HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭アスファルテンの水素化分解反応機構
Author(s)	神田, 伸靖; 伊藤, 博徳; 横山, 晋 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 25-32
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41531
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_25-32.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第91号（昭和53年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 91(1978)

石炭アスファルテンの水素化分解反応機構

神田伸靖　伊藤博徳
横山晋　大内公耳

（昭和53年7月8日受理）

Mechanism of Hydrogenolysis of Coal Derived Asphaltene

Nobuyasu KANDA　Hironori ITOH
Susumu YOKOYAMA　Koji OUCHI

(Received July 8, 1978)

Abstract

Asphaltene derived from Akabira coal was hydrogenated at 370℃ and 400℃, with the pressure of 22～23MPa for 0～240 minutes, using red mud and sulfur as the catalysts. The product was separated into non-reacted asphaltene and product oil with n-hexane. The structural analysis showed that this reaction did not proceed with the splitting of bridge parts linking each unit structure, but with the saturation of aromatic nuclei in unit structure, the splitting of naphthene or hetero rings and the dehydroxyl reaction.

石炭の水素化分解に関しては既に多くの研究があるが[1)2)]，主として反応速度の解析に終始し化学構造の変化については殆ど触れられなかった。日本炭に関しては前河等の研究があり，次のような経路がとられるとされた。

$$\text{石炭} \begin{cases} \nearrow \text{油}\ (S_1) \\ \searrow \text{アスファルテン} \longrightarrow \text{油}\ (S_2) \end{cases}$$

すなわち水素化分解により石炭の一部は一度中間生成物アスファルテンを生成し，次にこのアスファルテンが油(S_2)に変化していくとするものである。生成物の構造解析を行うことにより彼等は次の結論を引き出した。石炭から油（S_1）又はアスファルテンを経て油（S_2）に変化する反応は，石炭の単位構造は変化せず，単位構造を結合している架橋部が切れて低分子化していく反応であるとした。しかしながら出発物である石炭の構造がわからないので明確な反応過程についての結論は出せないであろう。この点を避ける為に溶媒可溶で構造解析できるアスファルテンを原料として水素化分解を行った吉田等は[5)～7)]，やはり同じ結論を導いている。

著者等はこの点を更に検討した結果異った結論に達したので報告する。

（実　験）

1）アスファルテンの調整

試料アスファルテンは次のようにして得た。赤平炭(C：83.1%，H：6.1%)800 g，赤泥80 g，硫黄8 gを回転式5 lオートクレーブに入れ，400℃，65分，初圧9.8 MPaで反応させ，生成物を

ベンゼン20倍で室温6時間抽出した。ベンゼン可溶部は更にn－ヘキサンでソックスレー抽出し油分を除いてアスファルテンを得た。アスファルテン収率は14.7%，油分収率は23.1%であった。

2） アスファルテンの水素化分解

5gのアスファルテン，0.5gの赤泥，0.05gの硫黄を500ml振盪式オートクレーブに入れ370℃及び400℃で0～240分反応させた。初圧は370℃の時10.4 MPa，400℃の時9.8 MPaで反応圧を22.3～23.3 MPaと一定に保った。ガス生成物は最大0.4%以下であったので無視した。生成物は取出しベンゼンに溶かして触媒を除き，n－ヘキサンで上述と同様抽出して未反応アスファルテンと油分を分離した。

3） 測 定

平均分子量はクロロホルム溶媒中0.05～0.18%の濃度でVPOにより測定した。

^{1}H－NMRは日立R－22を用い重クロロホルムを溶媒とし，TMSを内部標準として測定した。

赤外吸収スペクトルは，日本分光IPA－2型を用いCS_2溶媒中で測定した。この目的は3350 cm^{-1}のOH吸収を定量する為であったが，5～20 wt%の範囲で濃度に対し比例性を示したので，測定は10～15%の濃度で行い10%濃度に換算した。

別に2種の試料に対しアセチル化法によりOH基定量を行なったが，赤外吸収吸光度とよい比例性を示したので，この関係を利用して他のものは赤外吸収の値から計算してOH含有量を算出した。

