwh/t]	Feed [kg/h]	Output [kg/h]	D <sub>50</sub> [μm]	Discharge [kg/h]
4.5			310	383	3.26	1.42	0.73	1.84
9			310	383	3.26	2.20	0.81	1.06
13.5	80	3.0	314	253	4.83	4.13	0.80	0.70
18			314	253	4.83	3.42	0.84	1.14
22.5			315	268	4.28	4.87	0.81	—
27			315	268	4.28	2.60	0.83	1.68
31.5			307	259	4.16	3.38	0.73	0.78
36	90	2.0	307	259	4.16	3.73	0.83	0.43
40.5			308	286	3.56	3.24	0.79	0.32
45			308	286	3.56	3.44	0.75	0.12

※ Roll P. : Roll pressure, Gas : Recycle gas, E. Power : Electric power  
D<sub>50</sub> : Measured by Microtrac·FRA

Table 4.2.3-2 Output Rate of Particles from Agitated Mill

Ope. Time [h]	Rotor R. [rpm]	Slurry D. [wt%]	Temp. [K]	E. Power [kwh/t]	Feed [kg-dry/h]	Output [kg-dry/h]	D <sub>50</sub> [μm]	
							Cilas	Microtrac
0.3	727		332	407	62.5	62.5	0.70	
0.5	747		329	337	76.4	76.4	0.75	
0.6	743		331	246	106.8	106.8	0.99	
0.8	743	42.1	329	245	102.0	102.0	1.19	0.48
0.9	743		329	265	106.0	106.0	0.98	
1.1	770		332	327	87.6	87.6	0.93	
1.3	780		331	320	85.6	85.6	1.03	
1.5	788		330	322	85.2	85.2	0.87	
1.6	798		330	347	81.2	81.2	0.90	
1.8	808	39.9	331	316	85.2	85.2	0.93	0.47
2.0	820		332	327	87.6	87.6	0.93	
2.2	820		333	407	72.0	72.0	0.84	

※ Rotor R. : Rotor revolution, Slurry D. : Slurry density, E. Power : Electric power  
Cilas : Measured by Cilas · 850, Microtrac : Measured by Microtrac · FRA

Table 4.2.3-3 Output Rate of Particles from Ball Mill

Opn. Time [h]	Drum R. [rpm]	Slurry D. [wt%]	Temp. [K]	E. Power [kwh/t]	Feed [kg-dry/h]	Output [kg-dry/h]	D <sub>50</sub> [μm] Cilas	D <sub>50</sub> [μm] Microtrac
1.5					6.6	6.6	0.95	
2					4.5	4.5	1.02	
3					8.1	8.1	0.98	
4					9.8	9.8	0.94	
5					8.5	8.5	0.96	
6	82	64.7	<333	432~466	11.3	11.3	0.97	0.49
8					11.7	11.7	0.98	
13					10.9	10.9	0.96	
16					12.3	12.3	0.96	
20					12.3	12.3	0.97	
23					12.0	12.0	0.96	
29	82	64.2	<333	466	14.3	14.3	0.98	—
32	82	65.0	<333	466	11.0	11.0	0.98	0.52
38					12.5	12.5	0.98	
41	82	66.0	<333	466	12.8	12.8	0.98	—
47					12.7	12.7	1.00	
53	82	65.4	<333	432	13.6	13.6	0.96	—

※ Drum R. : Drum revolution, Slurry D. : Slurry density, E. Power : Electric power  
Cilas : Measured by Cilas·850, Microtrac : Measured by Microtrac·FRA

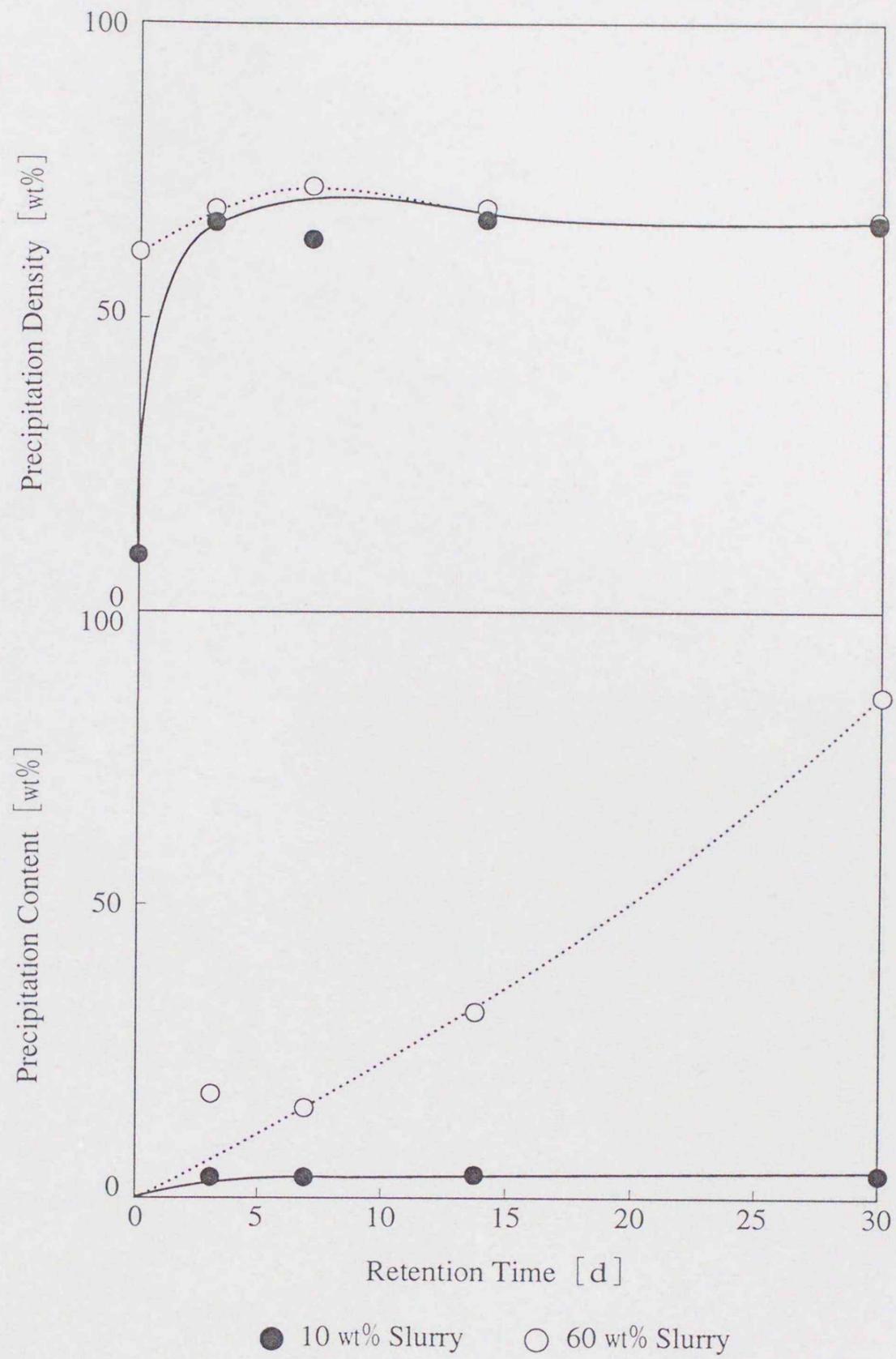


Fig. 4.2.3-8 Increase of Precipitation from Catalyst Slurry (1)  
 $D_{50}=2\mu\text{m}$

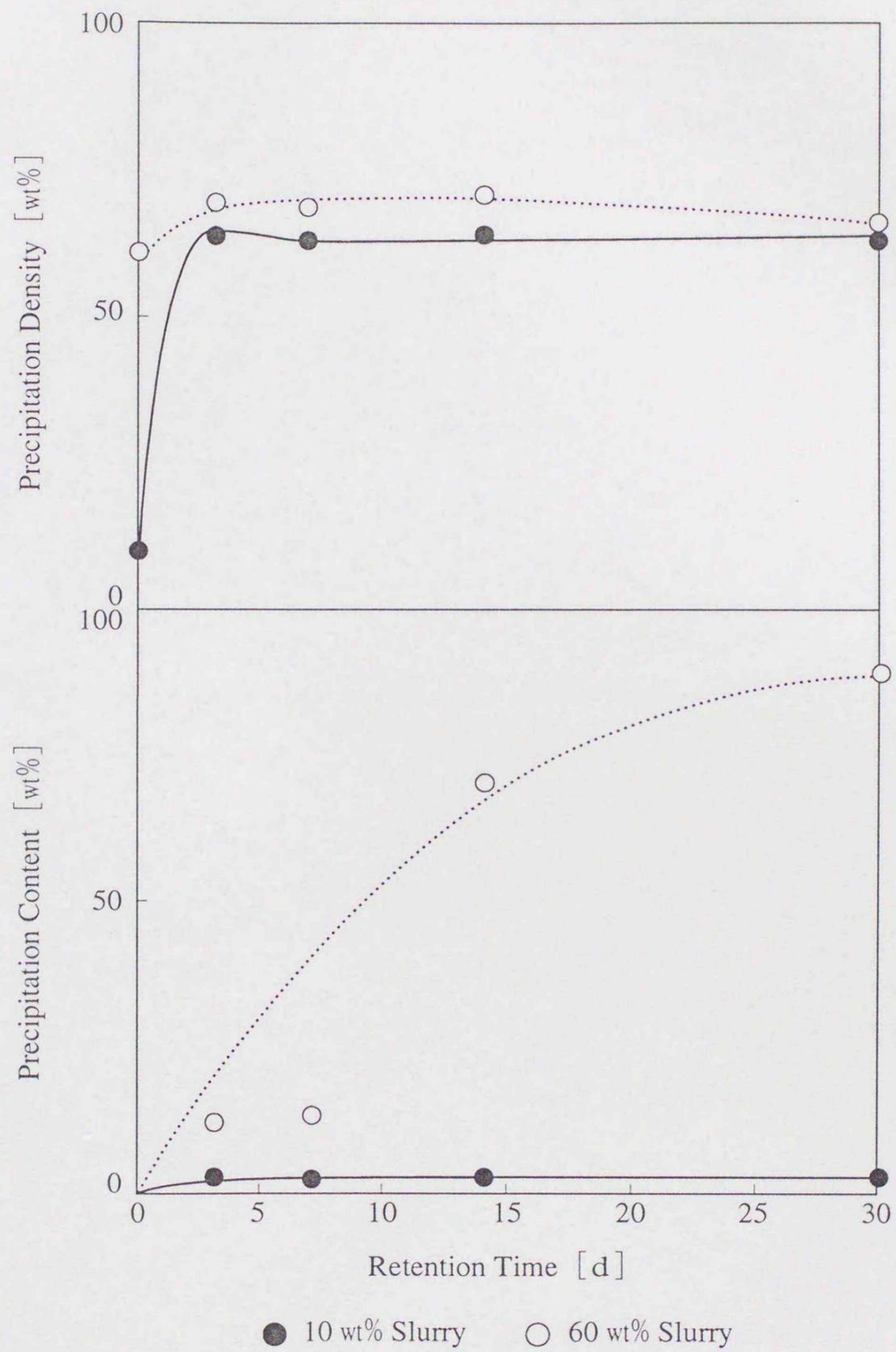


Fig. 4.2.3-9 Increase of Precipitation from Catalyst Slurry (2)  
 $D_{50}=0.7\ \mu\text{m}$

