HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭液化プロセスの溶剤設計に関する研究
Author(s)	高津, 淑人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第5300号
Issue Date	2000-12-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3178481
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51677
Type	doctoral thesis
File Information	000000395080.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

石炭液化プロセスの溶剤設計に関する研究

平成12年

高津　淑人

①

石炭液化プロセスの溶剤設計に関する研究

平成 12 年

高津　淑人

目次

第1章　序論

1.1　石炭液化技術開発の経緯と意義　1

1.2　本研究の背景　8

1.3　本研究の目的　9

1.4　本研究の構成　11

第2章　溶剤の水素供与性能に及ぼす水素化処理の効果

2.1　緒言　14

2.2　実験　15

2.2.1　150t/日規模パイロットプラント　15

2.2.2　溶剤水素化処理　16

2.2.3　解析方法　17

2.3　結果および考察　18

2.3.1　溶剤水素化処理における水素ガス利用効率　18

2.3.2　水素化処理による溶剤の水素供与性能向上効果　22

2.4　結論　26

第3章　溶剤水素化処理が液化生成物に及ぼす効果

3.1　緒言　27

3.2　実験装置および方法　28

3.2.1　原料石炭と石炭液化触媒　28

3.2.2　パイロットプラントの運転条件　29

3.2.3　解析方法　30

3.3　結果および考察　31

3.3.1　溶剤の水素供与性能　31

3.3.2　溶剤水素化処理の液化生成物に及ぼす効果　34

3.3.3　石炭液化プロセスにおける水素ガス利用効率　37

3.4　結論　42

第4章　溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応動力学
4.1　緒言　44
4.2　実験　45
4.2.1　原料溶剤　45
4.2.2　溶剤水素化処理実験　45
4.2.3　解析方法　47
4.3　結果および考察　48
4.3.1　芳香環の水素化に及ぼす温度、水素圧の影響　48
4.3.2　芳香環水素化の反応速度　49
4.3.3　溶剤種が水素化処理に及ぼす影響　52
4.4　結論　57

第5章　溶剤水素化処理における触媒の劣化
5.1　緒言　59
5.2　実験　60
5.2.1　溶剤水素化処理反応器の構造　60
5.2.2　使用済み溶剤水素化触媒の履歴　60
5.2.3　使用済み触媒の分析　62
5.2.4　触媒劣化度の計算　63
5.3　結果および考察　63
5.3.1　使用済み触媒の性状に及ぼす温度、時間の影響　63
5.3.2　使用済み触媒の性状に及ぼす充填位置の影響　69
5.3.3　触媒劣化要因の検討　71
5.4　結論　72

第6章　溶剤中の無極性成分の組成
6.1　緒言　75
6.2　実験　76
6.2.1　原料石炭と溶剤　76
6.2.2　化合物クラスの分別　76

6.2.3　化合物組成の分析　78
6.3　結果および考察　78
6.3.1　原料溶剤の化合物クラス組成　78
6.3.2　化合物クラスの化合物組成　80
6.3.3　無極性成分の組成の全体像　89
6.4　結論　92

第7章　溶剤中の極性成分の組成
7.1　緒言　94
7.2　実験　95
7.2.1　極性成分の分離　95
7.2.2　分析方法　96
7.3　結果および考察　96
7.3.1　極性成分の性状　96
7.3.2　極性成分の化合物組成　98
7.3.3　極性成分の組成の全体像　108
7.4　結論　110

第8章　総括　112

謝辞　117

第1章　序論

１．１　石炭液化技術開発の経緯と意義

石炭の直接液化は、1913年にドイツのBergiusが特許を取得してから、本格的な研究が始まった[1)]。石油資源の乏しいドイツは、自国の豊富な石炭資源を利用した液体燃料の確保を当時の国策としており、1927年にBergiusの特許に基づいた石炭液化工場を建設した。その後、12の工場が稼動して第二次世界大戦時には年間3,000,000tを越える輸送用燃料が石炭から製造され[2)]、ドイツの大きな戦力となった[2)]。

ドイツと同様に石油資源の乏しい日本も、液体燃料を確保することを第二次世界大戦前の国策にしており、1920年代から官民共同の研究開発を始めた[3)]。1939年には、朝鮮半島の阿吾地にて石炭処理量36,000t／年の石炭液化工場を稼動させた。また、中国の撫順では石炭処理量33,000t／年の石炭液化工場の運転が行われた。

ドイツ、日本では、石炭液化油を軍事的に利用することを目的にしており、経済性を犠牲に、工業化を推進していた。両国とも第二次世界大戦に敗れたことにより、石炭液化油の製造を停止した。また、連合国側によって石炭液化の研究開発を禁じられることとなった。

一方、アメリカは1920年代に大規模な油田を国内に開発して豊富な石油資源を手にしたが、産業の急速な発展によるエネルギーの莫大な消費を鑑み、1936年から石炭液化の研究開発に着手した[4)]。しかし、その後に中東地域での大規模な油田開発を行い、石油資源を安価かつ大量に確保できる国際的な体制を築いたため、石炭液化の研究開発を縮小した。

民主国家として戦後復興を果たした日本、ドイツでも、アメリカと同様に、石炭液化油の想定販売価格が原油価格を上回ることが大きな原因となり、石炭液化の研究開発に対する気運が盛り上がることはなかった。

1970 年代になると、石油資源の価格に対する中東地域産油国の発言力が徐々に強まった。これにより、エネルギー源を石油に大きく依存する構造を改善する気運が盛り上がり、石油代替の液体燃料を製造できる石炭液化技術に関心が集まった。1973 年に勃発した第一次オイルショックは、石炭液化研究の本格的な再開をもたらした。アメリカでは、H-Coal プロセス、SRC(Solvent Refined Coal)プロセス、EDS(Exxon Donor Solvent)プロセスのような新しい直接液化プロセスが提案され、1970 年代から 1980 年代にかけて石炭処理量が 30～600t/日規模のパイロットプラントが運転された[5)~7)]。ドイツでは、伝統的なプロセスの経済性向上を目的に研究開発が行われ、1981 年から 1987 年にかけて 200t/日規模のパイロットプラントの運転が行われた[8)]。

日本では、エネルギー源を多様化するためのサンシャイン計画を 1974 年に策定し、石炭液化を官民共同で研究開発する体制が再度確立された[9)]。この計画の中では、褐炭および亜瀝青炭を直接液化するプロセスの構築が盛り込まれている。亜瀝青炭を液化する方式として、「直接水添法」、「溶剤抽出法」および「ソルボリシス法」が個別に開発されていたが、これら個々の技術的特徴を統合した NEDOL プロセスが 1984 年に提案された。

「直接水添法」は、高温高圧下における石炭の水素化分解を促進するために触媒を活用する方式であり、Bergius の特許に準じた伝統的なプロセスとして開発されたものである[10)]。NEDOL プロセスはここで培われた触媒技術を取り入れ、微粉鉄系触媒をワンス・スルーで用いることとした。

「溶剤抽出法」は、石炭の輸送媒体に用いる石炭系重質油を水素化処理して石炭液化反応の促進を図っており、EDS プロセスをベースに開発されたものである[11)]。石炭系重質油の水素化処理には、Ni-Mo 系触媒が固定床方式で用いられる。NEDOL プロセスは、この溶剤水素化処理技術を取り入れた。

「ソルボリシス法」とは、石炭をアスファルトのような石油系重

質油と共に常圧下で熱処理し、重油相当の液体燃料を製造する方式であり、九州工業試験所（現在の九州工業技術研究所）にて開発された[12]。NEDOL プロセスはここで培われた重質油の分離技術を取り入れ、生成する重質油の全量を溶剤に用いることとした。

1997 年から 1998 年にかけては、NEDOL プロセスを実証する石炭処理量 150t/日のパイロットプラントを運転した。Table 1-1 に、パイロットプラントの運転実績を示す。最長連続稼動時間が 1,939 時間（約 3 ヶ月）で、延べ稼動時間は 6,062 時間である。液化油収率は最大で 58wt%-daf（無水無灰炭基準）を得た。これらは、アメリカ、ドイツにて開発された石炭液化プロセスのパイロットプラント運転結果を凌駕する、世界最高水準のものである。

NEDOL プロセスのパイロットプラントの運転結果を適用して、石炭液化油の販売価格を予測した結果を Fig.1-1 に示す。これは、プラントの建設開始から運転終了までの 1 年毎の資金流出入量合計（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、その換算値合計を±0 とする方法（DCF 法）によって求めた。海外の産炭地にて石炭処理量 30,000t/日のプラントを稼動させた場合には、石炭液化油の販売価格が 1 バレル当たり約 22$ U.S.となる。これは市場で流通する液体燃料（ガソリン、軽油）の価格に匹敵すると考えられ、NEDOL プロセスが経済的に成り立つ可能性を見出した[13]。

Fig.1-2 に、世界のエネルギー消費量の推移を示す[14]。第一次オイルショックが勃発し、ほぼ 4 半世紀が経過した現在においても、エネルギー源の多くを石油に依存している。オイルショック以後に原子力エネルギーの利用技術（原子力発電）は実用化されたが、度重なる事故（チェルノブイリ、スリーマイル島、東海村）のため、安全性が問題視されている。このため、原子力エネルギーの利用を抑制する動きが世界的に起こり、スウェーデンでは原子力エネルギーの放棄が政策決定された。この一方で、経済成長と人口増加が著しいアジア地域諸国におけるエネルギー消費の伸長が大きく、将来

Table 1-1 Operation history of a 150t/d pilot plant of NEDOL coal liquefaction process

	Run-1	Run-2	Run-3&-4-1	Run-4-2&-5	Run-6&-7
Raw coal	Tanito-Harum [a]	Tanito-Harum	Tanito-Harum	Tanito-Harum	Ikeshima [b] &Adaro [c]
Continuous operating time [h]	293	1012	1939	1416	1402
Liquefaction condition					
Temperature [℃]	450	450	455, 462	455, 460	450, 460
Pressure [d][MPa]	17	17	17, 19	17	17
Catalyst [e] [wt%]	3	3	1.5, 3	3	3
Coal conc.[f] [wt%]	40	40	40	40, 45, 50	40, 45
Production oils [wt%-daf]	54	54	48, 51, 58	50, 53, 55	44, 49

[a] Sub-bituminous from Indonesia.

[b] Low rank bituminous in Japan.

[c] Low rank sub-bituminous from indonesia.

[d] H_2 content of a feed gas was about 85vol%.

[e] Pulverized natural pyrite was used as the catalyst.

[f] Coal concentration in feed slurry.

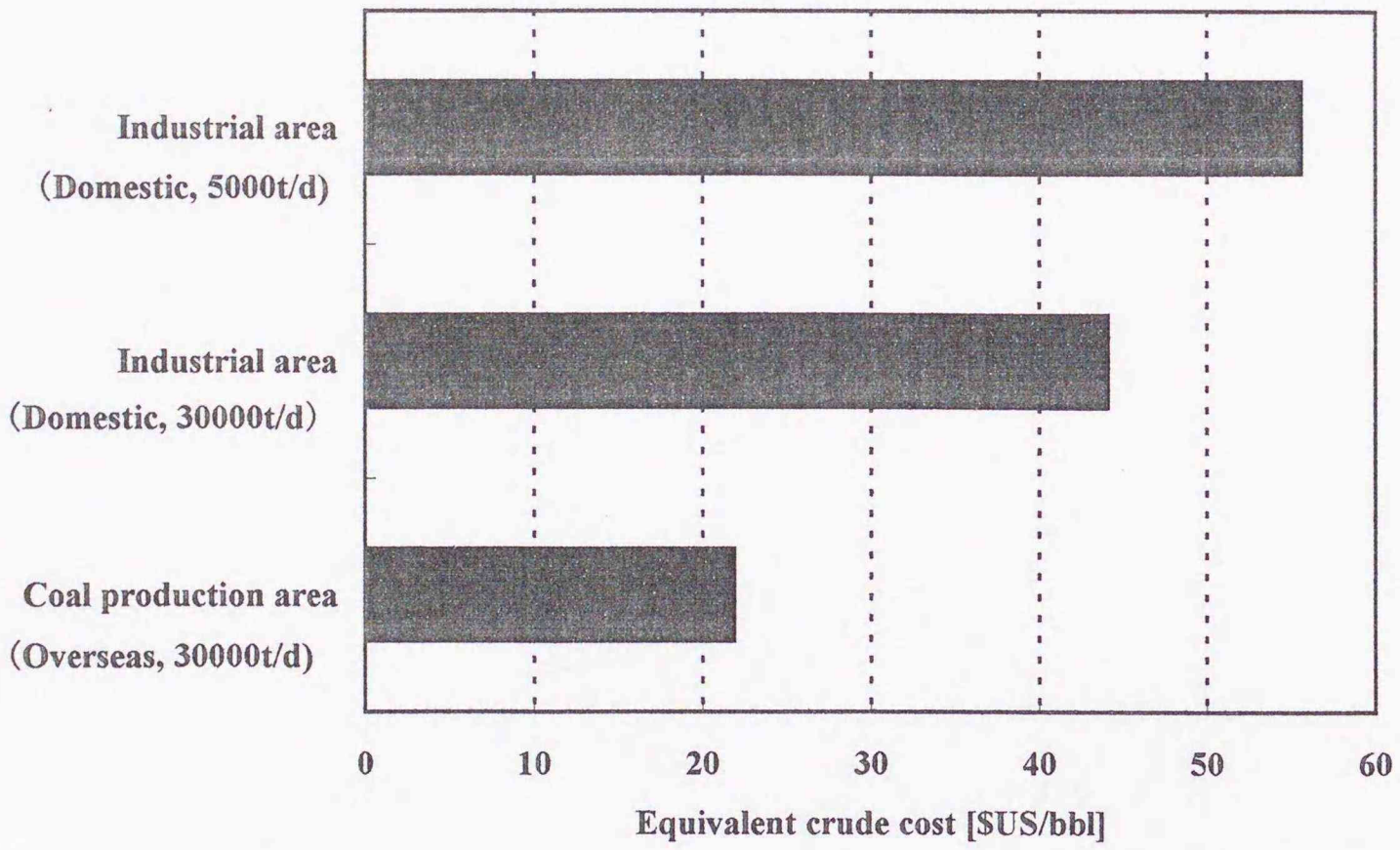


Figure 1-1 Simulated equivalent crude costs at different site and plant scale by discount cash flow, DCF, method.