4） 構造解析

^{1}H－NMRのHの分布の区分は次のように分けた。

芳香族水素 $\mathbb{H}_a$：6～9 ppm　　$\mathbb{O}_{OH}$：OH酸素

α位水素 $\mathbb{H}_\alpha$：2～4.5 ppm　　$\mathbb{O}_{in}$：不活性酸素

β位以上水素 $\mathbb{H}_\beta$：1.1～2 ppm

末端メチル基水素 $\mathbb{H}_\gamma$：0.3～1.1 ppm

構造解析はBrown－Ladner[8,9]，横山等[10]の方法を改良し更に発展させた次式から計算した。

芳香族分率 $$f_a=\frac{\mathbb{C}-0.5(\mathbb{H}_\alpha+\mathbb{H}_\beta)-0.33\mathbb{H}_\gamma}{\mathbb{C}}$$

未置換芳香族分子のH/C比 $$\frac{\mathbb{H}_{au}}{\mathbb{C}_a}=\frac{\mathbb{H}_\alpha+0.5\mathbb{H}_\alpha+\mathbb{O}_{OH}+2(\mathbb{O}_{in}+\mathbb{S}+\mathbb{N})}{\mathbb{C}-0.5(\mathbb{H}_\alpha+\mathbb{H}_\beta)-0.33\mathbb{H}_\gamma}$$

置換度指数 $$\sigma=\frac{0.5\mathbb{H}_\alpha+\mathbb{O}_{OH}+2(\mathbb{O}_{in}+\mathbb{S}+\mathbb{N})}{\mathbb{H}_\alpha+0.5\mathbb{H}_\alpha+\mathbb{O}_{OH}+2(\mathbb{O}_{in}+\mathbb{S}+\mathbb{N})}$$

脂肪族置換度指数 $$\sigma_{al}=\frac{0.5\mathbb{H}_\alpha}{\mathbb{H}_\alpha+0.5\mathbb{H}_\alpha+\mathbb{O}_{OH}+2(\mathbb{O}_{in}+\mathbb{S}+\mathbb{N})}$$

1分子中芳香族炭素数 $\mathbb{C}_a=\mathbb{C}\cdot f_a$

芳香族置換可能炭素数 $\mathbb{C}_P=\mathbb{C}_a\cdot(\mathbb{H}_{au}/\mathbb{C}_a)$

脂肪族炭素数 $\mathbb{C}_{al}=\mathbb{C}-\mathbb{C}_a$

単位構造中芳香族炭素数 $$\mathbb{C}_{a(us)}=\frac{3}{(\mathbb{H}_{au}/\mathbb{C}_a)-0.5}$$

重合度 $n=\mathbb{C}_a/\mathbb{C}_{a(us)}$

単位構造中全炭素数 $\mathbb{C}_{(us)}=\mathbb{C}/n$

単位構造中脂肪族炭素数 $\mathbb{C}_{al(us)}=\mathbb{C}_{al}/n$

全環数 $R_T = \mathbb{C} - 0.5|\mathbb{H} + 1 - 0.5\mathbb{C}_a$

芳香族環数 $R_a = 0.5\ (\mathbb{C}_a - \mathbb{C}_p) + n$

ナフテン環数 $R_n = R_t - R_a$

単位構造中全環数 $R_{t(us)} = R_t/n$

単位構造中芳香族環数 $R_{a(us)} = R_a/n$

単位構造中ナフテン環数 $R_{n(us)} = R_n/n$

側鎖脂肪族炭素数 $\mathbb{C}_{side} = \mathbb{C}_{al} - 3R_n$

単位構造中側鎖脂肪族炭素数 $\mathbb{C}_{side(us)} = \mathbb{C}_{side}/n$

(結果および考察)

第1表に収率，元素分析，H/C比を示し，第2表に構造解析結果の一部を示す。H/C比は未反応アスファルテンでは略一定値をとり，基本構造が殆ど変化していない事を示していると思われ

Table 1 Reaction condition. elemental analytical value and atomic ratio of original asphaltenes, remaining asphaltenes and oils.