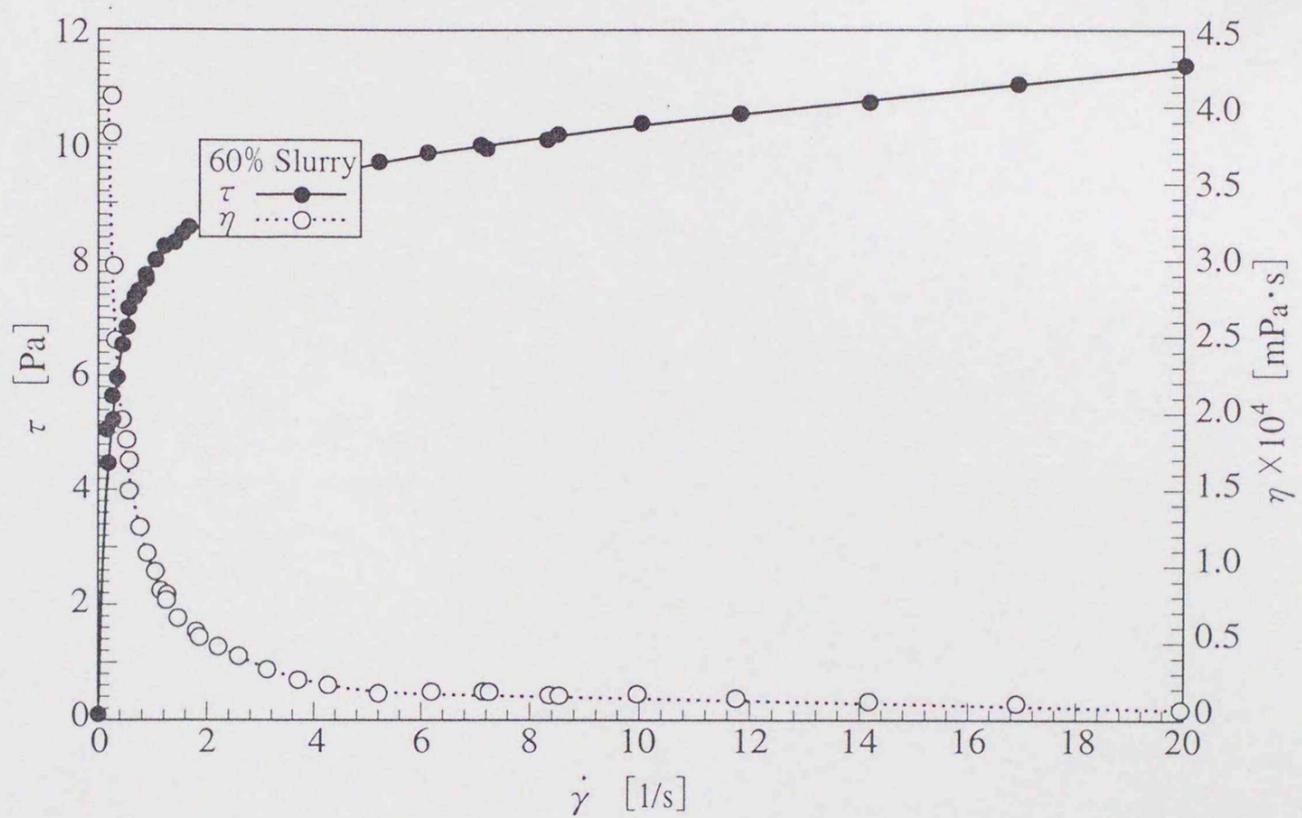


Fig. 4.2.3-10 Flow Curve of Catalyst Slurry

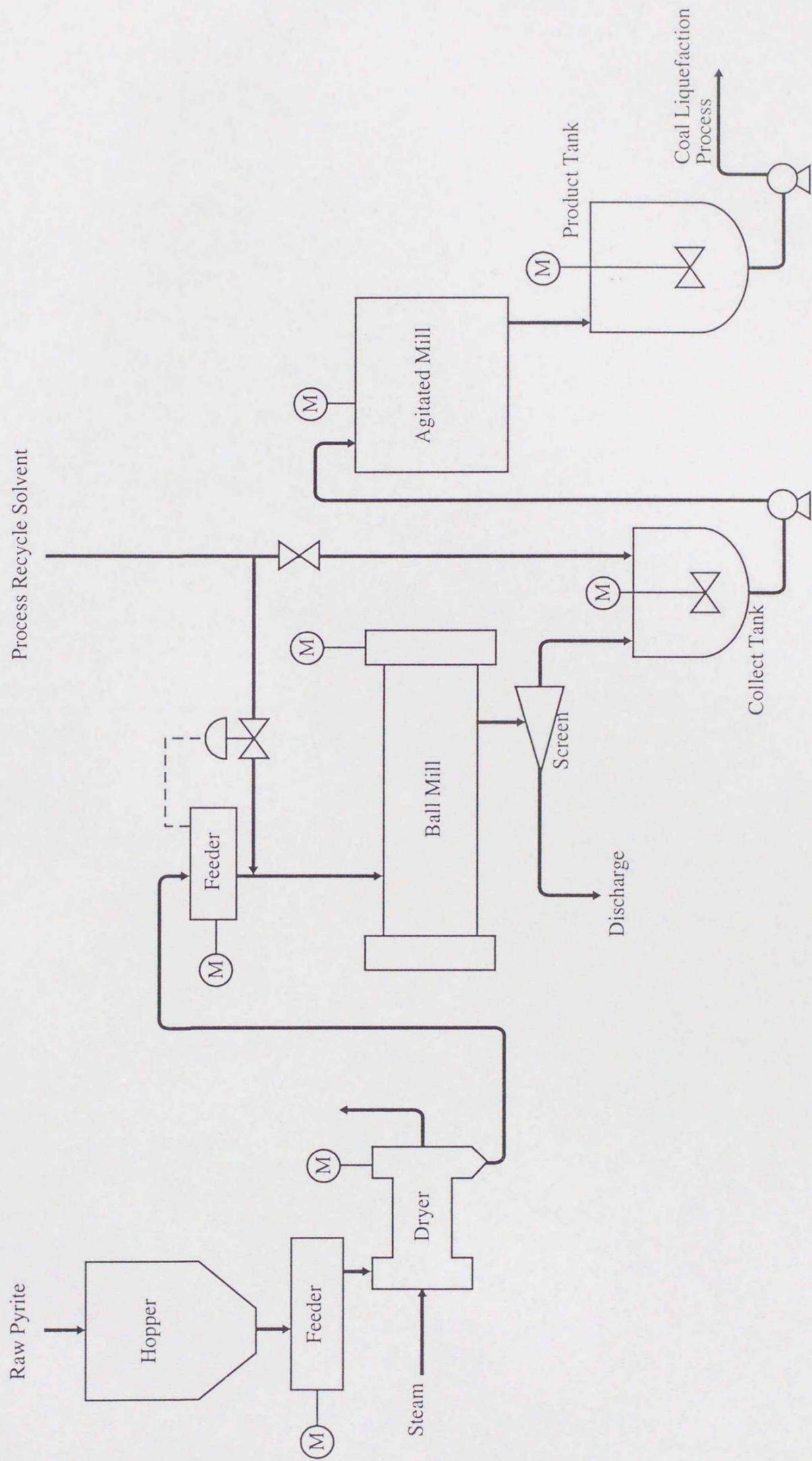


Fig.4.2.3-11 Flowdiagram of Catalyst Production System

Table 4.2.3-4 Catalytic Activity of Pulverized Pyrite

Catalyst	$\Delta H_2-G$	Product Yields [wt%-d.a.f.]											
		Gas			Water	Oil			Resid.				
		Org.	Inorg.	Total		L.O.	M.O.	H.O.	Total	H.S.	T.S.	THFS.	THFI.
Pulverized Py.	7.1	17.9	8.0	25.9	11.9	37.9	13.5	2.1	53.5	1.0	11.6	1.7	15.8
Synthetic Py.	7.1	17.0	7.8	24.8	12.8	38.8	14.0	2.2	55.0	0.9	10.2	1.9	14.5

※ Tanitoharum coal : 1.0t/d, Hydrogenated process recycle solvent : 1.5t/d, Catalyst : 2.0wt%-dry coal

Apparatus : PSU, 738K, 17MPa, 60min

Pulverized Py. : Pulverized pyrite, Synthetic Py. : Synthetic pyrite

$\Delta H_2-G$  :  $H_2$  transferred from gas [wt%-d.a.f.]