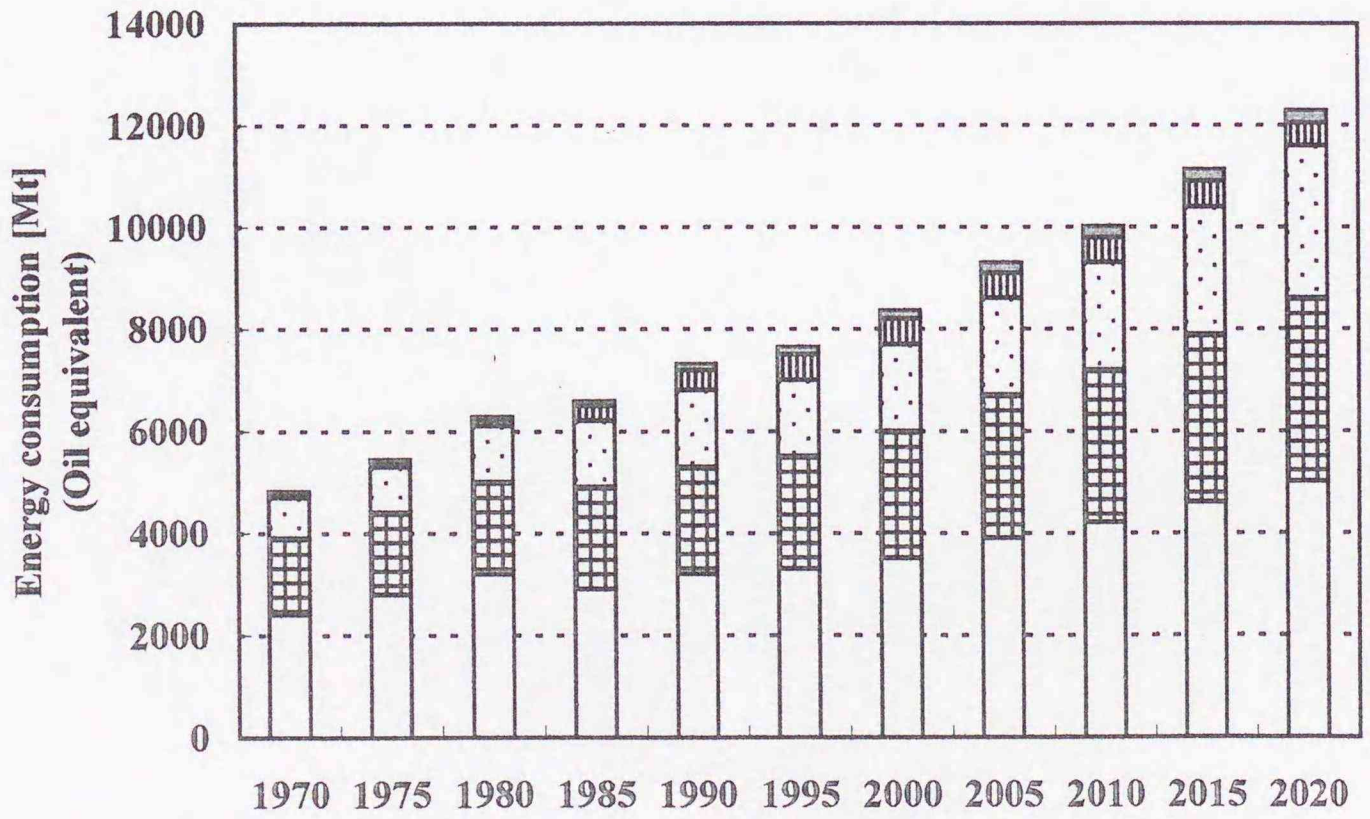


Figure 1-2 Trend of world energy consumption. □, petroleum; ▤, coal; ▨, natural gas; ▥, nuclear power; ■, hydraulic power.

のエネルギー消費量は増加傾向にある。新たなミレニアムを担う革新的エネルギー利用技術（例えば燃料電池）の研究開発が推し進められているが、実用化に至るまでにはまだ多くのハードルが残されている。革新的エネルギーが実用化されるまでは、化石燃料を有効に利用することが必要となる。

Fig.1-3 に、石油および石炭資源の分布を示す[15]。第一次オイルショック以後に世界各国で積極的な油田開発が行われたにもかかわらず、中東地域での偏在を解消するまでには至っていない。一方、石炭資源は石油資源とは異なり世界各地に広く分布し、その埋蔵量

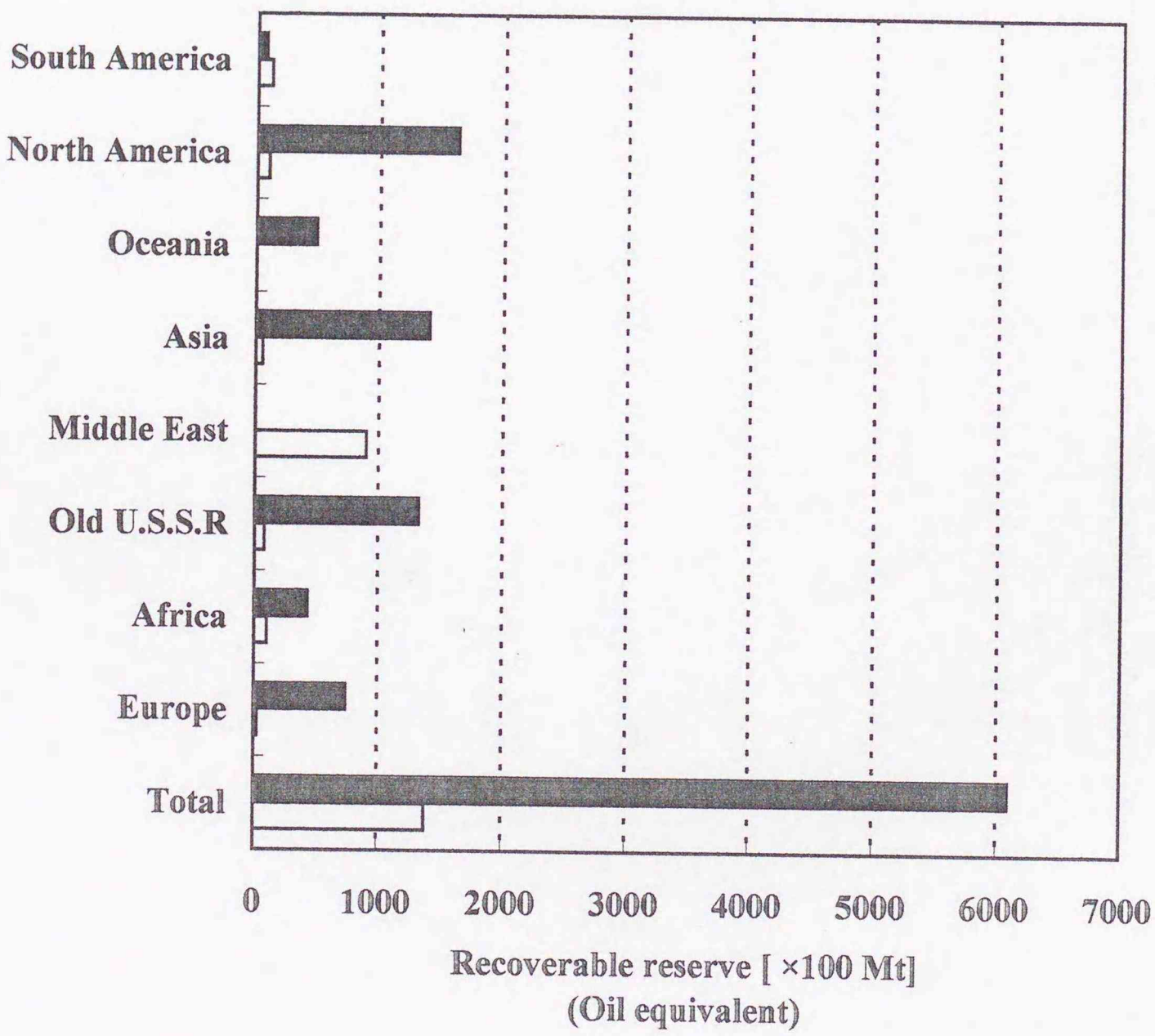


Figure 1-3 Recoverable reserves of petroleum (□), and coal (■) at different areas in the world.

は石油換算量の4倍に匹敵ことから、化石燃料を有効に利用するには石炭資源の活用が不可欠である。近年では、地球温暖化を防止するために世界各国が二酸化炭素排出量の数値目標を設定しており、石炭資源を活用するためには低環境負荷で高効率な利用技術を実用化することが必要である。

石炭液化は、低環境負荷かつ高効率な石炭利用技術として実現の可能性が高い。エネルギー需要が急激に増大した中国は、石油代替の液体燃料を開発して化石燃料の有効活用をはかるために、石炭液化技術の導入を想定している。我が国は、中国から石炭液化技術導入事業の協力を要請され、これに応えている。産炭国との国際協力を通じ、石炭液化技術は実用化に向けて着実な歩みを進めている。

１．２　本研究の背景

高温高圧の水素雰囲気下で行われる石炭の直接液化は、２つの反応過程に分類できると考えられている[16]。石炭液化の初期過程では、芳香環構造の単位体を架橋するエーテル結合の解裂による低分子化と、これに引き続く芳香環の水素化、ヘテロ環の開裂および水酸基の脱離が起こり、石炭の一部が液化油に転化する。この後、脂肪族構造の熱分解によってフリーラジカルが生成する。生成したフリーラジカルが接触的な水素付加により安定化されると、さらなる低分子化が進行し、液化油の収量が増大する。

Bergius の特許に基づく伝統的な液化方法では、鉄系液化触媒を添加してフリーラジカルに水素を付加することを重視し、溶剤は単に石炭の輸送媒体として扱っている[17]。しかし、溶剤に含まれるテトラヒドロナフタレン、ジヒドロフェナントレンのような部分水素化芳香族化合物は、フリーラジカルを安定化する水素を供給すること（水素供与性能）が明らかとなり[18),19]、液化油の収量を多くするには水素供与性溶剤を活用することの重要性が説かれた。

石炭液化プロセスでは、生成した液化油のうちの重質な留分が溶剤として循環使用される。本研究対象の NEDOL プロセスには、水素供与性能の高い溶剤を活用して液化性能を高めるために、溶剤水素化処理工程が設けられている。液化性能が高まることによってプロセスの経済性は大きく向上することから、経済性の優れた石炭液化プロセスを設計するには、水素供与性溶剤の設計が重要なポイントとなる。

１．３　本研究の目的

NEDOL 法石炭液化プロセスは、生成した液化油のうち重質な留分（沸点 220～538℃）を水素化処理後に、水素供与性溶剤として循環使用している。水素供与性溶剤による石炭液化反応の促進効果を調べた既往の研究では、回分反応器による溶剤非循環系での実験しか行われていない[20),21)]。水素化処理工程を有する溶剤循環系では、溶剤の循環回数が多くなると溶剤に含まれる芳香族化合物の水素化が進行し、パーヒドロフェナントレンのようなナフテン類が生成する可能性がある。ナフテン類はジヒドロフェナントレンのような部分水素化芳香族化合物よりも水素供与性能が低くなるため[22)]、非循環系の実験結果だけで溶剤の水素供与性能に対する水素化処理の寄与を評価することはできない。このため、石炭液化プラントから得られたデータを用いて、溶剤水素化処理による液化性能の向上効果を検討することが重要である。

溶剤水素化処理では、Ni-Mo 系触媒を固定床方式で用いて芳香環の水素化を行い、水素供与性能に優れる部分水素化芳香族化合物の含有量を高めている。希望する水素供与性能に調製する反応条件を設定するためには、水素化処理による溶剤組成の変化を反応動力学的に解析し、芳香環の水素化の反応速度式を表わすことが必要である。

また、溶剤水素化処理用の反応器を設計するためには、触媒劣化に関する知見も重要である。Ni-Mo 系触媒を固定床方式で用いる場合の触媒劣化は、石油精製分野で古くから研究されている[23)]。石炭液化プロセスの溶剤は同等沸点の石油系重質油と比べて、芳香族性が高く、窒素分と酸素分が多い。一方、反応条件（温度、水素圧）は石炭液化プロセスの溶剤水素化処理の方が穏和である。これらのことから、溶剤水素化処理における触媒劣化に既往の知見をそのまま適用することができない。

本研究対象の NEDOL プロセスは、原料石炭に亜瀝青炭から瀝青炭の範囲を適用するものであり、商業規模のプラントでは単位時間

あたりの石炭処理量を多くして生産性を高める石炭スラリーの高濃度化運転を想定している。原料石炭種の違い、および石炭スラリーの高濃度化によって溶剤性状が異なる可能性が既往の研究で指摘されている[24),25)]。溶剤性状の違いは、溶剤水素化処理における反応速度、および石炭液化反応の促進をもたらす水素供与性能に影響を及ぼす可能性があり、原料石炭種、石炭スラリーの高濃度化が溶剤性状に及ぼす影響は溶剤設計に資する知見として重要である。

本研究の目的は、溶剤水素化処理が液化性能に及ぼす効果、溶剤水素化処理の反応動力学と触媒劣化、および原料石炭種、石炭スラリーの高濃度化が溶剤性状に及ぼす影響を検討し、経済性の優れたプロセスを設計できるよう、溶剤の設計に資する知見を深めることである。

１．４　本論文の構成

本論文は、全８章から成る。

第１章の序論では、石炭液化技術開発の経緯と意義を述べ、経済性の優れた石炭液化プロセスを設計するには溶剤設計が重要なポイントであることを示し、本研究の目的を述べた。

第２章では、石炭処理量 150t/日規模の石炭液化パイロットプラントの運転データを用いて、溶剤水素化処理における水素ガス消費特性、および溶剤の化合物組成の変化を調べ、水素化処理による水素供与性能の向上効果について検討した。

第３章では、水素化処理の程度が異なる溶剤のパイロットプラントにおける液化生成物の収率を比較して、水素供与性溶剤の液化反応促進効果を明らかにした。また液化油の生成に対する水素利用効率を調べ、溶剤水素化処理が液化生成物に及ぼす影響を検討した。

第４章では、パイロットプラントの運転に用いた溶剤を実験室規模の固定床反応器で水素化処理して、芳香族性炭素分率（fa）の変化に及ぼす温度、圧力、液空間速度(LHSV)の影響を調べ、芳香環の水素化を反応動力学的に解析した。

第５章では、パイロットプラントの運転で使用済みとなった溶剤水素化処理触媒の性状を分析して、難溶解性炭素質および無機夾雑物の付着挙動を明らかにし、溶剤水素化触媒の劣化要因を検討した。