Sample number	Reaction condition		Yield (%)	Elemental analysis (daf) %			Atomic ratio
	Temp(℃)	Time(min)		C	H	(O+N+S) diff	H/C
0-A	−	−	−	85.6	6.4	8.0	0.89
1-A	400	4	72.4	86.5	6.5	7.0	0.90
2-A	400	10	54.2	87.1	6.5	6.4	0.89
3-A	400	46	50.7	87.0	6.6	6.4	0.90
4-A	400	89	45.8	87.6	6.7	5.7	0.91
5-A	400	238	24.2	88.2	6.6	5.2	0.89
6-A	370	13	45.2	86.5	6.4	7.1	0.88
7-A	370	48	64.1	86.4	6.5	7.1	0.90
8-A	370	85	50.1	86.0	6.4	7.6	0.89
9-A	370	247	33.9	86.8	6.7	6.5	0.92
1-0	400	4	27.6	86.2	7.1	6.7	0.98
2-0	400	10	45.8	86.4	7.1	6.5	0.98
3-0	400	46	49.3	86.8	7.3	5.9	1.00
4-0	400	89	54.2	87.4	7.5	5.1	1.02
5-0	400	238	75.8	87.5	7.8	4.7	1.06
6-0	370	13	54.8	86.3	7.0	6.7	0.97
7-0	370	48	35.9	85.2	7.3	7.5	1.02
8-0	370	85	49.9	86.4	7.2	6.4	0.99
9-0	370	247	66.1	86.8	7.3	5.9	1.00

＊; 0-A; original asphaltene, 1-A～9-A; remaining asphaltenes, 1-0～9-0; oils.

Table 2 Structural indices of asphaltenes and oils.

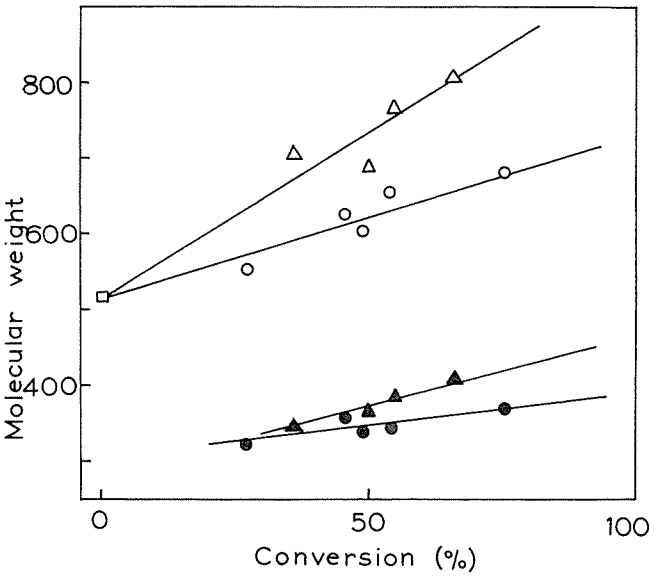
Structural indices / Sample number	ℂ	ℍ	𝕆OH	𝕆in+ℕ+𝕊*	ℂa(us)	ℂal(us)	ℂside (us)	𝕆OH(us)	𝕆in+ℕ+𝕊 (us)	MW(us)
0-1	36.6	32.6	1.0	1.6	11.3	4.5	0	0.43	0.69	222
1-A	39.7	35.5	0.7	1.7	10.8	4.5	0.3	0.27	0.66	213
2-A	45.5	40.0	0.9	1.6	11.5	5.0	0.5	0.33	0.58	227
3-A	43.7	39.5	0.9	1.5	10.7	5.0	0.2	0.32	0.54	217
4-A	47.8	43.5	0.9	1.4	11.3	5.3	0.5	0.31	0.48	227
5-A	50.0	44.6	0.8	1.4	12.7	5.8	0.7	0.30	0.52	252
6-A	55.1	48.6	1.0	2.4	11.2	4.9	0.4	0.29	0.70	222
7-A	50.6	45.4	1.0	2.1	11.4	5.2	0.4	0.33	0.69	230
8-A	49.2	43.6	1.1	2.2	10.6	4.5	0	0.34	0.68	211
9-A	58.2	53.6	1.1	2.2	10.6	5.1	0.9	0.30	0.59	217
1-0	23.1	22.7	0.4	0.9	8.6	4.7	0.2	0.23	0.52	185
2-0	25.8	25.2	0.4	1.1	8.4	4.6	0.1	0.20	0.56	181
3-0	24.6	24.6	0.3	1.0	7.9	4.6	0.4	0.15	0.51	173
4-0	25.1	25.7	0.3	0.8	8.0	4.8	0.9	0.15	0.41	176
5-0	26.9	28.6	0.3	0.8	7.7	5.0	1.4	0.14	0.38	174
6-0	27.6	26.7	0.5	1.1	8.6	4.5	0.3	0.24	0.52	182
7-0	24.3	24.8	0.4	1.2	6.9	4.0	0.4	0.18	0.54	154
8-0	26.2	26.0	0.5	1.0	8.2	4.6	0.4	0.24	0.49	178
9-0	29.4	29.5	0.4	1.1	8.3	5.0	0.8	0.18	0.50	184