L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

H.S. : Heptane soluble, T.S. : Heptane insoluble and toluene soluble

THFS. : Toluene insoluble and THF soluble, THFI. : THF insoluble

## 4. 3 循環溶剤性状制御システム

### 4. 3. 1 前書き

第3章から溶剤の重質化対策として水素化反応条件の苛酷化が示唆された。しかしながら、PPの標準水素化条件範囲 ( $\Delta f a \leq 0.1$ ) を超える条件下での水素化反応特性は不明である。また、溶剤中の脂環芳香族化合物は芳香環数で分別されたフラクションごとに供与性水素の含有量と、石炭液化および溶剤水素化反応におけるこれらの変化が異なるため、一定の反応条件で所定の溶剤性状を維持することはできない。

本節ではプロセス循環溶剤を用いた留分別水素化実験を行い、留分ごとの水素化反応特性を明確にして、プロセスにおける循環溶剤の留分変動に対応した性状制御方法を検討した。

### 4. 3. 2 実験

実験条件を表4. 3. 2-1に示す。

溶剤は3. 2. 1章に示すプロセス循環溶剤を用いた。プロセス循環溶剤は窒素雰囲気下で常圧単蒸留し、常圧換算温度が623K (350°C) のときの留出物を分別して留出油 (中質油留分、M.D.) と残油 (重質油留分、H.D.) を得た。中質油留分と重質油留分の性状を表4. 3. 2-2に示す。

触媒は3. 2. 1章と同様のNi-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いて二硫化炭素で硫化処理したものを用いた。

実験手順および解析方法は3. 2. 2~3章の溶剤水素化実験と同様とした。

### 4. 3. 3 結果および考察

実験結果を図4. 3. 3-1~2と表4. 3. 3-1~2に示す。これらより、いずれの留分もPPの標準水素化条件以上の反応条件下で $\Delta f a$ の増加に伴う気相水素移行量の増加傾向、および重質油が減少してガスが生成する傾向は、標準水素化条件下の実験結果と大きくは変わらないことが判明した。

図4.3.3-3~4と表4.3.3-3より反応後溶剤の性状を見ると、f aの低下に伴うH/C比の変化および供与性水素の含有量が増加する傾向はPPの標準水素化条件下の実験結果とほぼ同様であり、反応条件を苛酷化しても主に芳香環の水素化反応が生起し、供与性水素の含有量が増加するものと考えられる。

ここで、水素化反応時の気相水素移行量と供与性水素の増加量との関係を一次と仮定し、重回帰分析を行って留分ごとの気相水素利用効率を推定した。推算式を式4.3.3-1に、結果を表4.3.3-4に示す。これより、反応条件下で中質油は気相水素移行量の約59%を、重質油は約42%を芳香環の水素化反応に利用し、供与性水素として取込むものと推定される。その他の移行水素は脂肪族側鎖の脱離によるガスの生成や、芳香環の開環反応等に使用されるものと考えられる。3.3.2章に示すように、溶剤が重質化すると水素の受容能力は高まるもののガスの生成に使用される割合が増加するため、供与性水素として取込まれる割合が低下するものと考えられる。

$$Y = A + (B \times M.O. + C \times H.O.) \times X \quad \dots \text{Eq 4.3.3-1}$$

Y : 供与性水素の増加量 [wt%-solv.]

M.O. : 中質油の含有量 [wt%-solv.] / 100

H.O. : 重質油の含有量 [wt%-solv.] / 100

X : 気相移行水素量 [wt%-solv.]

A : 定数項

B、C : 偏回帰係数

つぎに、上記の気相水素利用効率（偏回帰係数）を用いて3.3.2章の溶剤水素化実験結果を推定した。結果を図4.3.3-5~6および表4.3.3-5に示す。これらより、プロセス循環溶剤と重質溶剤のいずれについても供与性水素の増加量の推定値は概ね実測値と一致することから、各留分の気相水素利用効率には加成則が成立するものと考えられる。

以上の検討結果から、溶剤の重質化対策として水素化反応条件の苛酷化が有効であることが確認された。しかしながら、溶剤全体の供与性水素の含有量を一定に制御するためには、留分変動に対応して反応条件を適宜変更する必要がある。また、反応条件の苛酷化に伴ってガス生成量が増加するため、プロセスにおいては循環量の確保に留意する必要がある。

これらのことから、プロセスにおける循環溶剤性状制御方法として留分別水素化が有効と考えられる。図4.3.3-7に示すように、プロセスでは石炭液化反応後のスラリーは気液分離および固液分離工程で循環ガス、液化油（製品）、循環溶剤、および残渣に分別されるが、循環溶剤の分離に蒸留操作を用いる場合が多い。ここで、図4.3.3-8に示すように、サイドカット等により循環溶剤を中質油留分と重質油留分に分離し、個別に水素化する。それぞれに含有される中質油は気相水素移行量の約6割を、重質油は約4割を供与性水素として取込むため、重質油に対する気相水素移行量が中質油の約1.5倍となるように各留分の反応条件を設定すれば、溶剤全体の供与性水素の含有量は留分変動によらず一定に制御できるものと考えられる。さらに、溶剤が重質化しても中質油を過度に水素化してガス生成量を増加させることや、水素供与性能の低い重質油を循環することが回避できるとともに、過度の水素消費を抑制して水素利用効率を最適化できる。ただし、この方法では小型の溶剤水素化反応塔を2基設置するため、従来の大型反応塔1基の場合に比べて設備費や運転費等が増大する可能性がある。水素移行と運転性の観点から留分別水素化が最適と考えられるが、これをプロセスに適用するためにはさらに経済性の観点から検討する必要がある。

#### 4.3.4 まとめ

プロセス循環溶剤を用いた留分別水素化実験を行い、留分ごとの水素化反応特性の相違を比較検討した結果、以下の点が明らかになった。

- (1) プロセス循環溶剤中の芳香族化合物はPPの標準水素化条件以上の

反応条件下 ( $\Delta f a \geq 0.1$ ) でも、主に芳香環の水素化反応が生起して供与性水素の含有量およびガス生成量が増加する。このため、溶剤が重質化した場合は反応条件を苛酷化して水素供与性能を改善できるが、循環量の確保に留意する必要がある。

- (2) プロセス循環溶剤中の中質油に含有される芳香族化合物は水素化反応時に気相水素移行量の約59%を、重質油に含有される芳香族化合物は約42%を、それぞれ芳香環の水素化反応に利用し供与性水素として取込むものと推定される。このため、溶剤が重質化した場合に供与性水素の含有量を一定に確保するためには、重質油の増加に応じて気相水素移行量を増加させる必要がある。
- (3) 溶剤性状を一定に制御する方法として、水素移行と運転性の観点から留分別水素化が有利と考えられる。溶剤を中質油留分と重質油留分に分別して水素化し、それぞれに含有される重質油に対する気相水素移行量が中質油の約1.5倍となるように各留分の反応条件を設定すれば、留分変動によらず溶剤の水素供与性能を一定に制御できる。これにより、溶剤が重質化しても過度の水素化によって中質油からガスの生成を増加させることや、水素供与性能の低い重質油を循環することが回避できるとともに、過度の水素消費を抑制して水素利用効率を最適化できる。ただし、これをプロセスに適用するためには経済性の検討が必要である。

以上より、プロセスにおいて循環溶剤を中質油留分と重質油留分に分別して水素化することにより、留分変動によらず溶剤の水素供与性能を一定に制御して水素利用効率が最適化できる見通しを得た。

Table 4.3.2-1 Reaction Conditions of Solvent Hydrogenation Test

No.	Feed conditions			Reaction conditions		
	Apparatus	Solv.	Catalyst	P(H <sub>2</sub> )[MPa]	Temp.[K]	Time[min]
31	5ℓ A.C.	M.D.	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	623	60
32	5ℓ A.C.	M.D.	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	623	60
33	5ℓ A.C.	M.D.	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	623	60
41	5ℓ A.C.	H.D.	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	623	60
42	5ℓ A.C.	H.D.	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	623	60
43	5ℓ A.C.	H.D.	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	623	60

※ A.C. : Autoclave

Solv. : Solvent, M.D. : Middle distillate, H.D. : Heavy distillate

P(H<sub>2</sub>) : Hydrogen charged pressure

Table 4.3.2-2 Properties of Solvent

	U.A.	<sup>1</sup> H-NMR										D.A. [wt%]				
		H/C	f <sub>a</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>	R	R <sub>a</sub>	R <sub>n</sub>	R <sub>n</sub> /R	σ <sub>al</sub>	L <sub>n</sub>	L.O.	M.O.
M.D.	1.29	0.53	0.27	0.33	0.29	0.11	0.95	1.66	0.74	0.92	0.55	0.38	2.20	7.0	88.9	4.1
H.D.	0.97	0.72	0.42	0.30	0.23	0.08	0.55	2.16	1.89	0.28	0.13	0.27	2.02	0	21.1	78.9

※ M.D. : Middle distillate, H.D. : Heavy distillate

U.A. : Ultimate analysis (JIS·M-8813)

<sup>1</sup>H-NMR : JOEL·MY-60, f<sub>a</sub> ~ L<sub>n</sub> : Brown-Ladner method, H<sub>d</sub> : Donatable hydrogen calculated from PDQI

D.A. : Distillation analysis (ASTM·D-2887), L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