第６章では、パイロットプラントで用いた溶剤中の無極性成分を分析することにより、原料石炭種、および石炭スラリーの高濃度化が溶剤組成に及ぼす影響を明らかにした。

第７章では、パイロットプラントで用いた溶剤に含まれる極性成分を分析し、極性成分の化合物組成の全体像を明らかにした。

第８章は、本研究結果の総括である。

第 1 章の参考文献

1) 吉田 諒一, 日エネ誌, 79, 5, 385 (2000)

2) Stranges, A. N., *Fuel Process. Technol.*, 16, 205 (1987)

3) 三井 啓策, 燃協誌, 54, 846 (1987)

4) Pelipetz, M. G., et al., *Bureau of Mines R. I.* 4546 (1949)

5) "H-Coal Pilot Plant Final Report", *DOE Report*, DOE/ET/10143 /T37(Vol. Ⅰ)&(Vol. Ⅱ), April (1984)

6) "Solvent Refined Coal Process Final Report Vol.1&2", *DOE Report*, DOE/ET/10104-46, May (1982)

7) " EDS Coal Liquefaction Process Development Phase Ⅴ-Annual Technical Report for the Period July 1, 1981-June 30, 1982", *DOE Report*, DOE/ET/10069-T23, September (1982)

8) Strobel, B. O., Proc. *4th Int'l Conf.Coal Sci.*, p7 (1985)

9) 和坂 貞雄, 日エネ誌, 78, 10, 789 (1999)

10) 吉田 諒一, 北海道工業開発研究所報告, 第 50 号, p1 (1990)

11) 南 良平, 上仲 基文, 早川 恵一, 角南 好彦, 燃協誌, 63, 3, 211 (1984)

12) 本田 英昌, 山田 泰弘, 石油学会誌, 17, 853 (1974)

13) 日本コールオイル, "平成 11 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"「パイロットプラントによる研究」, p306 (1999)

14) *World Energy Outlook*, OECD, and IEA, (1998)

15) *16th World Energy Council Congress*, (1995)

16) 伊藤 博徳, 大内 公耳, 燃協誌, 58, 622, 158 (1979)

17) 神谷 佳男, 高橋 洋一, 吉田 邦夫, "エネルギーの化学" 大日本図書, p128 (1988)

18) 前河 涌典, 下川 勝義, 石井 忠雄, 武谷 愿, 工化, 73, 2347 (1970)

19) Neavel, R. C., *Fuel*, 55, 237 (1976)

20) 田辺 克守, 横山 晋, 佐藤 正昭, 真田 雄三, 燃協誌, 65, 12, 1012 (1986)

21) Richard, A. W., Gary, A. R., and Francis, P. B., *Fuel*, 65, 526 (1986)

22) 大嶋 哲, 早水 紀久子, 湯村 守雄, 栗木 安則, 鈴木 守夫, 武松 敏弐, 島田 和夫, 吉留 浩, 燃協誌, 64, 9, 735 (1985)

23) Thakur, D. S., and Thomas, M. G., *Appl. Catal.*, 15, 197, (1985)

24) 神谷 佳男, 燃協誌, 65, 3, 154 (1986)

25) 平野 勝巳, 早川 恵一, 第 29 回石炭科学会議発表論文集,p56 (1992)

第2章　　溶剤の水素供与性能に及ぼす水素化処理の効果

２．１　緒言

石炭液化プロセスでは、生成した液化油のうちの重質な留分を溶剤として循環使用する。溶剤には、液化反応条件下で生成した石炭の熱分解ラジカルを安定化する水素の供給能力（水素供与性能）に優れる、テトラリン、ジヒドロフェナントレンのような部分水素化芳香族化合物が含まれていることから、溶剤は単に石炭の輸送媒体として作用するだけでなく、石炭液化反応を促進する[1)]。NEDOLプロセスでは、水素供与性溶剤が石炭液化反応を促進する効果を活用するため、溶剤を Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒で水素化処理している。商業規模のプラントを設計するためには、水素化処理による溶剤の水素供与性能向上効果を明らかにする必要がある。

石炭液化プロセスの溶剤水素化処理に関して、森村らは 1t/日石炭液化実験プラントで用いられた溶剤を触媒層容積が 30ml の固定床反応器で水素化処理し、水素ガス消費量の増加に伴ってナフタレン、およびフェナントレンの部分水素化物の含有量が増加することを明らかにしている[2)]。しかしながら、溶剤循環系の石炭液化プロセスで水素化処理を行った場合には、溶剤循環回数が多くなると芳香族化合物の水素化が進行し、デカリン、パーヒドロフェナントレンのようなナフテン類が生成する可能性がある。ナフテン類は部分水素化された芳香族化合物よりも水素供与性能が低いため[3)]、ナフテン類が生成すると溶剤水素化処理で消費された水素ガスが石炭液化反応に活用されず、石炭液化プロセスの水素利用効率が低下する。従って、非循環系の実験結果だけで溶剤の水素供与性能に対する水素化処理の寄与を評価することはできない。

本章では、NEDOLプロセスの 150t/日規模パイロットプラントの運転データを解析して、溶剤水素化処理における水素ガス利用効率と溶剤組成の変化を明らかにし、溶剤循環系での水素化処理による溶剤の水素供与性能向上効果を検討した。

２．２　　実験装置および方法

２．２．１　　150t/日規模パイロットプラント

Fig.2-1に、本研究で用いたNEDOLプロセスの150t/日規模パイロットプラントの工程を示す。パイロットプラントは、石炭前処理工程、液化反応工程、液化油蒸留工程、および溶剤水素化処理工程で構成される。

石炭前処理工程では、乾燥、粉砕された原料石炭、水素供与性溶剤、および触媒（微粉砕された天然パイライト）から成るスラリーが調製され、液化反応塔へ送られる。石炭液化反応条件は、温度450～465℃、圧力17～19MPa、見かけのスラリー滞留時間が約1.0hである。液化油蒸留工程では、液化反応後のスラリーから沸点220℃以下の軽質油留分、沸点220～350℃の中質油留分、沸点350～538℃の重質油留分が得られ、減圧蒸留塔の塔底から沸点538℃以上の残渣分が排出される。重質油留分の全量と中質油留分の一部は、溶剤

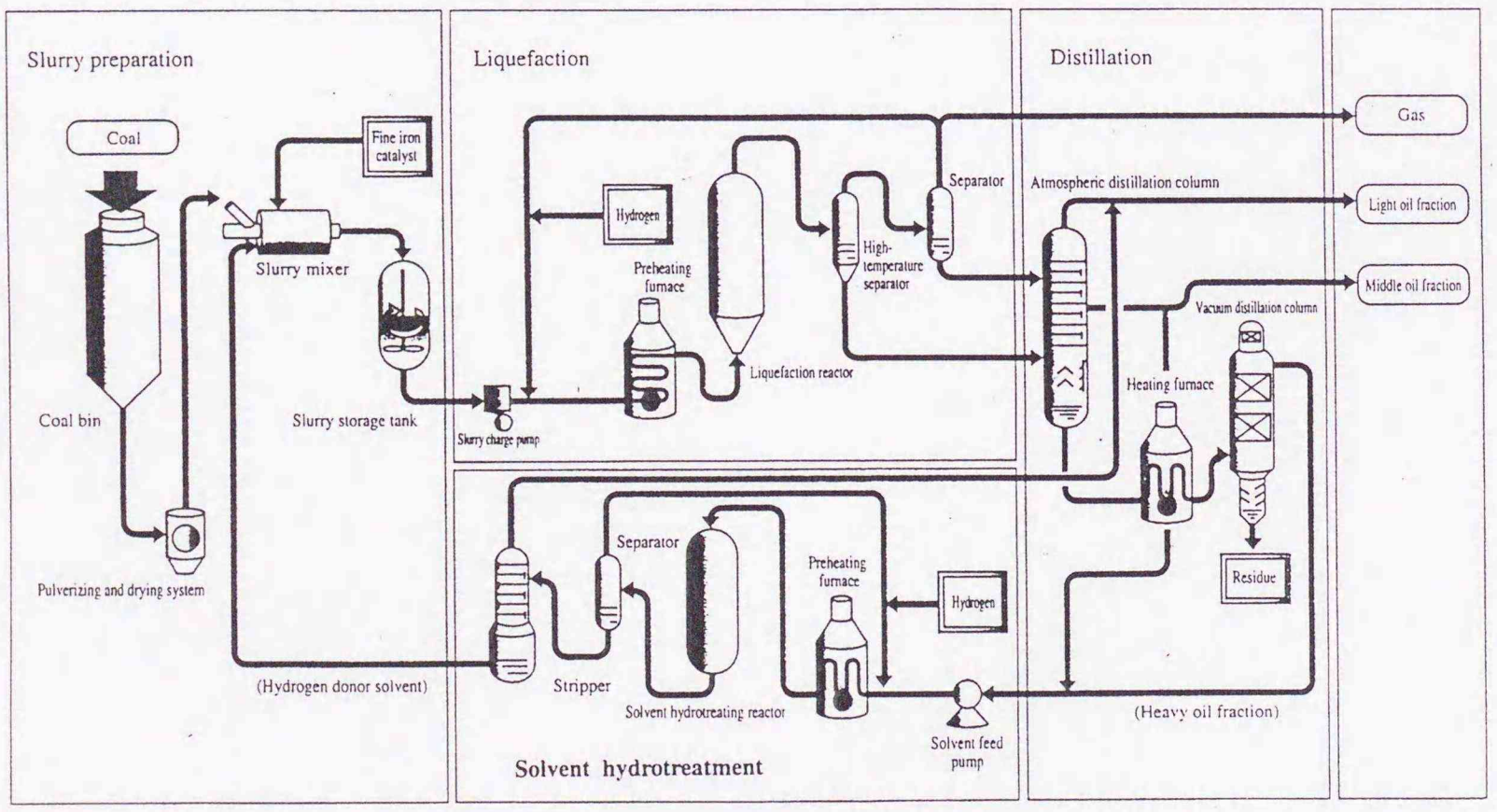


Figure 2-1　Schematic flow diagram of the 150t/d NEDOL coal liquefaction pilot plant.

水素化処理工程にて水素化処理され、水素供与性溶剤として循環使用される。中質油留分の一部を溶剤に用いるのは、溶剤の循環量を一定に保つためである。中質油留分の残りと軽質油留分の全量が製品である。

２．２．２　溶剤水素化処理

溶剤水素化処理では、Ni-Mo/γ-Al_2O_3触媒を固定床方式で用いた。Table 2-1 に触媒の性状を示す。この触媒は、直径 1.5mm、高さ 3.0mm の円柱状の押し出し成形品であり、Ni を 2.4wt%、Mo を 10.2wt%含む。比表面積は 200m^2/g で、細孔容積は 0.60ml/g である。水素化処理前には、触媒を DMDS(ジメチルジサルファイド, elf 社(株)製　純度 99%以上）1.0wt%を含むコールタール系の油（新日鉄化学(株)製の脱晶アントラセン油とクレオソート油の混合物）を反応塔に供給し、温度 250℃、水素圧 10MPa の条件で予備硫化した。

Table 2-2 に、水素化処理前の溶剤の性状を示す。この溶剤は、インドネシア産のタニトハルム炭（亜瀝青炭）を原料石炭とした運転で用いたものである。溶剤の性状として、H/C は 1.3～1.4、Ha（全水素に占める芳香族性水素の割合）は 0.22～0.25 であり、運転中一定の範囲で推移した。

Table 2-1　Properties of solvent hydrotreatment catalyst.

Shape	(Cylindrical)
Diameter [mm]	1.5
Height [mm]	3.0
Compacted bulk density [g/ml]	0.7
Elemental compositions [wt%]	
Ni	2.4
Mo	10.2
Surface area [m^2/g] [a]	200
Pore volume [ml/g] [b]	0.60

[a] By BET.

[b] By mercury porosimetry

Table 2-2　Properties of prepared solvent.

Elemental composition [wt%]	
C	87.7～88.9
H	9.3～10.1
N	0.9～ 1.1
S	<0.1
O[a]	1.3～ 2.4
H/C atomic ratio [－]	1.3～ 1.4
Ha [－][b]	0.22～0.25

[a] Difference.

[b] Ratio of aromatic hydrogen to total hydrogen by ^{1}H-NMR spectrum

溶剤水素化処理条件は、温度 290～330℃、水素圧 10MPa、液空間速度（Liquid Hourly Space Velocity；LHSV）が約 1.0h^{-1}である。水素化処理温度については、反応器内で6つに分割された各触媒層の温度を触媒充填容量で按分した値で表わした。また、溶剤に含まれる硫黄の量が微量なので、水素化処理中の触媒の硫化状態を保つため、0.5wt%の DMDS を添加した。溶剤水素化処理によって生成する軽質油留分相当の成分は、スチームストリッピングによって水素化処理後の溶剤から除いた。

２．２．３　解析方法

溶剤水素化処理で生成したガス成分については、ガスクロマトグラフ（島津製作所（株）製 GC-14A）分析によって組成を求めた。求めたガス組成から、有機ガス成分（CH_4, C_2H_6, C_3H_8）、NH_3、H_2Sの生成量を計算した。水の生成量は、ストリッピングスチームの供給量とストリッピング後の排水量の差から求めた。

水素化処理後の溶剤については、CHN 元素分析装置（Parkin-Elmer（株）製 240C 型）と S 分析装置（Leco 社（株）製 SC132）によって元素組成を求めた。酸素含有量は 100 から炭素、水素、窒素、硫

黄の含有量を差し引いた値として求めた。Ha は ^{1}H-NMR スペクトル（日本電子（株）製 MY-60 型により測定）の全積分強度に占める 6.2～9.2ppm の積分強度の割合とした [4]。水素化処理前後の溶剤の Ha を用いて、芳香環の水素化に用いられた水素ガスの量を求めた（式 1）。

芳香環の水素化に用いられた水素ガス [wt%]

$$= H_P \times Ha_P - H_F \times Ha_F \quad \cdots \text{(式 1)}$$

ここで、H_F、H_P は溶剤の水素含有量で、添字 F は水素化処理前、P は水素化処理後であることを示す。

溶剤の化合物組成は、ガスクロマトグラフ（ヒューレットパッカード社（株）製 HP5890）－質量分析計（ヒューレットパッカード社（株）製 HP5970）を用いて測定した。ガスクロマトグラフには内径 0.2mm、長さ 50m の溶融シリカキャピラリーカラムを用い、分析時はオーブン温度を 120℃で 10 分間保持した後に、10℃/min で 300℃まで昇温した。