* $(O_{in}+N+S)=(O+N+S)-O_{OH}$

る。一方油分は特に200℃において転化率の増加するに従ってH/C比は増大してをり，芳香族環が飽和しているように思われる。

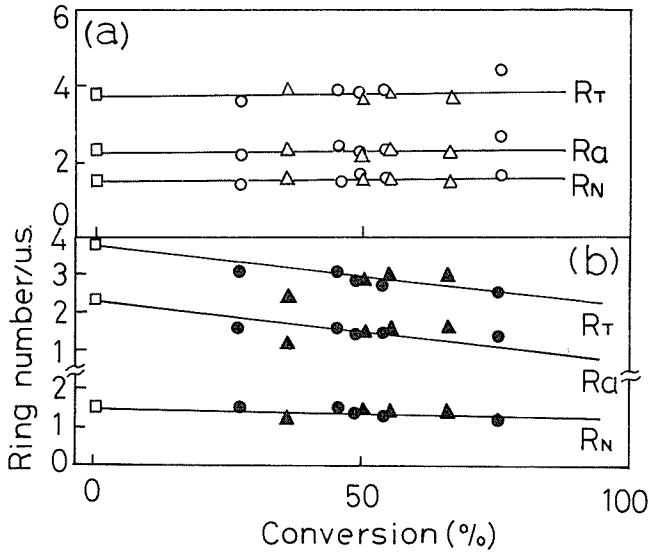
第1図に分子量の変化を示す。未反応アスファルテンも油も転化率の増加と共に分子量は大きくなる。この事は反応が小さい分子から進んで油になっていき，大きい分子は残されていく事を示している。特に400℃では370℃に較べて分子量は小さく出，反応条件の厳しさの影響を示している。GPCによる未反応アスファルテンの検討では転化率が進むに従い若干高分子側に移行し平均分子量の測定結果と合っている。

未反応アスファルテンの単位構造中全環数，芳香族環数，ナフテン環数を第2図(a)に示すが，転化率が増加しても一定の値を保つ。これは単位構造の基本骨核は不変であることを示している。すなわち分子量が転化率と共に増加するのは単位構造が変化して大きくなるのではなく，単に単位構造が重合する数が増大して大きな分子になるのであり，単位構造自体は分子量の大小によって変らず常に同じ構造を有している。



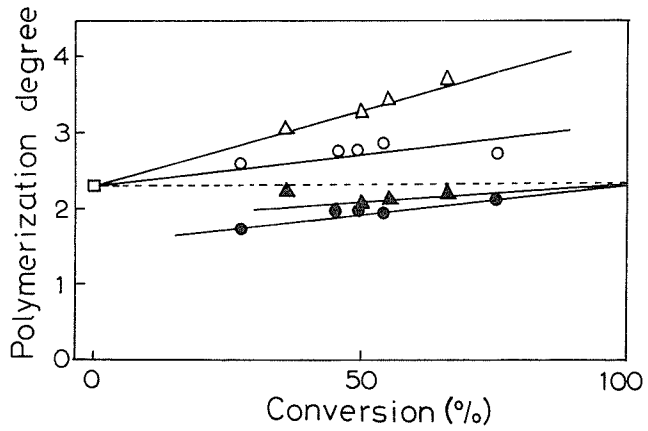
□ original asphaltene △ 370°C asphaltene
○ 400°C asphaltene ▲ 370°C oil ● 400°C oil

Fig. 1 Mean molecular weight of asphaltenes and oils measured in $CHCl_3$ solution by VPO.