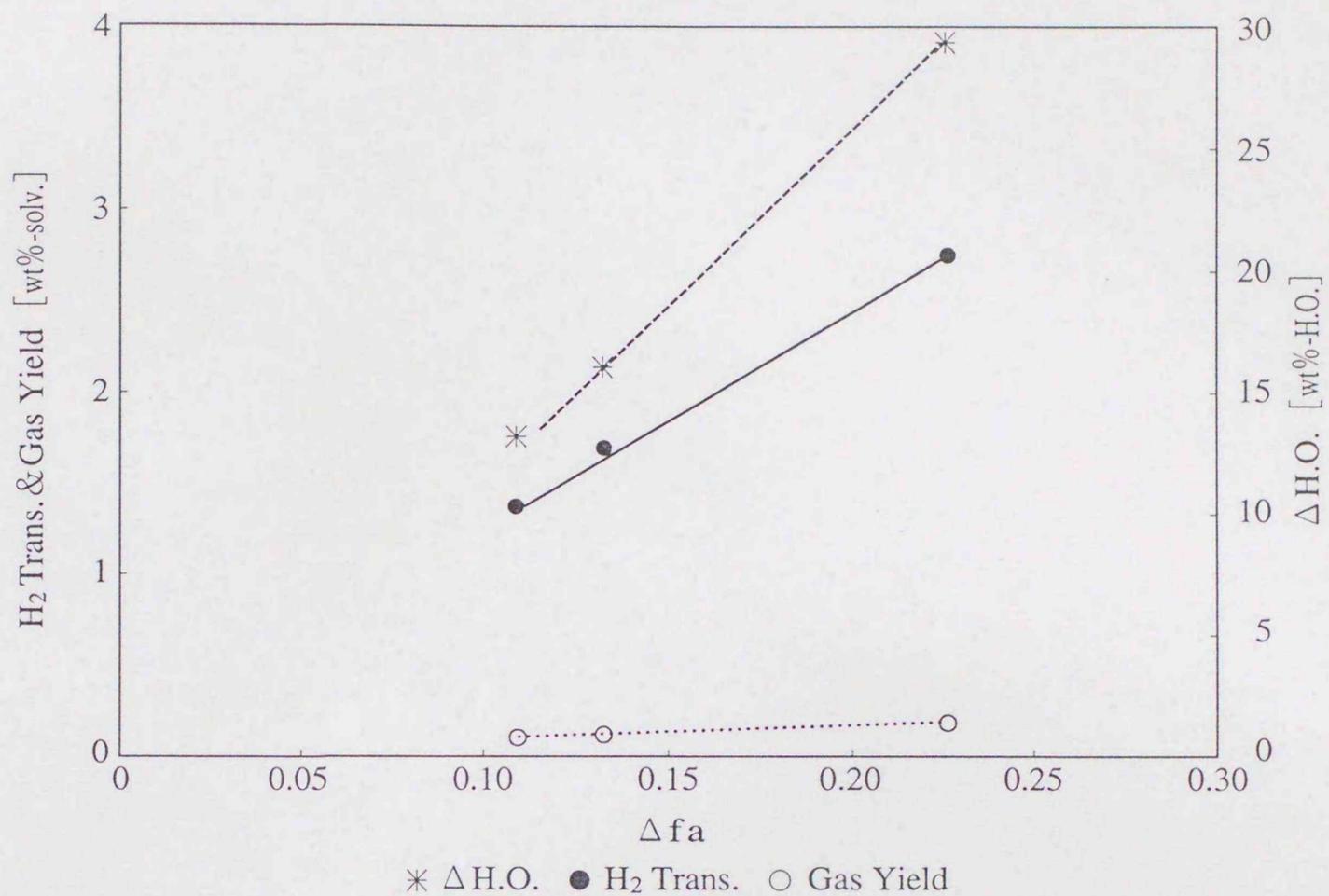


Fig. 4.3.3-1 Influence of  $\Delta fa$  on Hydrogenation of Middle Distillate

Table 4.3.3-1 Hydrogenation Properties of Middle Distillate

No.	$\Delta fa$	$H_2$ Trans. from Gas [wt%-solv.]	Gas Yield [wt%-solv.]	$\Delta H.O.$ [wt%-H.O.]
31	0.109	1.3	0.1	11.4
32	0.132	1.6	0.1	15.9
33	0.223	2.6	0.2	27.7

※ Middle Distillate : 550g, Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 55~165g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave, P(H<sub>2</sub>) : 5~8MPa, 623K, 60min

H.O. : 623~811K

$\Delta H.O.$  : (H.O.init. - H.O.after react.)/H.O.init.

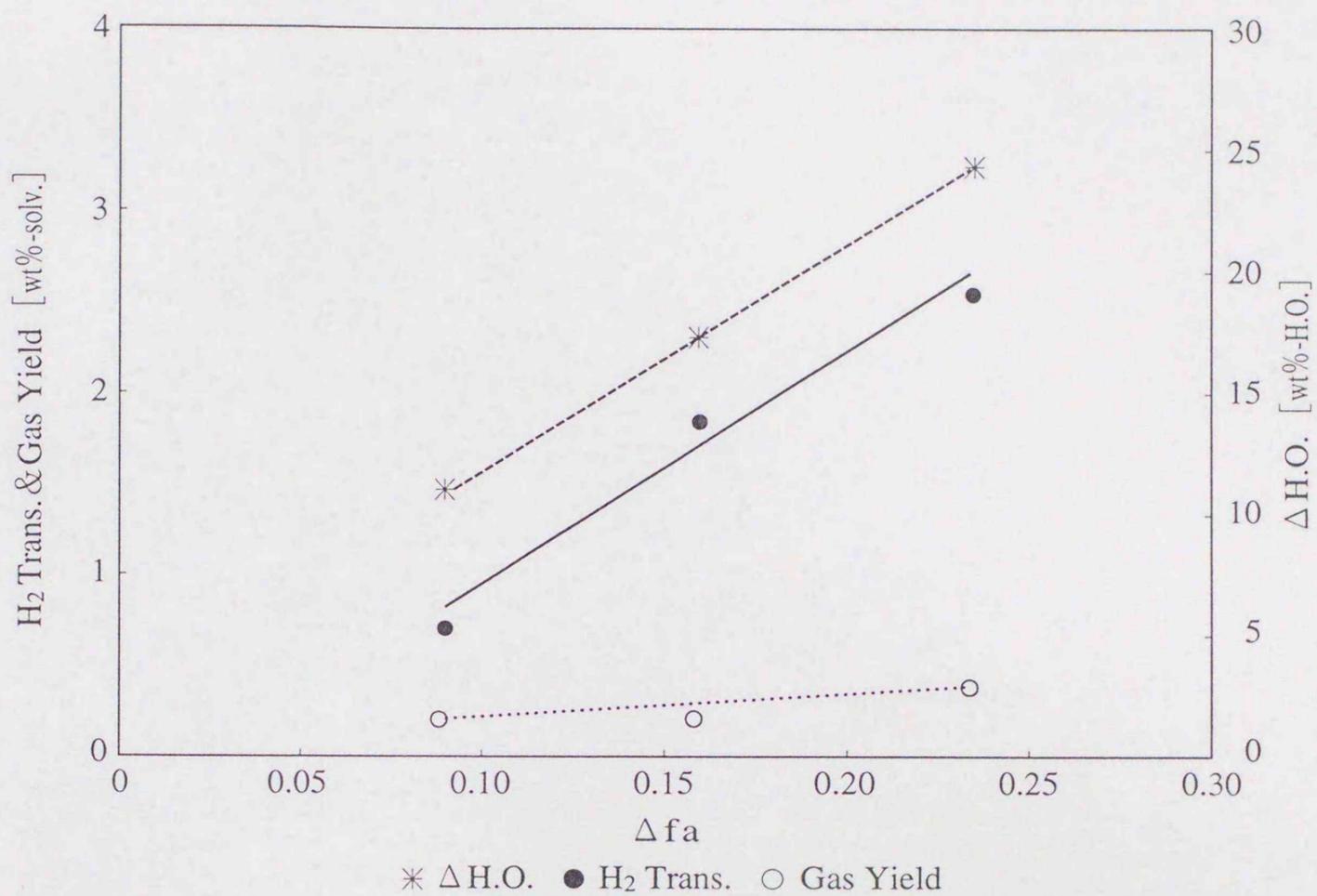


Fig. 4.3.3-2 Influence of  $\Delta fa$  on Hydrogenation of Heavy Distillate

Table 4.3.3-2 Hydrogenation Properties of Heavy Distillate

No.	$\Delta fa$	$H_2$ Trans. from Gas [wt%-solv.]	Gas Yield [wt%-solv.]	$\Delta H.O.$ [wt%-H.O.]
41	0.090	0.7	0.2	9.8
42	0.158	1.8	0.2	18.8
43	0.231	2.5	0.4	22.7