２．３　結果および考察

２．３．１　溶剤水素化処理における水素ガス利用効率

Fig. 2-2 に、水素化処理温度の増加に伴う水素ガス消費量、および有機ガス成分、NH_3、水の生成量の変化を示す。水素化処理温度が 290℃から 330℃へ増加するに伴って水素ガス消費量が 0.4wt%から 1.0wt%に増加している。有機ガス成分の生成量は 0.2wt%以下と少なく、本実験条件下では溶剤の水素化処理で水素化分解があまり起こらないようである。NH_3 と水の生成量は水素化処理温度と共に増加しているが、1wt%以下である。また、溶剤に含まれる硫黄はわずかであるため、H_2S はほとんど生成していない。これらのことから、水素ガスの多くは溶剤の水素化に用いられていると考えられる。

そこで、溶剤に含まれる水素の増加量を求め、水素ガス消費量との関係を調べた。結果を Fig.2-3 に示す。水素ガス消費量が 0.4wt%から 1.0wt%へ増加するに伴って溶剤に含まれる水素の増加量が 0.3wt%から 0.8wt%に増加している。水素ガス消費量に対する溶剤に含まれる水素の増加量で定義した水素ガス利用効率は 80%程度であり、水素ガスの多くが溶剤の水素化に用いられたことがわかる。残りの 20%の水素ガスは、溶剤水素化処理におけるガス成分と水の生成に用いられている。

Fig.2-4 に、芳香環の水素化に用いられた水素ガスの量と芳香環の水素化に対する水素ガス利用効率を示す。水素ガス消費量の増加に伴って芳香環の水素化に用いられた水素ガスの量が 0.2wt%から 0.5wt%に増加しており、芳香環の水素化が促進されていることがわかる。芳香環の水素化に対する水素ガス利用効率は 50wt%程度である。残りの 50wt%は、主に NH_3 を生成する脱窒素反応、水を生成する脱酸素反応に用いられているものと考えられる。

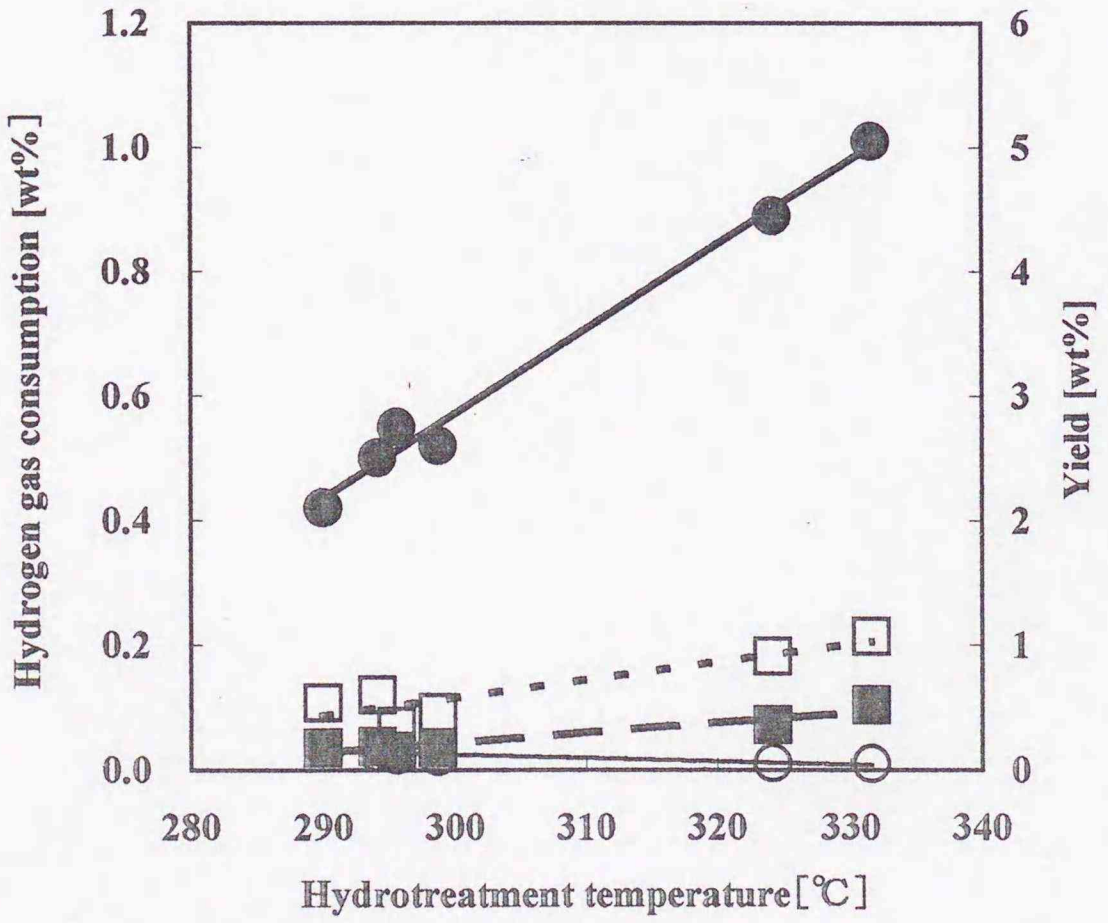


Figure 2-2 Variation of hydrogen gas consumption (●) and yield of organic gases (○), NH_3 (■), and H_2O (□) as a function of hydrotreatment temperature.

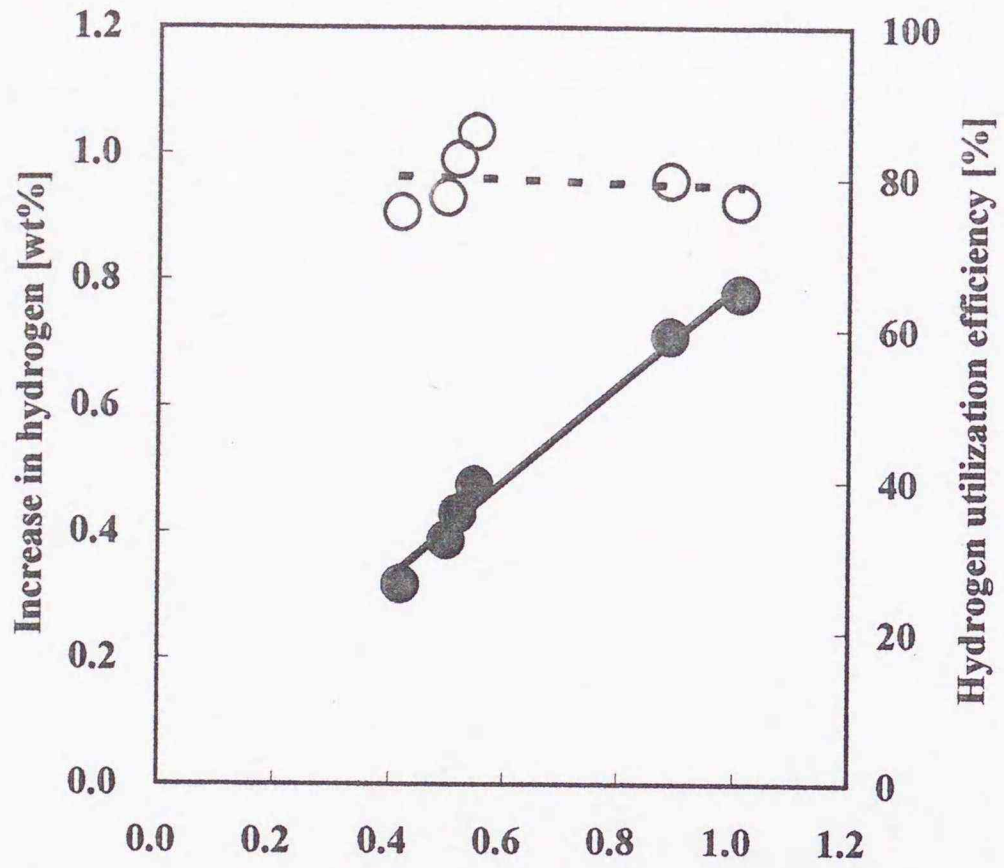


Figure 2-3 Increase in hydrogen content of the solvent (●) and hydrogen utilization efficiency for the hydrogenation (○) as a function of the hydrogen gas consumption in the solvent hydrotreatment.

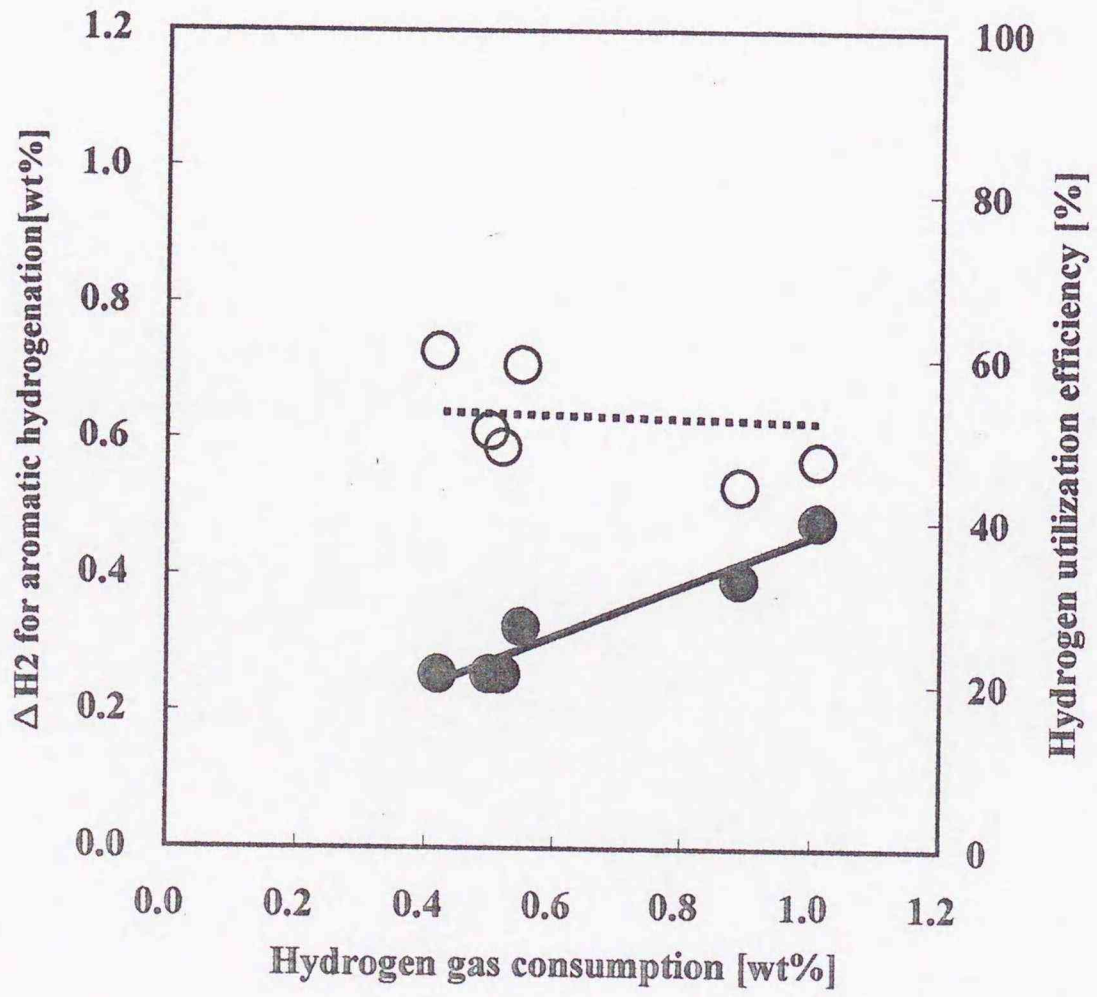


Figure 2-4 Variation of the hydrogen consumed for aromatic hydrogenation content of the solvent (●) and hydrogen utilization efficiency for the aromatic hydrogenation (○) as a function of hydrogen gas consumption in the solvent hydrotreatment.

Fig.2-5 に、溶剤水素化処理による窒素、および酸素の除去率を示す。窒素、酸素の除去率はそれぞれ、NH_3、水の生成量から求めた。水素ガス消費量が 0.4wt%から 1.0wt%へ増加するに伴って窒素除去率は 10%から 50%に、酸素除去率は 20%から 60%に増加している。Fig.2-4 に示される芳香環水素化に用いられた水素ガス量は、芳香族性水素の減少量から求めており、これを減少率に換算すると水素ガス消費量が 0.4wt%のときに約 10%である。水素ガス消費量が 1.0wt%では芳香族性水素の減少率は約 25%であり、窒素除去率、酸素除去率のほうが大きく増加している。これは、窒素、酸素の除去が芳香環の水素化よりも起こりやすい反応であることを示唆しており、Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒の活性を評価した既往の研究結果と同じである [5]。従って、窒素と酸素の除去に費やされる水素ガスの量が多くなり、これが芳香環の水素化に用いられる分と同程度となっても不思議ではない。

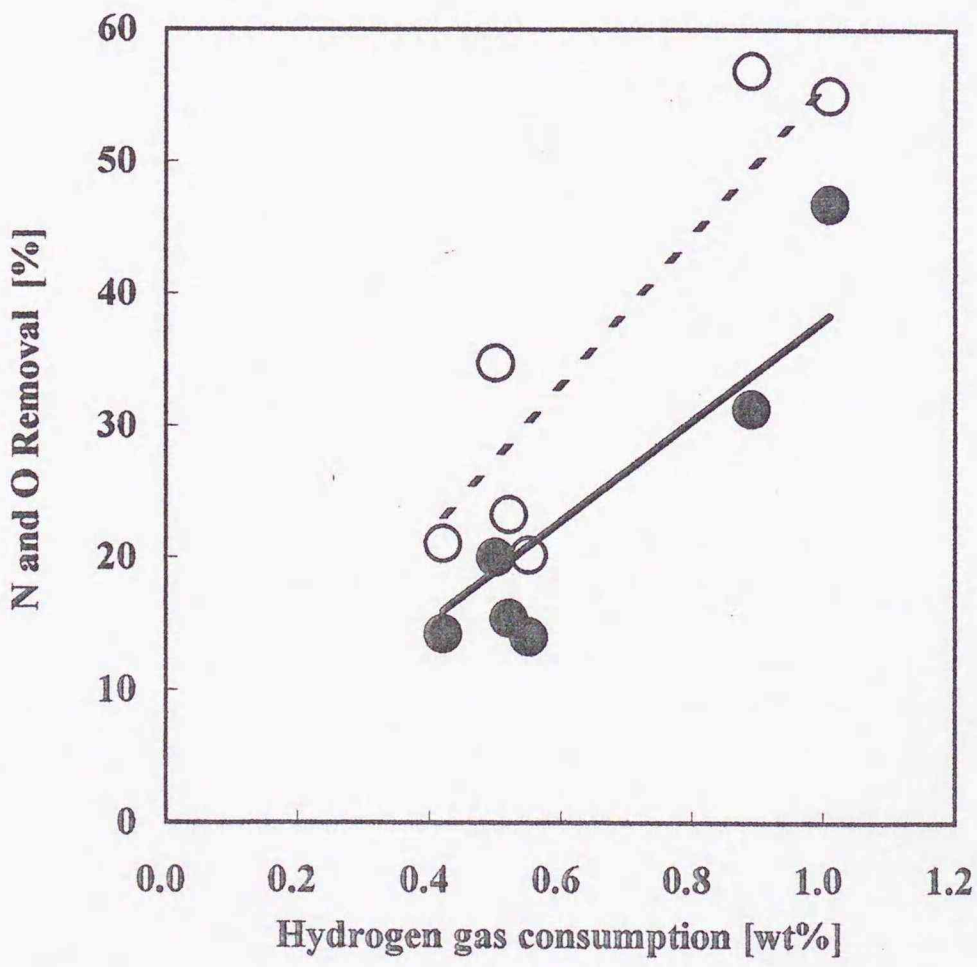


Figure 2-5 Percent removal of nitrogen (●) and oxygen (○) from the solvent as a function of hydrogen gas consumption in the solvent hydrotreatment.