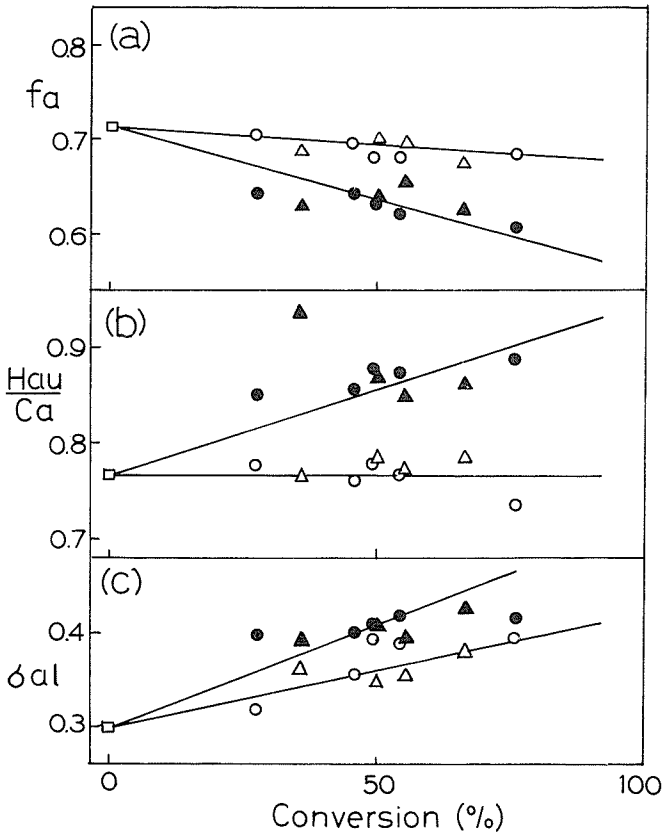
□ original △▲ 370°C ○● 400°C

Fig. 2 (a) Total, aromatic and naphthenic ring number per unit structure of asphaltenes. (b) Total, aromatic and naphthenic ring number per unit structure of oil.



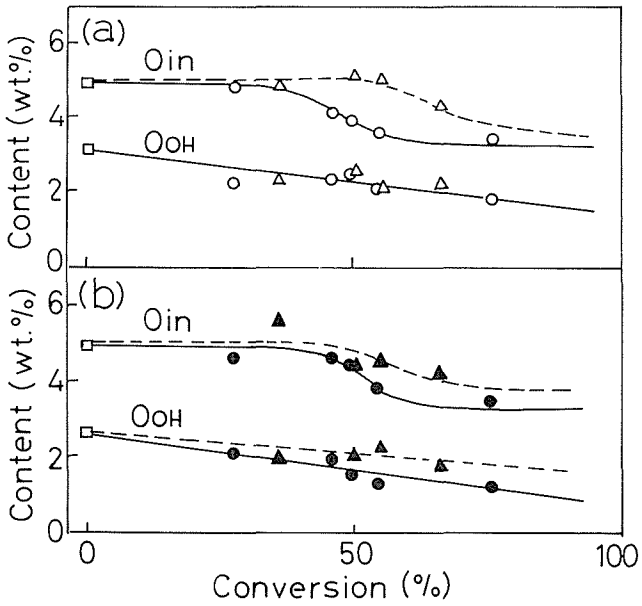
□ original asphaltene △ 370°C asphaltene
○ 400°C asphaltene ▲ 370°C oil ● 400°C oil

Fig. 3 Polymerization degree of oils and asphaltenes.