※ Heavy Distillate : 550g, Ni-Mo/ $Al_2O_3$  : 82.5~165g

Apparatus : 5ℓ batch-autoclave,  $P(H_2)$  : 5~9MPa, 623K, 60min

H.O. : 623~811K

$\Delta H.O.$  :  $(H.O.init. - H.O.after react.) / H.O.init.$

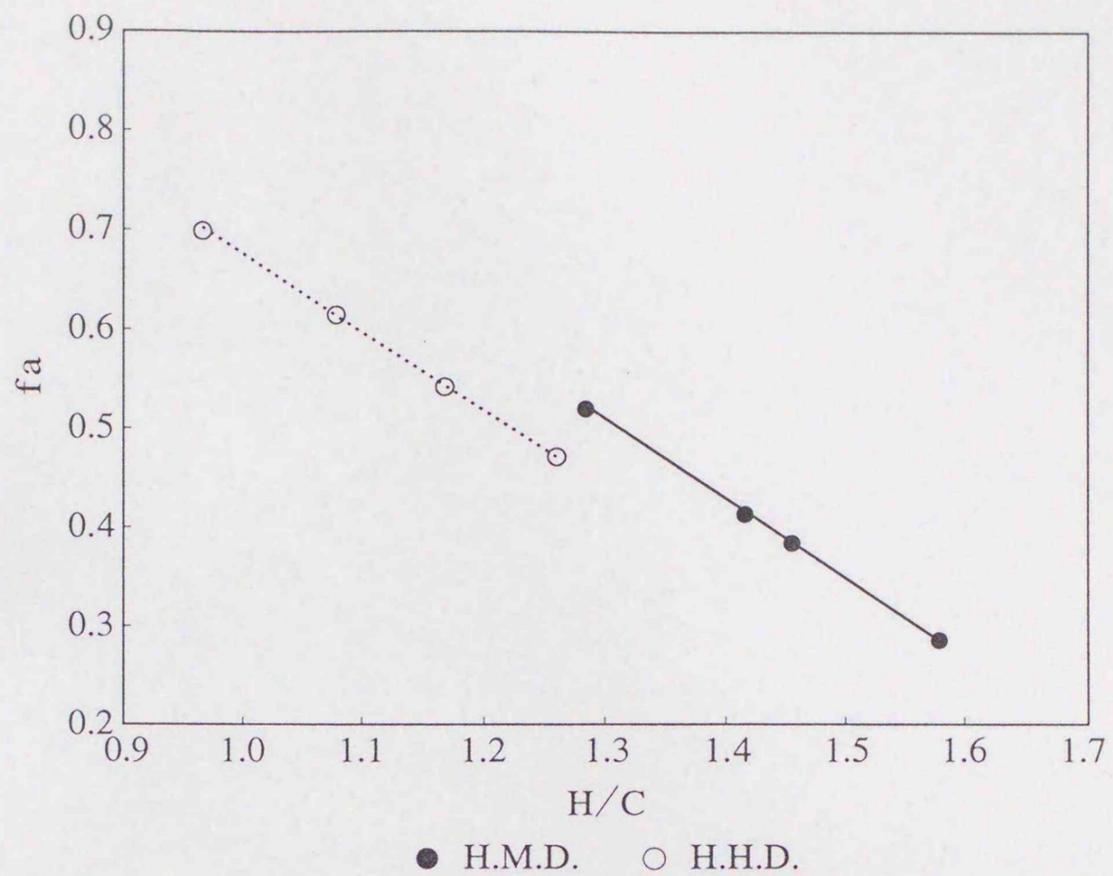


Fig. 4.3.3-3 Characterization Chart of Middle Distillate and Heavy Distillate

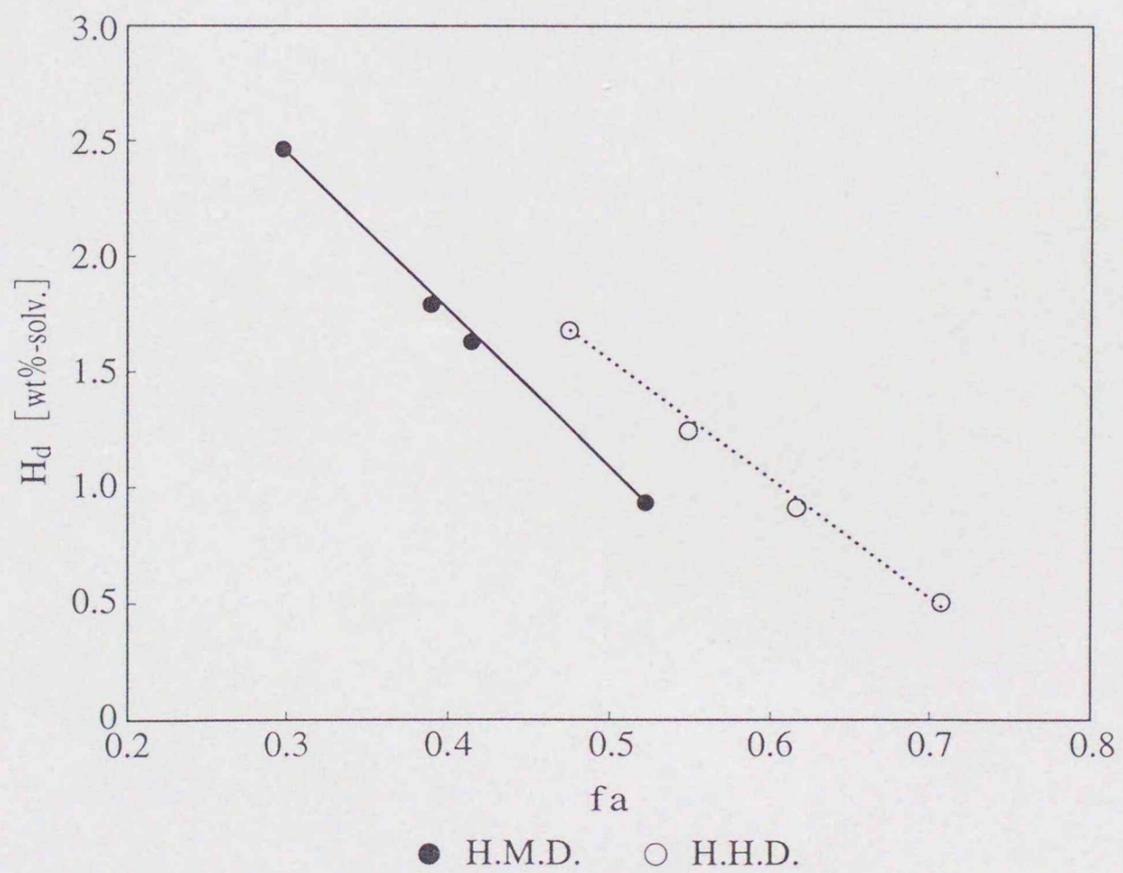


Fig. 4.3.3-4 Relationship between fa and Donatable Hydrogen Content

Table 4.3.3-3 Properties of Solvent after Hydrogenation

No.	U.A.		<sup>1</sup> H-NMR											D.A. [wt%]		
	H/C	fa	H <sub>a</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>d</sub>	R	R <sub>a</sub>	R <sub>n</sub>	R <sub>n</sub> /R	σ <sub>al</sub>	L <sub>n</sub>	L.O.	M.O.	H.O.
31	1.43	0.42	0.19	0.40	0.32	0.09	1.64	1.57	0.42	1.15	0.73	0.51	2.03	11.2	85.2	3.6
32	1.47	0.40	0.18	0.37	0.33	0.12	1.81	1.49	0.39	1.10	0.74	0.51	2.23	12.0	84.6	3.4
33	1.59	0.31	0.13	0.34	0.39	0.14	2.47	1.37	0.21	1.16	0.85	0.57	2.55	15.8	81.2	3.0
41	1.09	0.63	0.31	0.38	0.25	0.07	0.91	2.09	1.47	0.62	0.30	0.38	1.83	0.8	28.0	71.2
42	1.18	0.56	0.25	0.37	0.29	0.10	1.26	1.99	1.27	0.73	0.36	0.42	2.06	1.2	34.7	64.1
43	1.27	0.49	0.19	0.42	0.31	0.09	1.69	1.91	0.86	1.05	0.55	0.52	1.95	1.6	37.4	61.0

※ No. 31 ~ 33 : Hydrogenated middle distillate, No.41 ~ 43 : Hydrogenated heavy distillate

U.A. : Ultimate analysis (JIS·M-8813)

<sup>1</sup>H-NMR : JOEL·MY-60, fa ~ L<sub>n</sub> : Brown-Ladner method, H<sub>d</sub> : Donatable hydrogen calculated from PDQI

D.A. : Distillation analysis (ASTM·D-2887), L.O. : I.B.P. ~ 493K, M.O. : 493 ~ 623K, H.O. : 623 ~ 811K

Table 4.3.3-4 Relationship between Hydrogen Transferred from Gas and  $\Delta H_d$   
Multiple Regression Analysis of H.M.D. and H.H.D.

Y	A	B	C	R <sup>2</sup>
$\Delta H_d$	-0.0349	0.5911	0.4214	0.9787

- ※ Y :  $\Delta H_d$  [wt%-solv.]  
 A : Constant  
 B : Coefficient of H<sub>2</sub> trans. to middle oil  
 C : Coefficient of H<sub>2</sub> trans. to heavy oil  
 R<sup>2</sup> : Correlation coefficient

Table 4.3.3-5 Observed and Calculated  $\Delta H_d$

No.	Y·obs.	Y·cal.
11	0.192	0.129
12	0.283	0.184
13	0.344	0.348
14	0.419	0.403
15	0.642	0.731
21	-0.012	0.068
22	0.223	0.274
23	0.570	0.532
24	0.714	0.740

- ※ No.11~15 : Hydrogenation of process recycle solvent  
 No.21~24 : Hydrogenation of heavy solvent  
 Y·obs. : Observed value of  $\Delta H_d$  [wt%-solv.]  
 Y·cal. : Calculated value of  $\Delta H_d$  [wt%-solv.]