２．３．２　水素化処理による溶剤の水素供与性能向上効果

Table 2-3 に、水素化処理での水素ガス消費量が 0.5wt%、および 1.0wt%における溶剤の化合物組成を示す。水素化処理前の溶剤は 20wt%程度の鎖状パラフィン類、0.4wt%程度のナフテン類を含んでおり、芳香族成分は 58wt%である。芳香族成分中の各種化合物は、骨格構造によって 15 種類に分類した。例えば、ナフタレン、アルキルナフタレンおよびこれらの部分水素化物はナフタレン類としている。

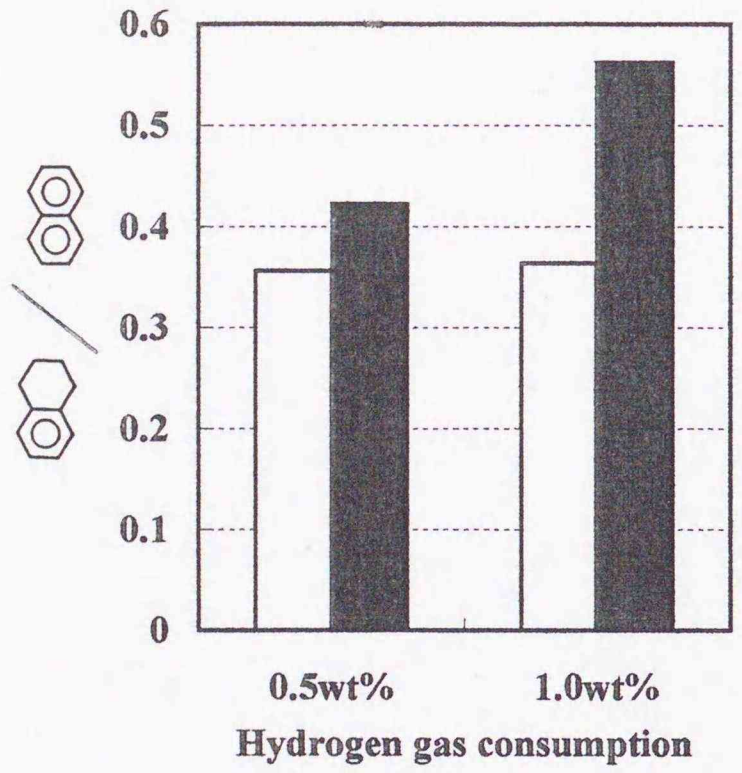
芳香族成分は 1～4 環の化合物で構成されており、ナフタレン類が最も多く含まれている。水素ガス消費量が 0.5wt%と 1.0wt%の場合に化合物組成が若干異なっているのは、石炭液化反応条件が異なっているためである。水素ガス消費量が 0.5wt%の場合は、石炭濃度が 40wt%のスラリーを液化反応塔へ供給し、455℃で石炭液化反応を行った。水素ガス消費量が 1.0wt%の場合には、石炭濃度が 50wt%のスラリーを用い、460℃で石炭液化反応を行った。水素ガス消費量が 0.5wt%、1.0wt%と異なった場合も、骨格構造で分類した芳香族成分の化合物組成が溶剤水素化処理の前後で大きくは変らず、水素化分解があまり起こっていないことが示唆される。

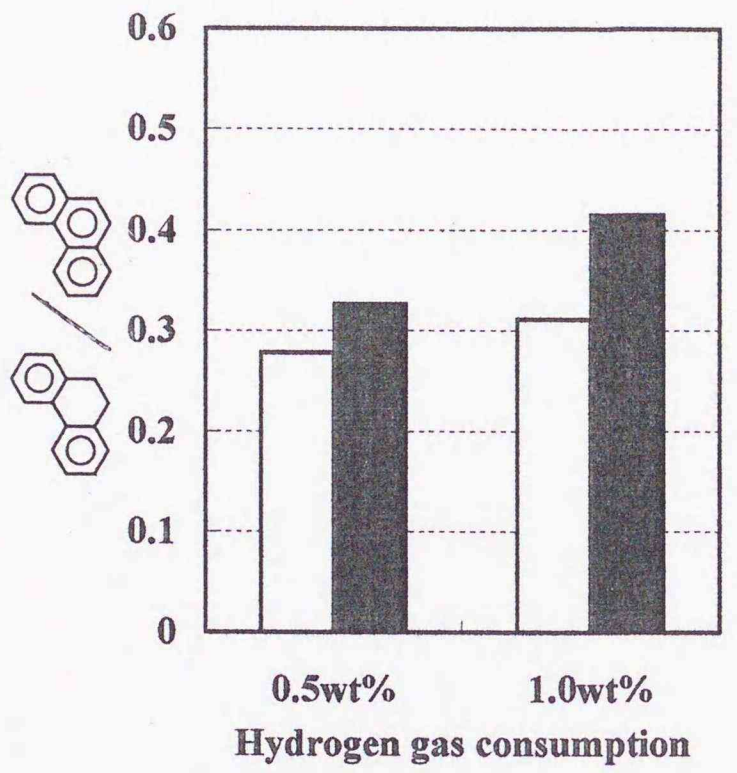
次に、ナフタレン類、フェナントレン類、アントラセン類、ピレン類のそれぞれについて、部分水素化物の占める割合を調べた結果を Fig.2-6 に示す。水素化処理によって、いずれの化合物種も部分水素化物の占める割合が増加している。水素ガス消費量が 0.5wt%から 1.0wt%に増加すると部分水素化物の占める割合が増加しており、芳香環の水素化に用いられる水素ガスが増加したことと合致する結果である。化合物で比較すると、水素化処理による部分水素化物の占める割合の増加は、ナフタレン類＞フェナントレン類＞アントラセン類＞ピレン類の順であり、ナフタレン類が水素化されやすく、ピレン類が水素化されにくくなっている。これより、溶剤の化合物組成が水素供与性能に影響を及ぼす可能性が考えられる。

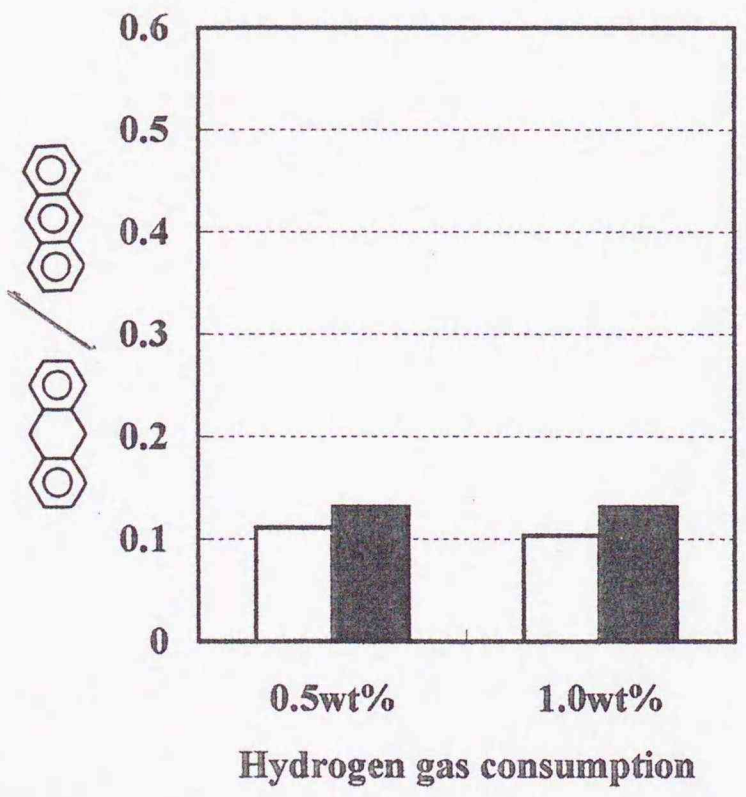
Table 2-3 Compositions in compounds of the prepared solvent and hydrotreated solvent at different hydrogen gas consumption, ΔH_2.

Solvent hydrotreatment	ΔH_2=0.5wt%		ΔH_2=1.0wt%	
Prepared/Hydrotreated	Prepared	Hydrotreated	Prepared	Hydrotreated
Compositions [wt%]				
Straight-chain paraffins	20.0	20.5	19.3	18.7
Naphthenes	0.4	1.3	1.4	1.8
Aromatics				
Benzenes	2.6	2.7	2.1	2.4
Phenoles	4.1	4.0	2.3	1.7
Indenes	1.6	1.7	1.2	1.1
Naphthalenes	15.8	16.7	14.3	13.5
Biphenyls	6.0	5.4	7.2	5.3
Acenaphthenes	1.0	1.0	1.1	1.4
Fluorenes	2.7	2.9	2.3	3.1
Dibenzofurans	0.9	0.9	0.8	0.8
Carbazoles	1.6	1.5	1.6	1.3
Phenanthrenes	3.2	2.8	3.5	3.0
Anthracenes	2.3	1.9	2.5	1.8
Pyrenes	3.9	3.0	4.8	3.2
Fluoranthenes	1.0	1.5	1.0	1.6
Chrysenes	1.0	0.9	1.1	1.1
Other aromatics [a]	10.7	11.2	12.5	17.0
(Total aromatics)	(58.2)	(57.5)	(57.9)	(53.4)

[a] Including indoles, diphenylmethanes, phenylnaphthalenes, benzocarbazoles.







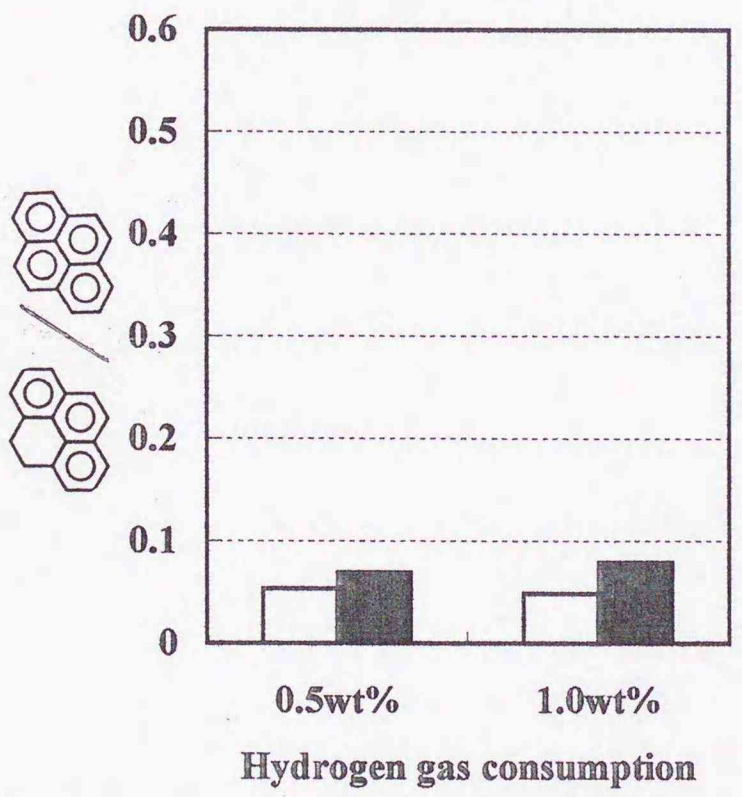


Figure 2-6 Ratio of the hydrogenated homolugues in naphthalenes, phenanthrenes, anthracenes, and pyrenes of the prepared solvent (■) and hydrotreated solvent (□) at different hydrogen gas consumptions, ΔH_2=0.5wt% and 1.0wt%.