□ original asphaltene ▲ 370°C oil
△ 370°C asphaltene
● 400°C oil ○ 400°C asphfltene

Fig. 4 Structural parameters of asphaltenes and oils.
(a) Aromaticity. fa. (b) H/C ratio of bypo thetical unsubstituted aromatic molecule lHau/Ca.
(c) Aliphatic substitution index. σ al.



□ original asphaltene △ 370℃ asphaltene
○ 400℃ asphaltene▲ 370℃ oil ● 400℃ oil

Fig. 5 (a) Hydroxyl oxygen content and inert oxygen, nitrogen and sulphur content of asphaltenes.
(b) Hydroxyl oxygen content and inert oxygen, nitrogen and sulphur content of oils.

これに反して第2図(b)に示した油の単位構造当りの全環数，芳香族環数は転化率と共に減少しナフテン環数は略一定値を保つ。芳香族環数の減少は単位構造中の芳香環が水素により飽和されることを意味し，ナフテン環はこれに伴って増加する筈であるが，一方でヘテロ環の開裂(第2表中の $O_{in(us)}$ の減少)やナフテン環の開裂等が生じてナフテン環数は変化しないのであろう。これは第2表中の油の $C_{side(us)}$ が転化率と共に増加することからもわかる。

単位構造の縮合の度合を示す重合度 n を第3図に示す。未反応アスファルテン，油共に転化率と共に増加していき，370℃の方が著しい。ここで重要なのは油の変化の直線を外挿して転化率100%にした時の重合度が出発アスファルテンの重合度と殆ど同じということである。すなわち原料アスファルテンは重合度の小さいものから反応していくので当初生成する油の重合度は小さいが，次第に重合度の大きなアスファルテンが反応して油になっていくので生成油の重合度も増加していき，全部油に変化したものは原料アスファルテンの重合度に等しくなる。換言すれば架橋部が切断して低分子化するという反応は生じていないといい得る。この事は未反応アスファルテンの f_a，$\frac{|H_{au}}{C_a}$ が一定値を保つ事および油の f_a は減少し，$\frac{|H_{au}}{C_a}$，σ_{al} が増加することからも支持される（第4図)。

第5図および第2表に示されるように，未反応アスファルテン並びに油の単位構造中の OH 基は転化率の増加と共に比例的に減少する。一方不活性酸素(窒素，硫黄)は370℃では転化率50%，400℃では30%まで殆ど変化なく以後急に減少する。このことはエーテル結合の開裂等による低分子化がこの転化反応の原因ではないことの別の証拠となろう。

以上の諸結果を綜合すると，アスファルテンの油への転化反応は単位結合を結合している架橋構造部の分解による低分子化が原因ではなく，単位構造中の芳香環の飽和化，ナフテン環，ヘテロ環の開裂，OH の脱離等が原因であって，重合度には殆ど変化がない。

（結　　論）

赤平炭アスファルテンを 370℃，400℃で反応圧 22～23 MPa の下で水素化分解反応を行なわせ，原料アスファルテン，未反応アスファルテン，生成油の構造解析をした結果，アスファルテンの油への転化反応は単位構造中の芳香族環が飽和すること，ナフテン環，ヘテロ環の開裂，OH 基の脱離等により n－ヘキサン可溶となるものであって重合体の架橋部が切れて低分子化することによって可溶となるのではないという結論が得られた。

（文　　献）

1) S.Weller,M. G, Pelipetz, S, Friedman, Ind, Eng, Chem. 43 (1951), p. 1572
2) E, Falkum, R. A, Glenn, Fuel, 31 (1952), p. 133
3) 石井，前河，武谷，化学工学，29 (1965)，p. 988
4) 石井，前河，武谷，化学工学，30 (1966)，p. 194
5) R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Ishii, G. Takeya, Fuel, 55 (1976), p. 337
6) R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Ishii, G. Takeya, Fuel, 55 (1976), p. 341
7) 吉田，前河，真壁，武谷，燃協誌，54 (1976)，p. 322
8) J. K, Brown, W. R, Ladner, N. Sheppard, Fuel, 39 (1960), p. 79
9) J. K, Brown, W. R, Ladner, N. Sheppard, Fuel, 39 (1960), p. 87
10) 横山，大西，武谷，日化誌，10 (1975)，p. 1963