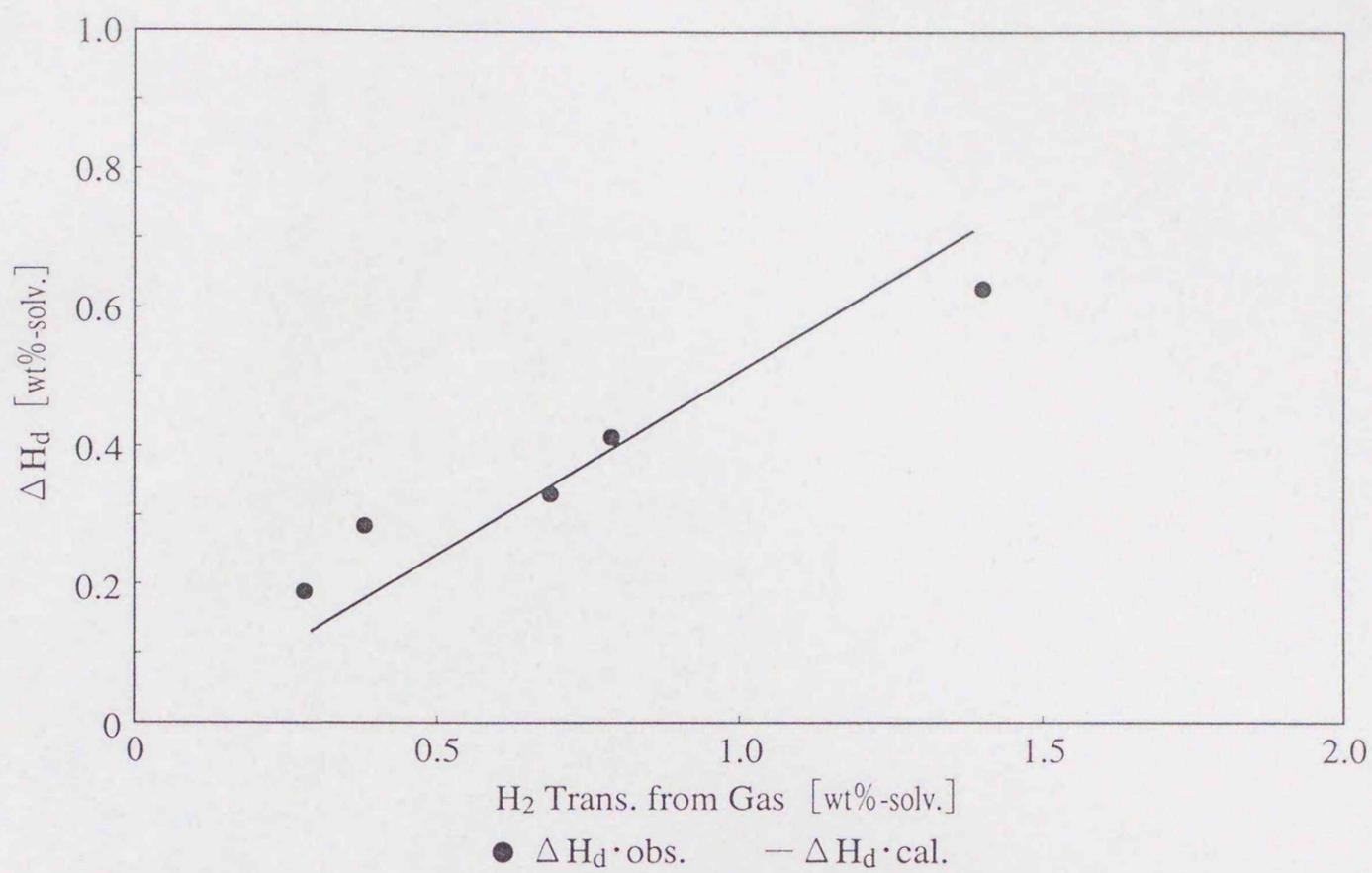


Fig. 4.3.3-5 Presumption of  $\Delta H_d$  (1)  
Process Recycle Solvent

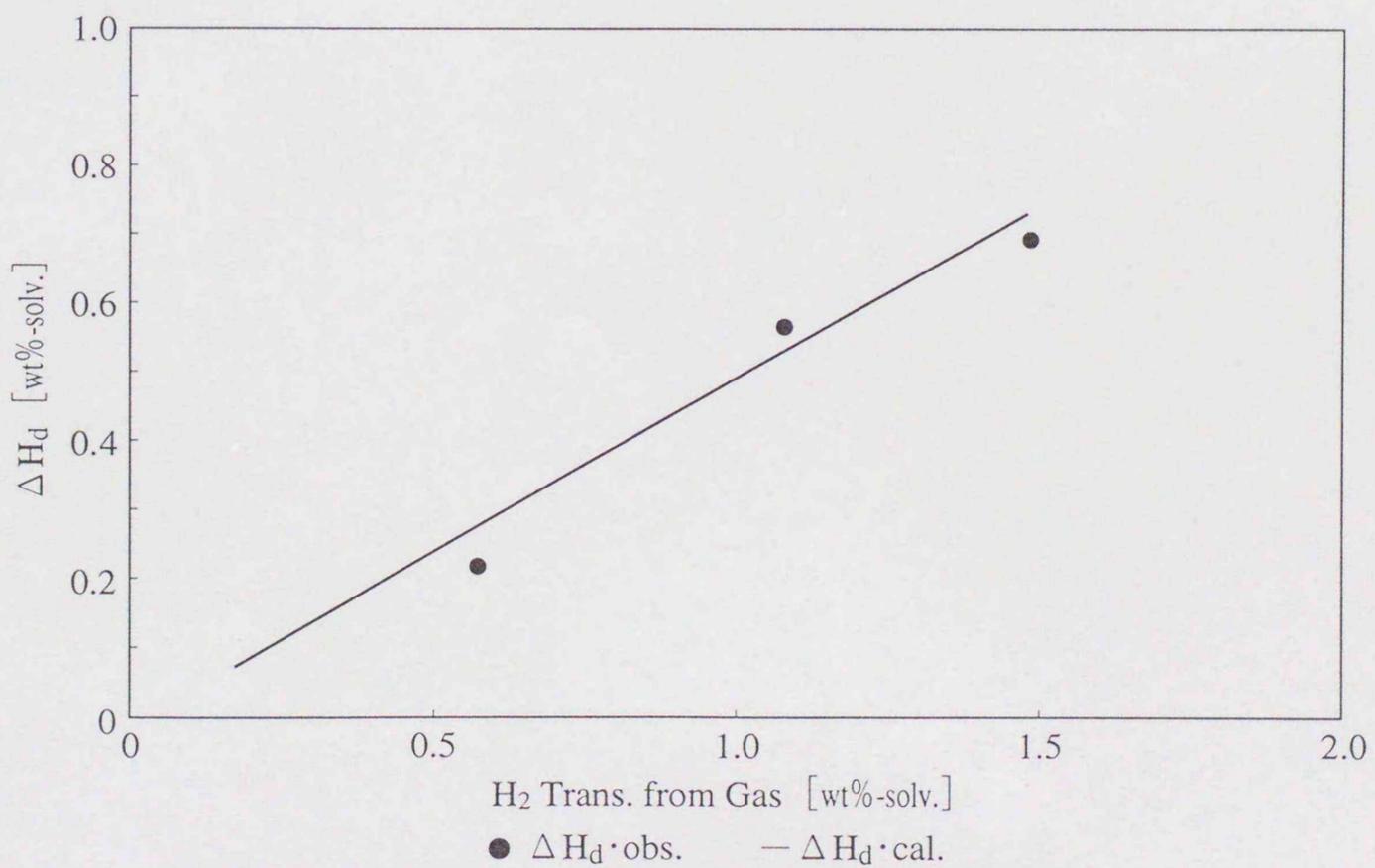


Fig. 4.3.3-6 Presumption of  $\Delta H_d$  (2)  
Heavy Solvent



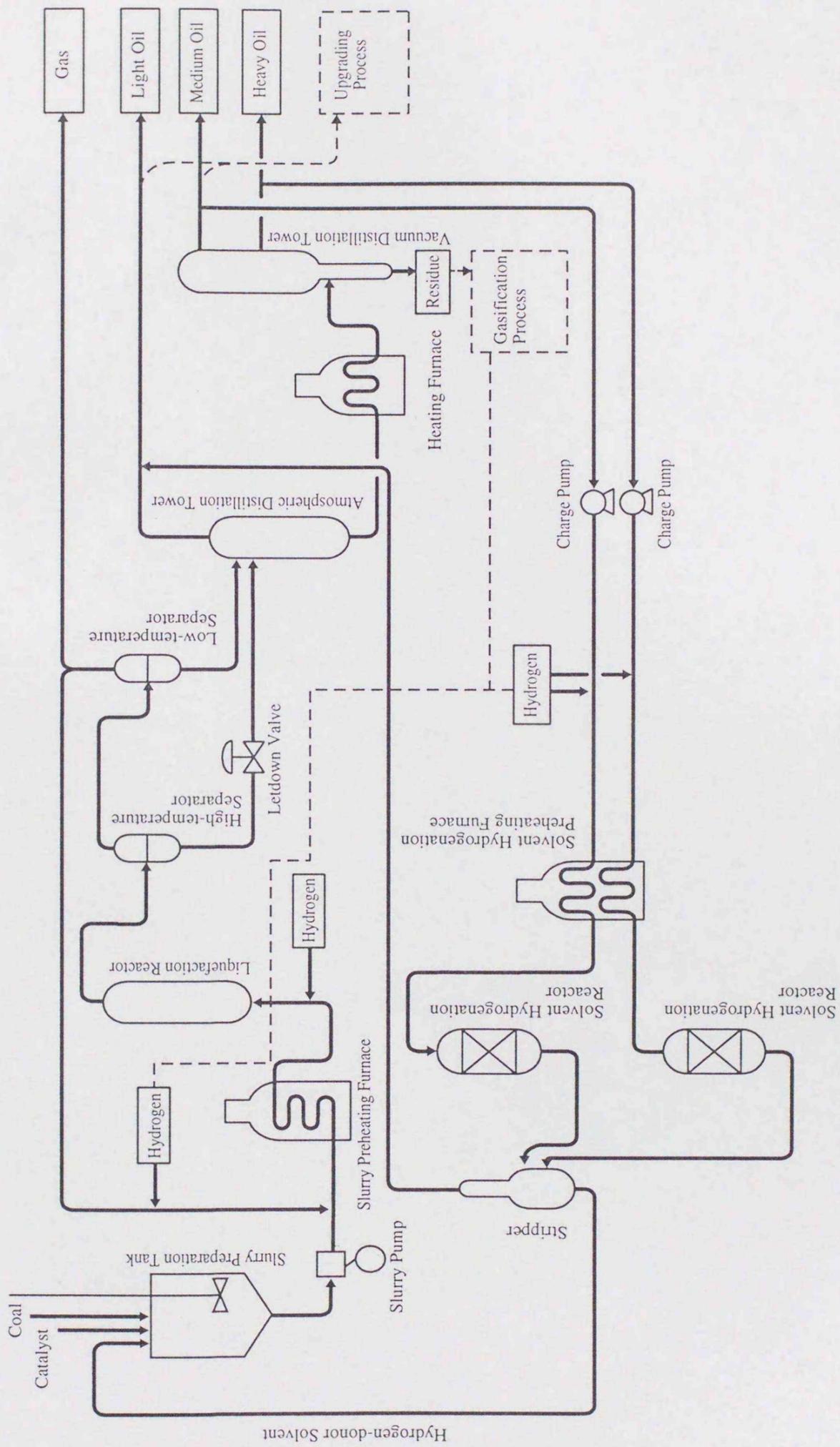


Fig.4.3.3-8 Flowdiagram of Advanced Coal Liquefaction Process

#### 4. 4 結 言

NEDOLプロセス工業化のための具体的方策として、天然パイライト粉砕触媒製造システムおよび循環溶剤性状制御システムに関する検討を行った結果、以下の点が明らかになった。

- (1) 工業用触媒製造システムとして、天然パイライトを湿式ボールミルおよび湿式攪拌ミルにより二段粉砕する方式が経済性および運転性の観点から最適である。プロセス循環溶剤を用いて一定のスラリー濃度で粉砕するとともに移送配管径を大きくして傾斜をつけ、粉砕触媒を直ちに液化プロセスで使用することにより、従来触媒に匹敵する性能の触媒を大量かつ安価に安定供給できる。
- (2) プロセスにおける循環溶剤性状制御システムとして、溶剤を中質油留分と重質油留分に分離し小型の反応塔2基で個別に水素化する留分別水素化方式が水素移行と運転性の観点から最適である。それぞれに含有される中質油と重質油に対する気相水素移行量の比が一定になるように各留分の反応条件を設定すれば、留分変動によらず溶剤の水素供与性能を一定に制御し、水素利用効率を最適化できる。ただし、これをプロセスに適用するためには経済性の検討が必要である。