水素ガス消費量が多くなると芳香族化合物のパーヒドロ体（ナフテン類）が生成し、水素供与性能の低下をもたらす可能性がある。そこで、溶剤に最も多く含まれるナフタレン類について、部分水素化物（テトラリン類）とパーヒドロ体（デカリン類）の含有量を比較した。結果を Fig.2-7 に示す。水素化処理前の溶剤にはデカリン類はほとんど含まれておらず、水素化処理した後もデカリン類の含有量は 0.2～0.5wt%である。テトラリン類については、水素ガス消費量が 0.5wt%の場合に 1.4wt%増加し、水素ガス消費量が 1.0wt%の場合は 2.4wt%増加した。いずれの場合も水素供与性能の低いデカリン類の生成はテトラリン類の生成と比べてかなり少ない。パイロットプラントの運転中は H/C、Ha が一定の範囲で推移しており、溶剤の循環回数が増加しても、デカリン類の生成をもたらすほどの過度な水素化は進行していないといえる。これより、溶剤循環系の石炭液化プロセスにおいて、水素化処理によって溶剤の水素供与性能が向上したことが明らかである。また、水素ガス消費量が多くなると芳香族成分に占める部分水素化物の割合が増加しており、本実験条件下では、溶剤の水素供与性能を水素化処理によって制御できることが示唆される。

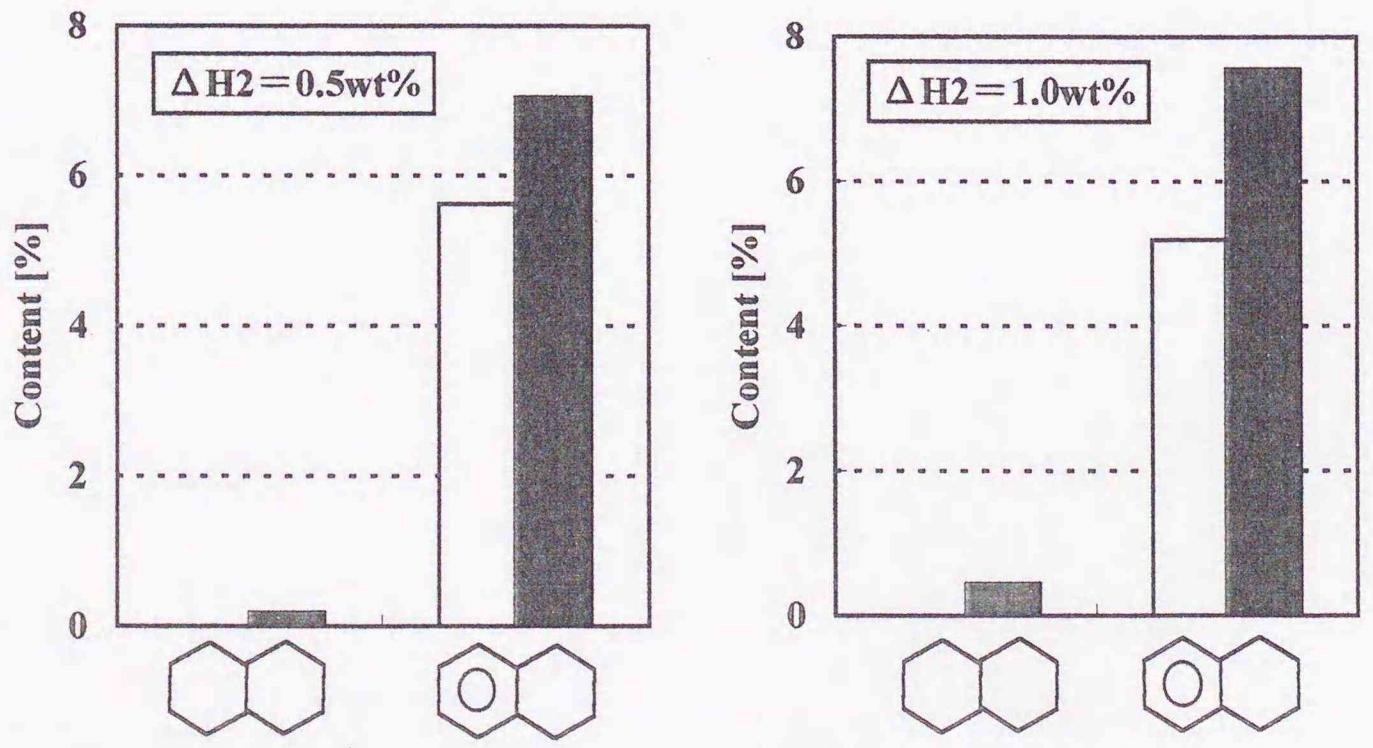


Figure 2-7 Contents of decahydronaphthalenes and tetrahydronaphthalenes in the prepared solvent (■) and hydrotreated solvent (□) at different hydrogen gas consumptions, Δ H_2=0.5wt% and 1.0wt%.

２．４　結言

NEDOLプロセスの150t/日規模パイロットプラントの運転データを解析して、溶剤循環系の石炭液化プロセスにおける、水素化処理による溶剤の水素供与性能向上効果を検討し、以下に示す知見を得た。

(1) 水素化処理温度が290℃から330℃に増加すると、水素ガス消費量が0.4wt%から1.0wt%に増加し、水素ガス消費量の約50wt%が芳香環の水素化に用いられた。残りの50wt%は、主に窒素、酸素の除去に用いられた。

(2) 水素化処理工程において、水素供与性能の低いナフテン類の生成は少なく、溶剤の水素供与性能が向上する。

(3) 水素ガス消費量が多いほど芳香族成分に占める部分水素化物の割合が増加しており、水素化処理における水素ガス消費量を調節することによって溶剤の水素供与性能を制御できることがわかった。

(4) 芳香族化合物の骨格構造は、芳香環の水素化に影響を及ぼしており、部分水素化物の占める割合はナフタレン類で多く、ピレン類で少ない。

第２章の参考文献

1) 神谷 佳男, 燃協誌, 63, 4,224 (1984)

2) 森村 恭郎, 中田 真一, 横田 善一, 白戸 義美, 中村 宗和, 御手洗 征明, 井上 好昌, 石油学会誌, 38, 4, 221 (1995)

3) 大嶋 哲, 早水 紀久子, 湯村 守雄, 栗木 安則, 鈴木 守夫, 武松 敏弐, 島田 和夫, 吉留 浩, 燃協誌,64, 9, 735 (1985)

4) Bartle, K. D., *Fuel*,46, 29 (1967)

5) Badilla-Ohlbaum, R., Pratt, K. C., and Trimm, D. L., *Fuel*,58, 309 (1979)

第3章　　溶剤水素化処理が液化生成物に及ぼす効果

3．1　緒言

前章では、溶剤循環系の石炭液化プロセスにおいて、溶剤を水素化処理すると水素供与性能が向上することを明らかにした。水素供与性溶剤を活用して経済性の向上を図る NEDOL プロセスの商業規模プラントを設計するためには、溶剤の水素化処理による水素供与性能の向上が液化生成物に及ぼす効果を明らかにすることが必要である。

杉本らは 1t/日石炭液化実験プラントから得た数種類の溶剤を用いて、ワンドアン炭の液化反応を行い、芳香族成分中の部分水素化物（例えば、アルキルテトラリン、ジヒドロフェナントレン）の割合が高くなると、ヘキサンに可溶な反応生成物が多くなることを報告している[1)]。田辺らは、水素化処理したアントラセン油を用いて赤平炭の液化を行い、^{1}H-NMR スペクトルから求められる部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素が溶剤に多く含まれた場合に、ベンゼン可溶の反応生成物が増加することを示している[2)]。平野らは、1t/日石炭液化実験プラントの溶剤を水素化処理し、これを石炭液化反応に用いた結果、部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素量の増加に伴って液化油収率が増加することを示している[3)]。これらは、回分式のオートクレーブを用いた実験の結果であり、溶剤循環系の石炭液化プロセスで水素供与性能の効果を明らかにした報告は無い。

また第 2 章では、溶剤水素化処理において水素供与性能の向上をもたらす芳香環の水素化だけでなく、窒素、酸素の除去にも水素ガスが費やされていることを示した。水素ガスの製造コストは石炭液化油の想定販売価格に大きな影響を及ぼすことから[4)]、石炭液化工程と溶剤水素化処理工程のそれぞれで消費された水素ガスが液化油の生成に活用される割合を明らかにすることは、経済性の優れた石炭液化プラントを設計するために重要である。これは、溶剤非循

環系の実験結果だけから評価することはできない。

本章では、150t/日石炭液化パイロットプラントにおける反応生成物収率を比較し、溶剤水素化処理が液化生成物に及ぼす効果を検討した。また、石炭液化工程と溶剤水素化工程のそれぞれで消費された水素ガスのうち液化油の生成に用いられる割合を調べ、石炭液化プロセスにおける水素ガス利用効率について考察した。

３．２　　実験

３．２．１　　原料石炭と石炭液化触媒

インドネシア産のタニトハルム炭（亜瀝青炭）を用いた場合のパイロットプラントの運転データから、溶剤水素化処理が液化生成物に及ぼす効果を検討した。Table 3-1 に示すタニトハルム炭の性状は、無水無灰炭(daf)基準で炭素含有量 75.9wt%、水素含有量 5.8wt%である。

Table 3-2 に、石炭液化触媒の性状を示す。石炭液化触媒には微粉砕した天然パイライトを用いた。この天然パイライトは Fe 含有量 48wt%で、S 含有量 51wt%である。平均粒子径は 50μm 程度であり、水素化処理後溶剤を粉砕媒体とした湿式粉砕によって、平均粒子径が 0.7μm 程度となるまで微粉砕した。

Table 3-1　　Properties of raw coal.

Ash [wt%-dry]	5.5
Volatile matter [wt%-dry]	47.2
Elemental composition [wt%-daf]	
C	75.9
H	5.8
N	1.8
S	0.2
O [a]	16.3

[a] Difference

Table 3-2　Properties of natural pyrite used as a coal liquefaction catalyst.

Elemental composition [wt%]	
Fe	48.2
S	51.0
Particle size [μ m-D_{50}] [a]	0.7
Surface area [m^2/g] [b]	6.1

[a] By laser diffraction method.
[b] By BET

３．２．２　パイロットプラントの運転条件

150t/日石炭液化パイロットプラントでは、石炭液化用の反応器に気泡塔を用いている。この気泡塔反応器は内容積が $9m^3$ で、3 基を直列に配置している。

Table 3-3 に、パイロットプラントの運転条件を示す。本章では、4 条件の運転における反応生成物収率を比較した。Run-A、Run-B、Run-C では溶剤水素化処理条件を変えて、溶剤水素化処理による水素供与性能の向上が反応生成物に及ぼす効果を調べた。Run-A では水素化処理温度 295℃で、LHSV を $1.0h^{-1}$ とした。Run-B では LHSV を $0.8h^{-1}$ に下げ、Run-C では水素化処理温度を 330℃に高めた。水素圧はいずれの Run でも 10MPa である。溶剤水素化処理における水素ガス消費量は Run-A＜Run-B＜Run-C の順に多くなった。本章では液化生成物に関する評価を行うため、溶剤水素化処理での水素ガス消費量を無水無灰炭(daf)基準に換算すると 0.7、0.9、1.3wt%-daf である。

Run-A、Run-B、Run-C の石炭液化反応条件は、反応温度が 450～460℃、反応圧力が 17MPa、スラリー中の石炭濃度が 40～50wt%、見かけ滞留時間が 0.8～1.0h である。石炭液化工程での水素ガス消費量は、いずれの Run でも 4.7wt%-daf である。

Table 3-3 Operating conditions and hydrogen gas consumption (ΔH_2) of the coal liquefaction pilot plant.

	Run-A	Run-B	Run-C	Run-D
Solvent hydrotreatment stage [a]				
Temperature [℃]	295	300	330	295
LHSV [h^{-1}]	1.0	0.8	0.8	1.0
ΔH_2 [wt%-daf]	*0.7*	*0.9*	*1.3*	*0.7*
Liquefaction stage				
Temperature [℃]	455	450	460	462
Pressure [MPa]	17	17	17	19
Coal concentration in slurry [wt%]	40	40	50	40
Nominal residence time [h]	1.0	0.8	0.8	1.0
ΔH_2 [wt%-daf]	*4.7*	*4.7*	*4.7*	*5.3*
Total ΔH_2 [wt%-daf]	*5.4*	*5.6*	*6.0*	*6.0*

[a] Under a hydrogen pressure of 10MPa in all Runs.

Run-D は、石炭液化工程での水素ガス消費量の増加が液化生成物に及ぼす効果を調べるための運転である。石炭液化工程の温度を462℃、圧力を 19MPa に高めた結果、水素ガス消費量が 5.3wt%-daf に増加した。溶剤水素化処理での反応条件と水素ガス消費量は Run-A と同じである。

３．２．３　解析方法

液化反応生成物のうち、ガス成分は GC 分析によって組成を求めた。生成した液化油は CHN 元素分析装置と S 分析装置を用いて元素組成を測定した。減圧蒸留塔から排出される残渣分については、ｎ－ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）を用いて、溶媒抽出を行った。ｎ－ヘキサン可溶成分をオイル成分、ｎ－ヘキサン不溶トルエン可溶成分をアスファルテン成分、トルエン不溶 THF 可溶成分をプレアスファルテン成分、THF 不溶成分を未反応

成分と定義した。

溶剤の水素供与性能については、部分水素化された芳香族化合物のナフテン環水素で評価した。このナフテン環水素は、^{1}H-NMRスペクトルのケミカルシフト 1.5～2.0ppm で示され、溶剤に含まれる部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素の量は式 1 を用いて計算した[2)]。

部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素量 [wt%]

$= H_{Nap}$ [-] $\times C_H$ [wt%] …（式 1）

ここで、H_{Nap} は全水素に占める部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素の割合、C_H は水素含有量を示す。

液化生成物のうち、ガス成分（CH_4、C_2H_6、C_3H_8、CO、CO_2、NH_3、H_2S）の収率は GC 分析による組成を用いて計算した。液化油の収率については、石炭液化工程で生成する沸点 220℃以下の軽質油留分（液化軽質油）、沸点 220～350℃の中質油留分（液化中質油）、および溶剤水素化処理工程で生成する軽質油留分（水素化軽質油）の収量から求めた。残渣分の収率については、減圧蒸留塔の塔底流体の排出量から求めた。各液化生成物の収率は無水無灰炭基準の重量百分率（wt%-daf）で示した。

３．３　結果および考察

３．３．１　溶剤の水素供与性能

Run-A、Run-B、Run-C における溶剤の水素供与性能を評価するため、溶剤水素化処理工程における水素ガス消費量が溶剤に含まれる部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素量に及ぼす影響を Fig.3-1 に示す。溶剤に含まれる部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素量は溶剤水素化処理によって増加し、水素ガス消費量が多くなると水素化処理後溶剤に含まれる部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素量が増加している。前章では、溶剤水素化処理におけ

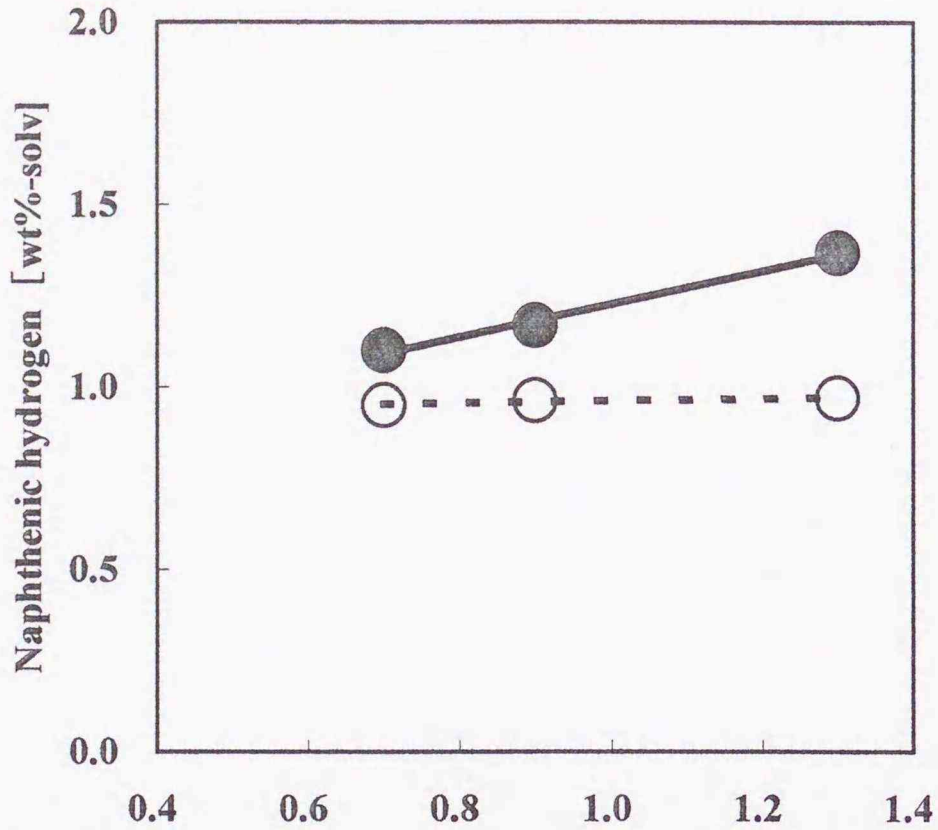


Figure 3-1. Variation of naphthenic hydrogen contents in the prepared solvent (○) and the hydrotreated solvent (●) as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2) in solvent hydrotreatment.

る水素ガス消費量が多くなると、芳香族成分中に部分水素化物が占める割合の増加は大きくなっていた。従って、溶剤水素化処理工程での水素ガス消費量が多いほど溶剤の水素供与性能が高いと評価できる。

水素化処理による部分水素化芳香族化合物のナフテン環水素の増加量を水素ガス消費量に対してプロットした場合の傾きは、水素供与性能の向上に用いられる水素ガスの割合として評価できる。パイロットプラントの溶剤水素化処理では、傾きが 0.33 であり、消費された水素ガスの 33%が水素供与性能の向上に用いられたことを示している。

Fig.3-2 に、水素ガス消費量の増加に対する溶剤、および水素化軽質油の窒素含有量の変化を示した。水素ガス消費量が増加すると、水素化処理後の溶剤だけでなく水素化軽質油の窒素含有量も大きく減少しており、脱窒素反応が促進されている。

Fig.3-3 に、水素ガス消費量の増加に対する有機ガス成分（CH_4、

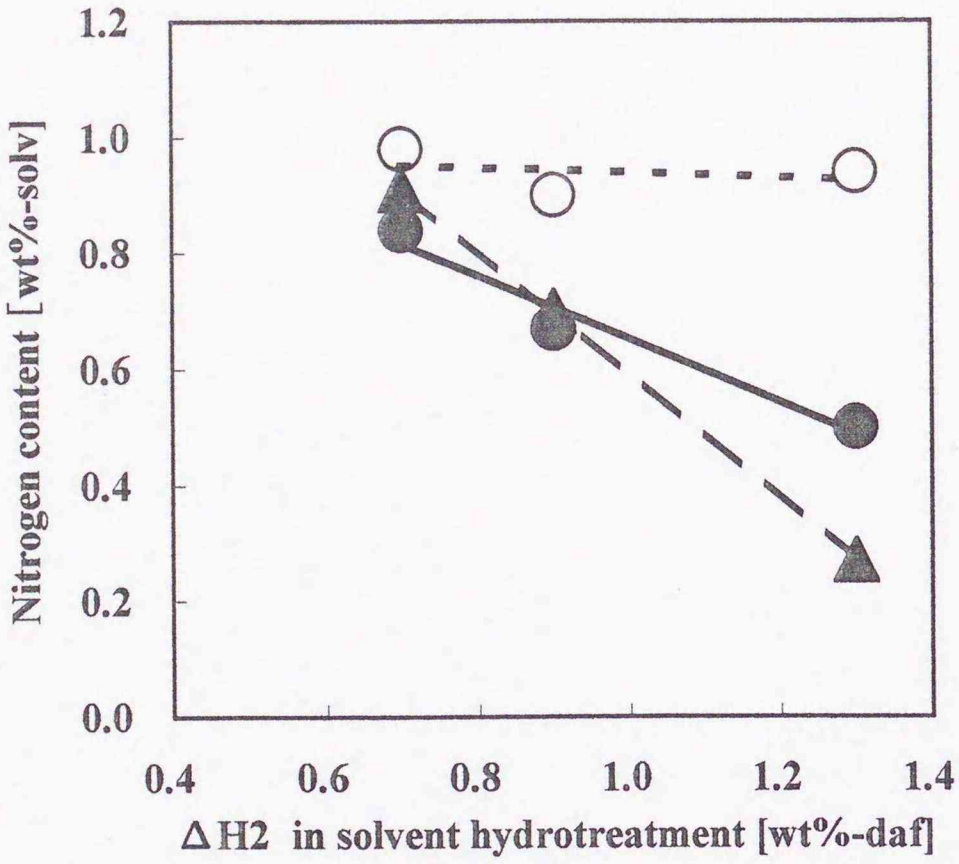


Figure 3-2. Variation of nitrogen contents in the prepared solvent (○), the hydrotreated solvent (●), and the light oil fraction produced in solvent hydrotreatment stage (▲) as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2)

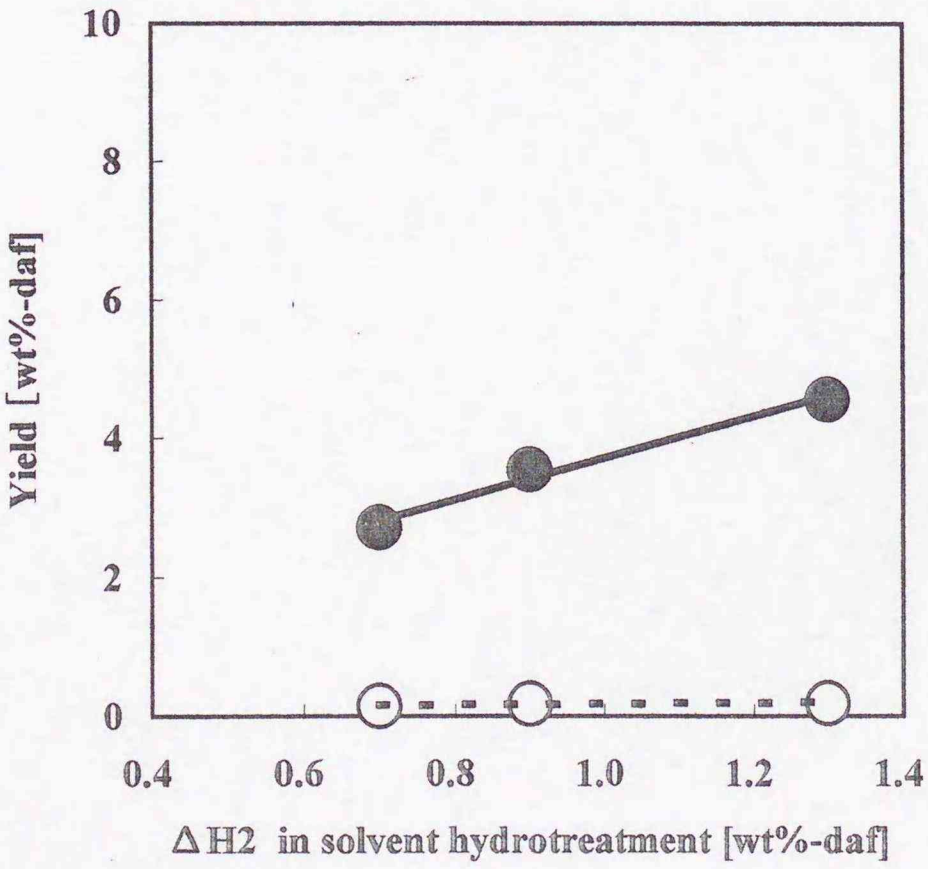


Figure 3-3. Variation of yields of organic gases (○) and light oil fraction (●) produced in the solvent hydrotreatment as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2).

C_2H_6、C_3H_8）と水素化軽質油の収率の変化を示す。水素ガス消費量の増加に伴って水素化軽質油の収率は顕著に増加している。溶剤水素化処理における軽質油留分の生成は、水素化脱窒素、水素化分解、あるいはその他の反応によるものと考えられ、水素ガスを費やしている。溶剤水素化処理における有機ガス成分の収率は 0.2wt%-daf 以下と非常に少なく、過度の分解は抑制されている。

３．３．２　溶剤水素化処理の液化生成物に及ぼす効果

Run-A、Run-B、Run-C での反応生成物収率を比較し、溶剤の水素供与性能向上の液化生成物に及ぼす効果を評価した。

Fig.3-4 に、溶剤水素化処理における水素ガス消費量に対する液化油、残渣分、および有機ガス成分（CH_4、C_2H_6、C_3H_8）の収率を示す。溶剤水素化処理工程における水素ガス消費量が 0.7wt%-daf から 1.3wt%-daf へ増加するに伴って、液化油収率が 51.0wt%-daf から 54.9wt%-daf に増加し、残渣分の収率は 25.1wt%-daf から 18.8wt%-daf に減少している。有機ガス成分の収率は 10.4wt%-daf から 13.0wt%-daf に増加している。それぞれの Run では石炭液化工程での水素ガス消費量が 4.7wt%-daf と一定であり、水素供与性能の違いが反応生成物収率に影響している。これらのことから、溶剤水素化処理による水素供与性能の向上は、石炭液化反応の促進をもたらし、液化油収率の向上に効果的であるといえる。

Fig.3-5 に、残渣分に含まれるオイル成分、アスファルテン成分、プレアスファルテン成分、および未反応成分の収率についての変化を示す。プレアスファルテン成分、未反応成分の収率は、溶剤水素化処理における水素ガス消費量によらず、2.0wt%-daf 以下でほぼ一定である。オイル成分の収率は 1.0wt%-daf 程度である。一方、アスファルテン成分の収率は水素ガス消費量の増加に伴って 21.0wt%-daf から 15.6wt%-daf に減少しており、溶剤の水素供与性能の影響が顕著である。これは、溶剤の水素供与性能が石炭の熱分解ラジカルの再重合を防止して、アスファルテン成分の減少をもた

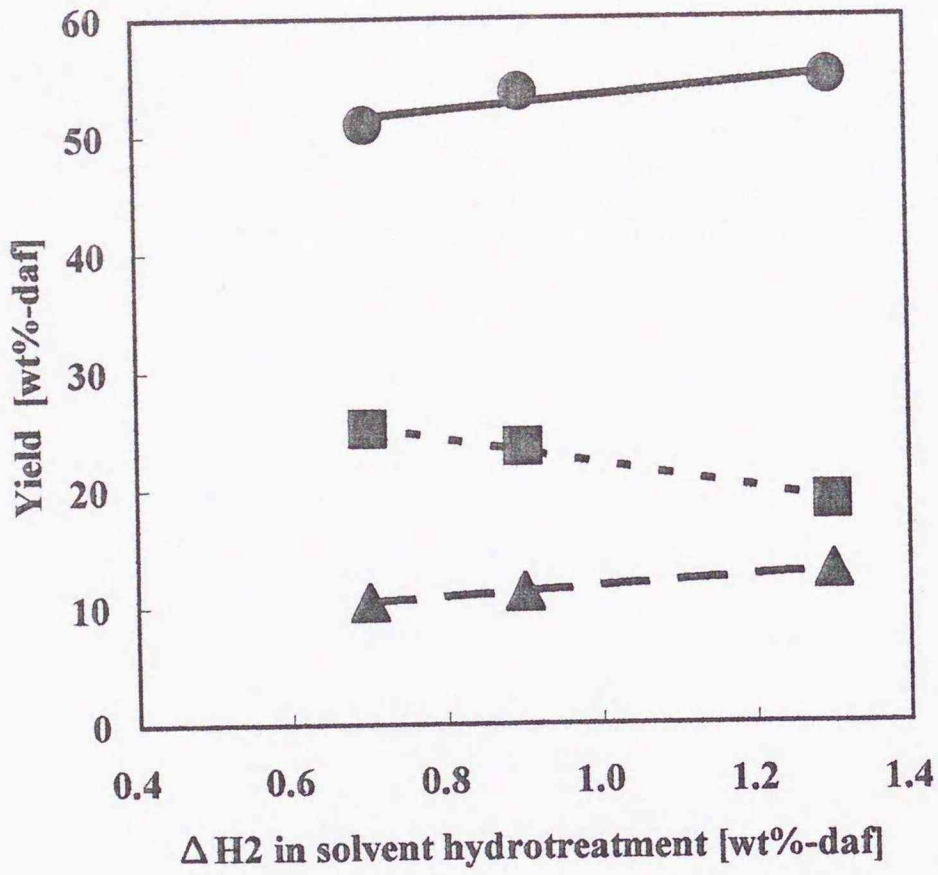


Figure 3-4. Variation of yields of oils (●), liquefaction residue (■), and organic gases (▲) produced in total coal liquefaction system as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2) in solvent hydrotreatment,

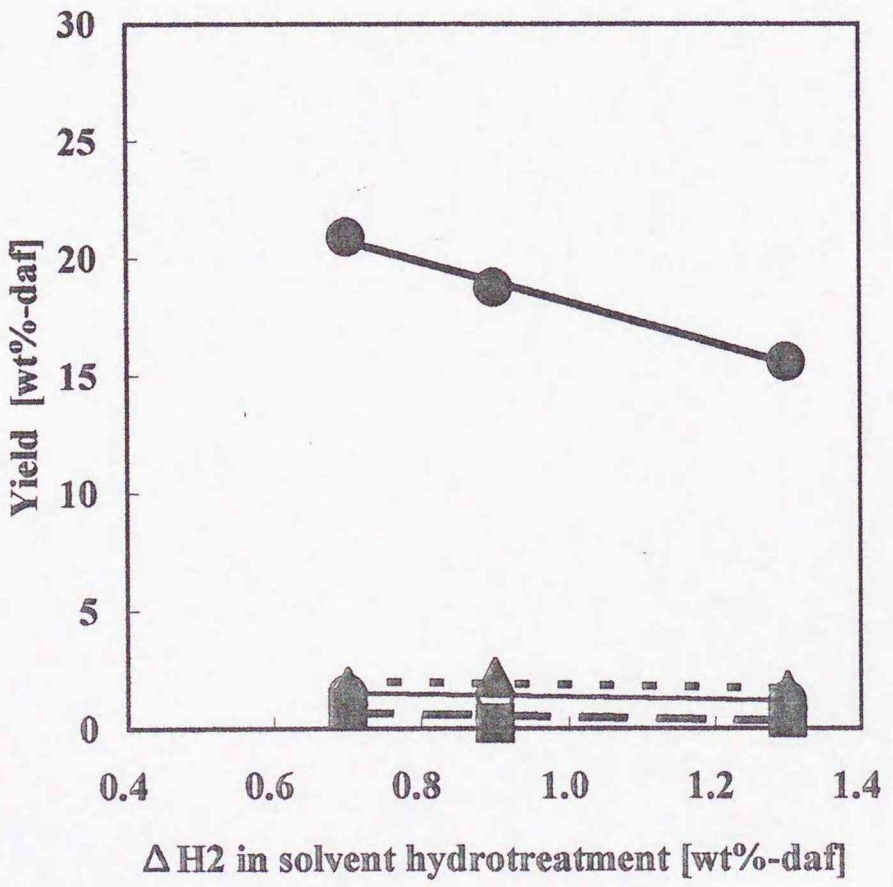


Figure 3-5. Variation of yields of fractions in liquefaction residue; oil (○), asphaltene (●), pre-asphaltene (▲), and un-reacted coal (■) as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2) in solvent hydrotreatment.