## 第 5 章 結 論

石炭液化はエネルギーの谷間の時代に石油資源を補うとともに、化石燃料の高効率、低環境負荷の利用方法として今日最も実現可能な手段であり、早期工業化を目指す必要がある。今後は世界のエネルギー需給の柔軟化と安定化のために石油、石炭、原子力等の競合によるベストミックス化が指向されるものと考えられるが、これが達成されるまで現状の原燃料ラインを用いて大量かつ安定にエネルギーを供給できる手段は、石炭液化以外にはない。その中で直接液化法は基本的なプロセスとして研究開発の歴史が長く、日本でもパイロットプラント規模の運転研究まで至っている。しかしながら、数万 t/d 以上と予測される工業的規模における液化油製造コストが不明確であり、今日まで工業化の気運は熟していない。これをブレークスルーするためにはコスト要因を定量化して技術的課題を明確にする必要がある。本研究における試算結果より、現状では液化油製造コストに占める液化触媒と水素製造費用の割合が 20% 以上になると推定されることから、これらの改善が最重要課題と考えられる。そこで、本研究は大量かつ安価に液化触媒を安定供給できるシステム、および水素利用効率の改善に資する循環溶剤性状制御システムの開発を試みた。

本論文は本章を含めて 5 章で構成されている。

第 1 章では本研究の背景および本研究対象の NEDOL プロセスを概説し、本研究の目的と位置づけを明確にした後、これに関連した既往の研究結果をレビューした。

第 2 章では各種鉄系化合物を触媒に用いた石炭液化実験を行い、鉄系化合物の化学的性状および物理的性状と石炭の熱分解フラグメントに対する水素移行量との関係から、触媒反応機構および活性発現機構を考察した。その結果、鉄系化合物はいずれも反応条件下で平均粒径が  $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、比表面積が  $3 \sim 17 \text{m}^2/\text{g}$  のピロータイトとなり、熱分解フラグメントに気相水素を速やかに移行してこれを低分子化、安定化することを

明らかにした。しかしながら、ピロータイトは反応条件下で石炭中の酸素等によって酸化失活しやすく、これを抑制するためにはピロータイトとなる化学量論比以上の硫黄を共存させる必要がある。これらのことから、入手が容易で安価な天然パイライトを不活性雰囲気下で平均粒径がサブミクロンとなるまで粉碎することにより、工業的に有利な触媒前駆体が調製できることを示した。

第3章ではプロセス循環溶剤を用いた溶剤水素化実験および石炭液化実験を行い、水素移行の観点から各溶剤留分の水素化反応特性および水素供与性能を考察した。その結果、プロセス循環溶剤中の脂環芳香族化合物は芳香環数が少ないほど供与性水素の含有量と水素化反応における増加量が多いことを明らかにした。一方、多環のものは石炭液化反応条件下で水素供与体ラジカルの形態を保持しやすく、供与性水素の移行量が少ない。溶剤が重質化すると水素供与性能が低下するのは、これらの特性を有する多環の脂環芳香族化合物が増加するためと考えられる。溶剤の水素化反応条件を苛酷化するとこれらが減少して供与性水素の含有量が増加することから、溶剤が重質化した場合も水素供与性能が改善できることを示した。

第4章では第3章までに得られた基礎的知見を用いて、NEDOLプロセス工業化のための具体的方策を検討した。まず、天然パイライトの粉碎実験およびハンドリング性評価を行い、天然パイライト粉碎触媒製造システムの構築を試みた。その結果、プロセス循環溶剤を溶媒とした60~70wt%濃度の天然パイライトスラリーを湿式二段粉碎することにより、工業的規模で大量かつ安価に触媒が安定供給できることを明らかにした。つぎに、プロセス循環溶剤の留分別水素化実験を行い、溶剤性状制御方法を検討した。その結果、循環溶剤を中質油留分と重質油留分に分離して個別に水素化し、それぞれに含有される重質油に対する気相水素移行量が中質油の約1.5倍となるように各留分の反応条件を設定すれば、留分変動によらず溶剤の水素供与性能を一定に制御し、水素利用効率が最適化できることを示した。

最後に、本章で本研究の結果を総括し、直接液化プロセスの改善と工

業化の可能性について展望した。本研究の結果から、液化油製造コストの中で大きな割合を占める液化触媒と水素製造費用について、工業的規模で実施可能な具体的コスト低減方法を明らかにした。液化触媒については天然鉍物に物理的処理のみを加えることにより、高効率で低環境負荷の前駆体を調製できる。しかしながら、原料石炭に対して約 3 wt% の液化触媒をワンスルーで消費する現状のプロセスは、さらに改善の余地がある。本研究から得られた触媒反応機構および活性発現機構に関する知見をもとに、触媒の添加方法や量について最適化の検討が必要である。ピロータイトの生成過程を解析することによってスケールが生成しない温度領域を明らかにし、プロセスへの添加位置を改善できる可能性がある。また、反応条件下での触媒の凝集や分散性を解析することによって、石炭付着触媒、石炭との共粉碎調製等による添加量低減方法が見出される可能性がある。水素製造費用については溶剤水素化方法を改善することにより、水素利用効率を最適化して消費量を低減できる。しかしながら、小型の溶剤水素化反応塔を 2 基設置して複雑な連系制御を行うことになるため、設備費や運転費等の経済性の検討が必要である。また、気相水素と溶剤中の供与性水素がそれぞれ石炭の熱分解フラグメントに移行する機構は必ずしも明確ではなく、液化生成物に対する選択性も定量的には把握されていないため、プロセス全体の水素利用効率はさらに改善の余地がある。本研究から得られた石炭液化反応特性および溶剤水素化反応特性に関する知見をもとに、これらを解析することによって石炭液化と溶剤水素化の各反応条件、および各反応工程に対する水素供給量を最適化し、ガス、水の生成量を低減するとともに残渣への水素移行量を抑制して、プロセス全体として高効率で高い H/C 比の液化油を製造する方法が見出される可能性がある。

今後はこれらのコスト低減に資する要素的研究開発を積極的に展開してプロセス工業化の技術的気運を盛上げることが石炭液化技術開発の体制と資金の維持、発展のために必要であり、ひいては世界のエネルギー需給の早期柔軟化と安定化に資するものと考えられる。

## 参考文献

- 1.1-1) 木村 秀雄, 藤井 修治, "石炭化学と工業", 三共出版, p.434 (1977)
- 1.1-2) Macrae, K.M., "an Assessment of the Potential for Coal-derived Syncrudes in Canada", Canadian Energy Research Institute, p. 6 (1988)
- 1.1-3) 森田 穰, 化学工学, 40, 146 (1976)
- 1.1-4) 木村 秀雄, 藤井 修治, "石炭化学と工業", 三共出版, p.435 (1977)
- 1.1-5) 森田 穰, 燃料協会誌, 55, 831 (1976)
- 1.1-6) 通商産業省 編, "ニューサンシャイン計画ハンドブック", 通商産業調査会, p.248 (1993)
- 1.1-7) 吉田 尚, "これからの石炭化学工業", 技報堂出版, p.244 (1977)
- 1.1-8) 吉田 尚, "これからの石炭化学工業", 技報堂出版, p.264 (1977)
- 1.1-9) 吉田 尚, "これからの石炭化学工業", 技報堂出版, p.300 (1977)
- 1.1-10) 通商産業省 編, "21世紀エネルギービジョン", 通商産業調査会, p.47 (1986)
- 1.1-11) World Energy Outlook, IEA, (1996)
- 1.1-12) 16th World Energy Council Congress, (1995)
- 1.1-13) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, "ニューエナジー", p.22 (1989)
  
- 1.2-1) 日本コールオイル,  
"平成元年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託成果報告書"  
「NEDOLプロセス商業プラントの経済性評価」, p.10 (1990)
- 1.2-2) 日本コールオイル,  
"平成元年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託成果報告書"  
「NEDOLプロセス商業プラントの経済性評価」, p. 3 (1990)
- 1.2-3) 日本コールオイル  
"平成元年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託成果報告書"  
「NEDOLプロセス商業プラントの経済性評価」, p.62 (1990)

- 1.3-1) Donath, E.E., "History of Catalysis in Coal Liquefaction" in "Catalysis Science and Engineering" Edited by Anderson, J.R., et al., 3, 1 (1982)
- 1.3-2) 宗像 英二, 燃料協会誌, 55, 820 (1976)
- 1.3-3) 森田 穰, 橋本 孝雄, 佐藤 志美雄, 豊嶋 弘幸, 伊藤 敏雄, 日本化学会誌, 1980, 931
- 1.3-4) 石川 三郎, 森川 清, 内藤 達夫, 阿部 良之助, 工業化学雑誌, 44, 305 (1941)
- 1.3-5) 石井 忠雄, 真田 祐治, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 71, 1783 (1968)
- 1.3-6) 田部 浩三, 服部 英, 石油学会誌, 29, 280 (1986)
- 1.3-7) Yokoyama, S., Yoshida, R., Narita, H., Maekawa, Y., Kodaira, K., Fuel, 65, 164 (1986)
- 1.3-8) 森川 清, 石油学会誌, 18, 377 (1975)
- 1.3-9) Andres, M., Charcosset, H., Chiche, P., Davignon, L., Djega-Mariadassou, G., Joly, J.P., Pregermain, S., Fuel, 62, 69 (1983)
- 1.3-10) Sharma, R.K., Moffet, G., Am.Chem.Soc. Div.Fuel Chem. Preprints, 27(2), 11 (1982)
- 1.3-11) 神谷 佳男, 燃料協会誌, 63, 224 (1984)
- 1.3-12) Marzec, A., Jazwa, M., Betlej, K., Sobkowiak, M., Fuel Processing Technology, 2, 35 (1979)
- 1.3-13) 本田 英昌, 燃料協会誌, 60, 751 (1981)
- 1.3-14) Han, K.W., Dixit, V.B., Wen, C.Y., IEC Proc.Des.Dev., 17, 16 (1978)
- 1.3-15) 西田 房雄, 他, "C P C 研究会資料", p. 2 (1980)
- 1.3-16) Shah, Y., "Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction", Addison-Wesley Pub. Co., (1981)
- 1.3-17) 西田 房雄, 高安 正躬, 西田 直矩, 化学工学, 45, 567 (1981)
- 2.2.1-1) 池永 直樹, 佐古田 隆仁, 松井 隆雄, 大野 浩司, 鈴木 俊光, "第3回日本エネルギー学会大会講演要旨集", p.142 (1994)

- 2.2.3-1) Williams,R.B., "Symposium on Composition of Petroleum Oil",  
p.168 (1957)
- 2.2.3-2) Brown,J.K., Ladner,W.R., Fuel, 39, 79 (1960)
- 2.2.3-3) 横山 晋, 山本 芳彦, 武谷 愿, 燃料協会誌, 49, 932 (1970)
- 2.3.1-1) 守富 寛, 永石 博志, 成瀬 雅彦, 真田 雄三, 千葉 忠俊,  
燃料協会誌, 62, 254 (1983)
- 2.3.1-2) Wang,L., Cui,Z., Liu,S., Fuel, 71, 755 (1992)
- 2.3.1-3) 小谷川 毅, 燃料協会誌, 70, 431 (1991)
- 2.3.2-1) 横山 慎一, 成田 英夫, 奥谷 猛, 小平 紘平, 吉田 諒一,  
前河 涌典, 燃料協会誌, 62, 966 (1983)
- 2.3.2-2) 前河 涌典, 横山 慎一, 長谷川 義之, 吉田 諒一, 吉田 忠,  
成田 英夫, 福田 隆至, 村田 勝英, 石黒 秀美, 燃料協会誌,  
68, 831 (1989)
- 2.3.2-3) Srinivasan,R., Keogh,R.A., Davis,B.H.,  
Am.Chem.Soc. Div.Fuel Chem. Preprints, 37 (3), 1265 (1992)
- 2.3.2-4) Djega-Mariadassou,G., Besson,M., Brodzki,D., Charcosset,H.,  
Huu,T.V., Varloud,J., Fuel Processing Technology,  
12, 143 (1986)
- 2.3.2-5) Cugini,A.V., Krastman,D., Martello,D.V., Holder,G.D.,  
Am.Chem.Soc. Div.Fuel Chem. Preprints, 38 (1), 99 (1993)
- 2.3.2-6) Stohl,F.V., Fuel, 62, 122 (1983)
- 3.2.3-1) 内野 洋之, 横山 晋, 佐藤 正昭, 真田 雄三, 燃料協会誌,  
62, 115 (1983)
- 3.2.3-2) 内野 洋之, 横山 晋, 佐藤 正昭, 真田 雄三, 燃料協会誌,  
63, 15 (1984)
- 3.3.1-1) 大嶋 哲, 早水 紀久子, 栗木 安則, 湯村 守雄, 鈴木 守夫,

- 武松 敏式, 島田 和夫, 吉留 浩, 燃料協会誌, 64, 133 (1985)
- 3.3.1-2) 田辺 克守, 横山 晋, 佐藤 正昭, 真田 雄三, 燃料協会誌,  
65, 1012 (1986)
- 3.3.2-1) 二夕村 森, 日本エネルギー学会誌, 74, 256 (1995)
- 3.3.2-2) McMillen, D.F., Ogier, W.C., Chang, S.J., Fleming, R.H.,  
Malhotra, R., "Proceedings of the International Conference  
on Coal Science", p.199 (1983)
- 4.2.3-1) "化学工学便覧", 丸善, p.821 (1988)

## 謝 辞

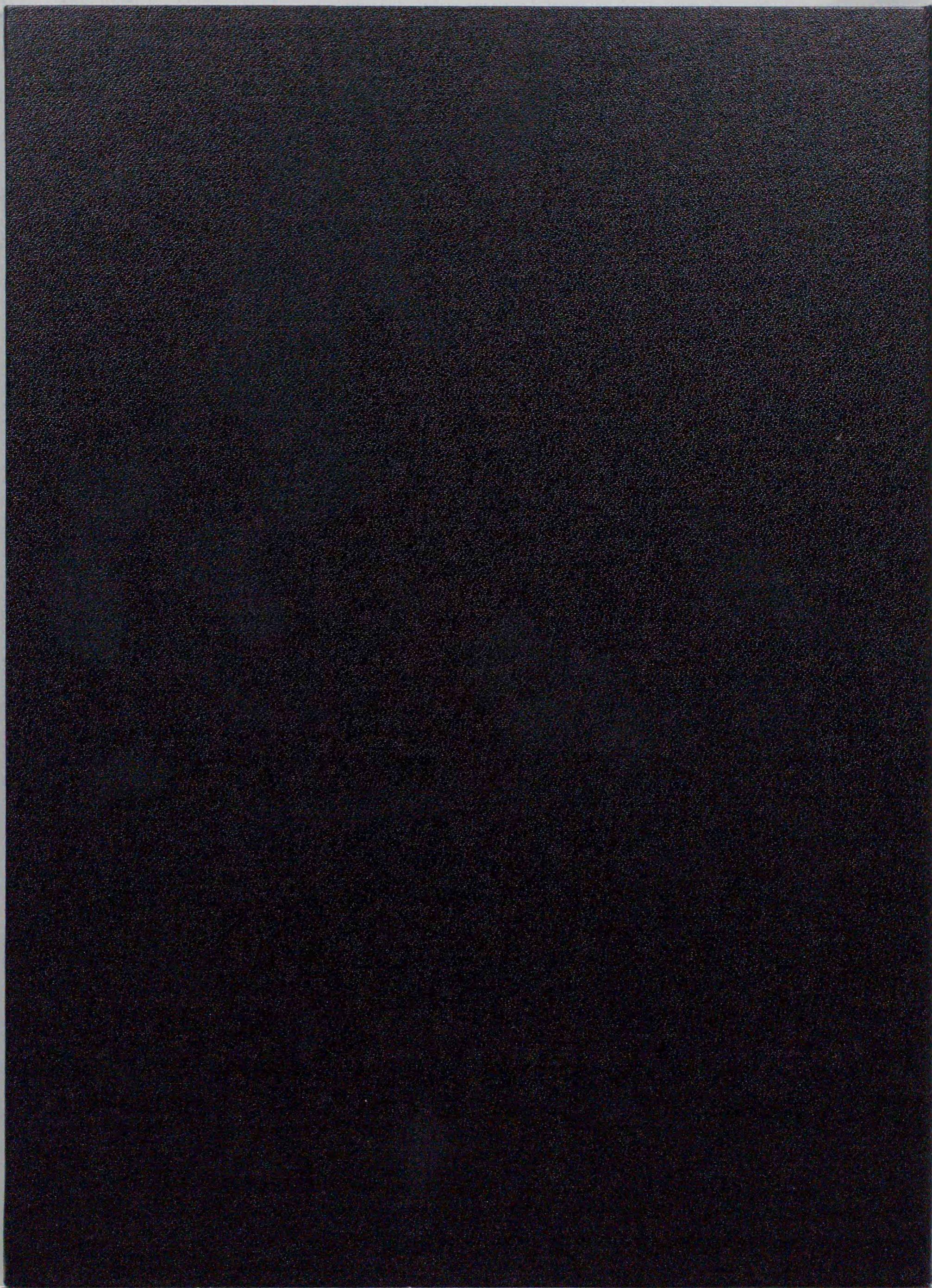
本研究は通商産業省工業技術院のニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受け、平成4～9年の間に住友金属工業株式会社および日本コールオイル株式会社において行われたものであります。

本研究をまとめるにあたり、終始多大な御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学エネルギー先端工学研究センター千葉忠俊教授に謹んで感謝の意を表します。また、懇切な御助言と御審査を賜りました北海道大学工学部伊藤博徳教授、エネルギー先端工学研究センター服部英教授、林潤一郎助教授に心より御礼申し上げます。

天然パイライトの触媒反応機構の解析にあたり、有益な御教示を賜りました関西大学工学部鈴木俊光教授に心より御礼申し上げます。また、石炭液化溶剤の水素供与性能の評価にあたり、有益な御教示を賜りました北海道大学真田雄三名誉教授に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、身に余る御配慮と御薫陶を賜りました日本コールオイル株式会社小林正俊取締役、狩野拓夫代表取締役（当時、住友金属工業株式会社石炭液化開発部長）、運転部西林隆裕部長、技術部林隆グループ長（当時、住友金属工業株式会社石炭液化開発室長）、共同酸素株式会社技術開発部早川恵一部長（当時、住友金属工業株式会社石炭液化開発室長）、日本鋼管株式会社総合材料技術研究所岡田敏彦主任研究員（当時、日本コールオイル株式会社技術部参事）に深く感謝いたします。

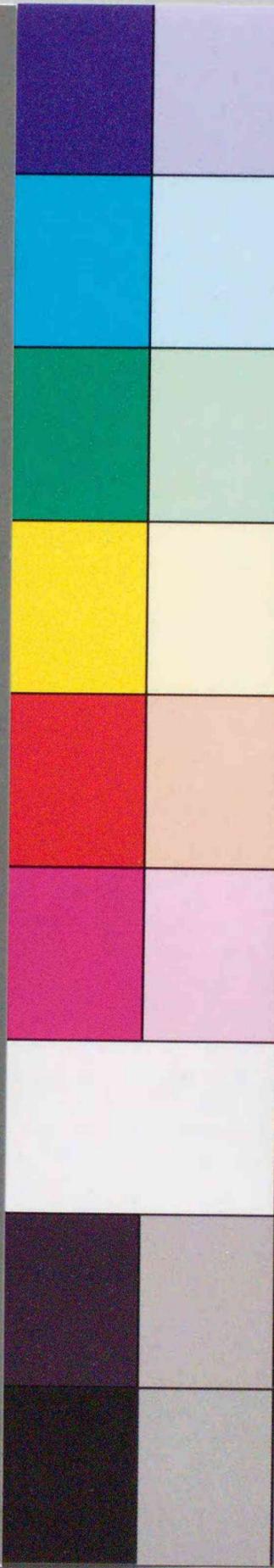
最後に、終始御協力いただきました日本コールオイル株式会社技術部高津淑人氏をはじめ社内外の関係研究員、技術員の方々に深く感謝いたします。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



# Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM: Kodak