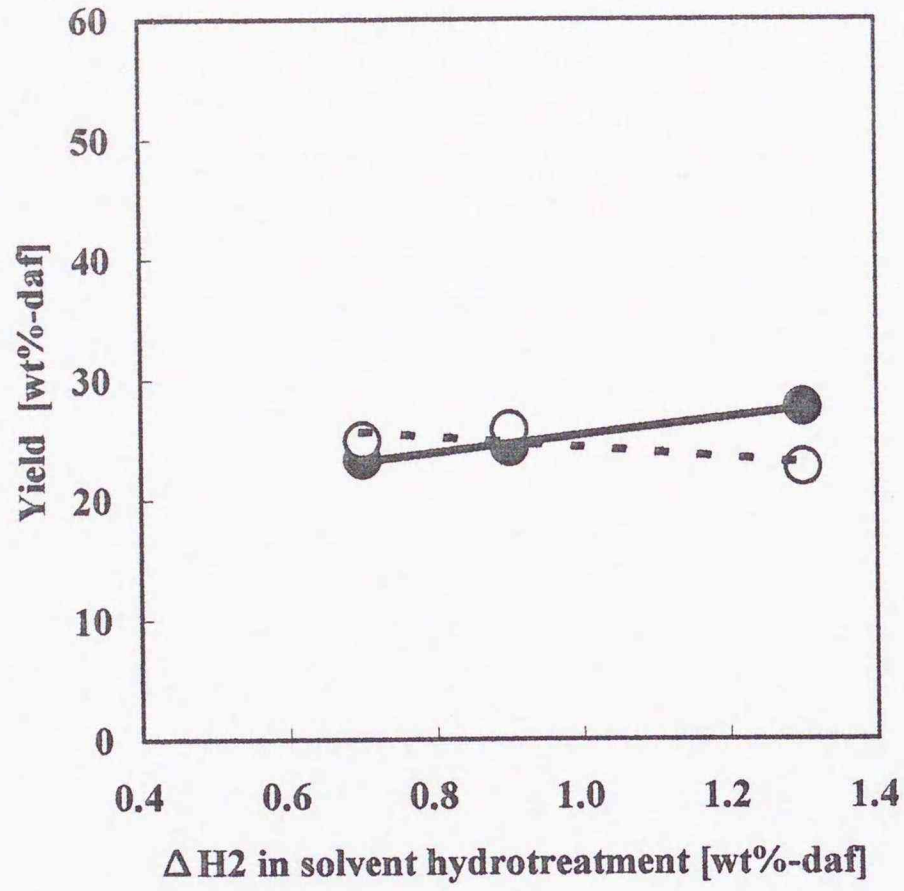


Figure 3-6. Variation of yields of light (●) and middle oil (○) fractions produced in liquefaction stage as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2) in solvent hydrotreatment.

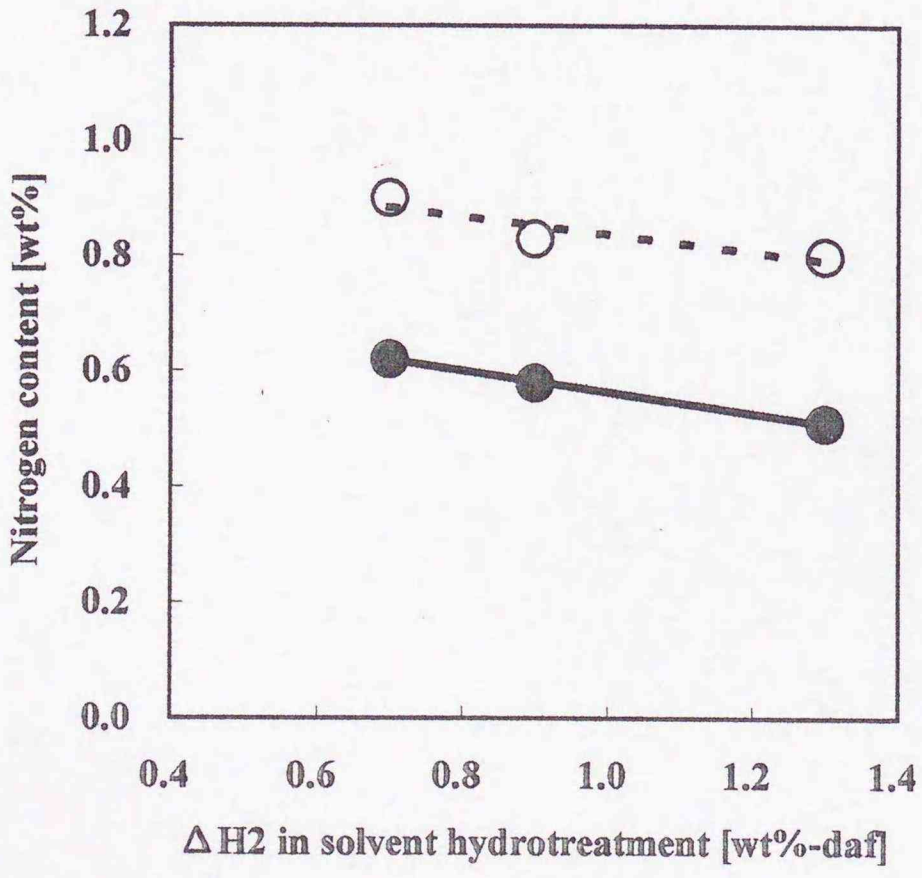


Figure 3-7. Variations of nitrogen content in liquefied light oil (●) and liquefied middle oil (○) as a function of hydrogen gas consumption (ΔH_2) in solvent hydrotreatment.

らすという既往の研究結果と合致する[5]。

Fig.3-6 に、生成した液化油のうちの液化軽質油と液化中質油の収率の変化を示す。溶剤水素化処理における水素ガス消費量の増加に伴って、液化軽質油の収率は 23.4wt%-daf から 28.9wt%-daf に増加している。Fig.3-3 に示した水素化軽質油の収率も、水素ガス消費量とともに増加しており、溶剤水素化処理による水素供与性能の向上は、軽質油留分の収率を高めることに効果があることがわかる。一方、中質油留分の収率は 24.6wt%-daf から 22.5wt%-daf に減少しており、水素供与性溶剤は生成液化油の軽質化を促進するものと考えられる。

Fig.3-7 に、液化軽質油と液化中質油の窒素含有量の変化を示す。溶剤水素化処理における水素ガス消費量の増加に伴って、液化軽質油と液化中質油のそれぞれの窒素含有量が低下しており、溶剤水素化処理による水素供与性能の向上は、生成液化油の窒素含有量の低減をもたらしている。窒素含有量が低減される原因として、2 つのことが考えられる。1 つは、水素供与性能による生成液化油の水素化脱窒素の促進効果である。もう 1 つは、石炭液化反応時に水素化分解した溶剤の一部が石炭から生成した重質油の代わりに生成液化油となるため、溶剤水素化処理工程における水素ガス消費量の増加に伴って溶剤の窒素含有量が低下することが影響する可能性もある。いずれによるものか明らかではないが、石炭液化反応時に溶剤が水素化分解して生成液化油の一部になることが実験的に確認されており[6]、後者の可能性が高い。

3．3．3　石炭液化プロセスにおける水素ガス利用効率

溶剤水素化処理工程と石炭液化工程のそれぞれで消費される水素ガスのうち液化油の生成に用いられる割合を調べ、石炭液化プロセスの水素ガス利用効率について考察した。

Fig.3-8 に、Run-A、Run-C、Run-D の反応生成物収率を比較する。Run-A、Run-C、Run-D のそれぞれは石炭液化工程での水素ガス消

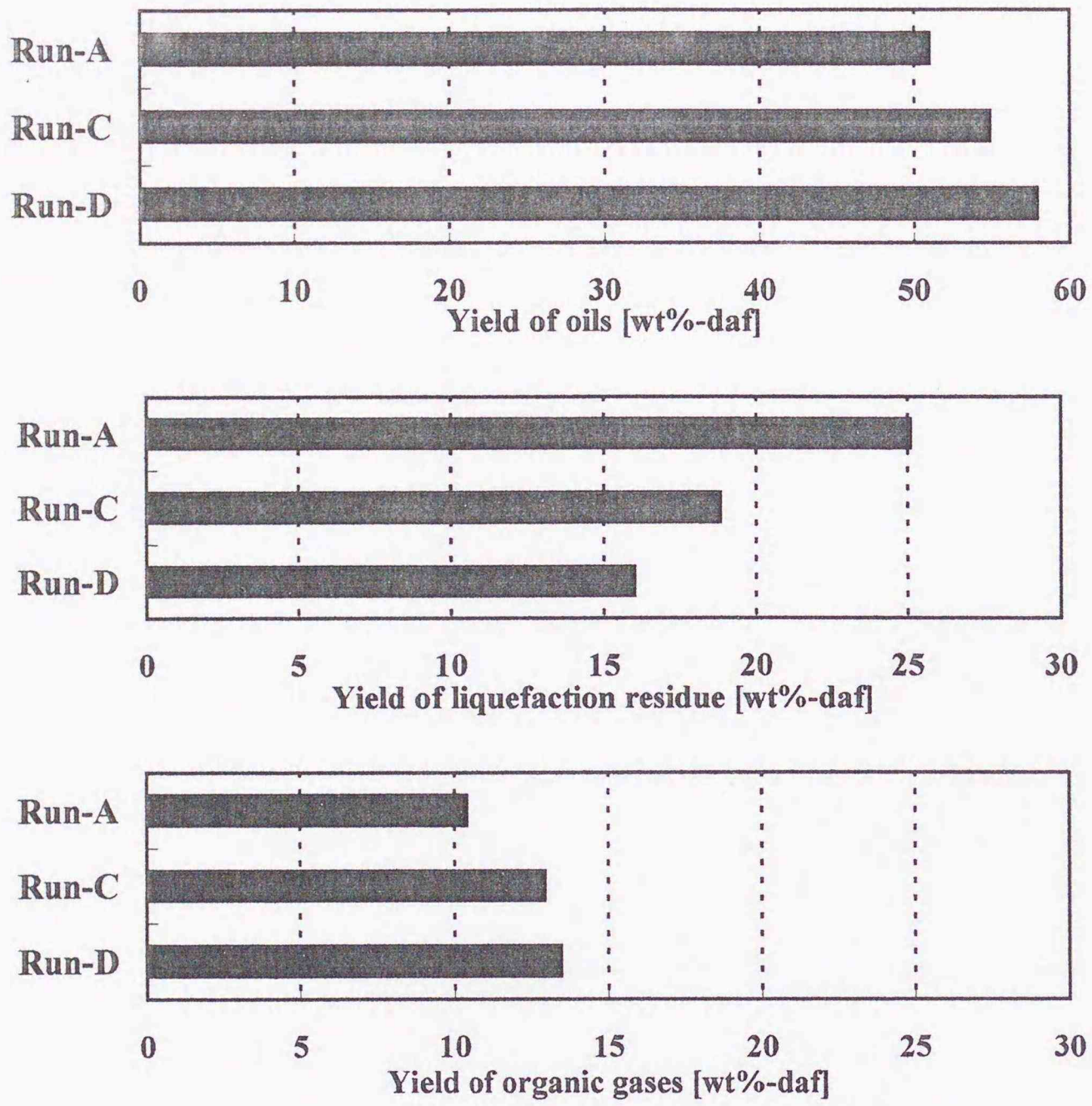


Figure 3-8. Yields of oil fraction, liquefaction residue, and organic gases for Run-A, Run-C, and Run-D.

費量が 4.7wt%-daf、4.7wt%-daf、5.3wt%-daf で、溶剤水素化処理工程での水素ガス消費量が 0.7wt%-daf、1.3wt%-daf、0.7wt%-daf である。Run-A は液化油収率が最も少なく、残渣分の収率が最も多いことから、液化性能を高めるには水素ガス消費量を増やす必要がある。Run-C と Run-D は水素ガス消費量の合計が同じであるが、石炭液化工程での水素ガス消費量が多い Run-D のほうが液化油収率は多く、残渣分の収率が少ない。これより、溶剤水素化処理工程で水素供与性能を高めるよりも石炭液化工程で温度、圧力および触媒の作用による直接的な水素ガスの利用を重視したほうが、液化油の生成に用いられる水素ガスが多くなるといえる。従って、溶剤の水素供

与性能を高めることが経済性の向上と一義的に結びつくものではなく、水素ガス利用効率を勘案して水素供与性溶剤を設計することの重要性が示唆される。ただし、石炭液化工程での水素ガス消費量を多くするには、高い反応温度と反応圧力を要することに留意すべきである。

次に、溶剤の水素供与性能による石炭液化反応の促進効果を、石炭液化反応に直接用いられる水素ガスの増加による効果と比較するために、溶剤水素化処理によるナフテン環水素の増加量と石炭液化工程での水素ガス消費量の合計を「実質水素消費量（net hydrogen consumption）」と定義し、これに対して液化油収率とアスファルテン分の収率をプロットした。結果を Fig.3-9 に示す。

Run-A、Run-B、Run-C については、溶剤の水素供与性能の効果を、Run-A と Run-D では石炭液化工程で直接用いられる水素ガスの効果を反映したものである。Run-A、Run-B、Run-C について、実質水素消費量の増加に伴う液化油収率の増加は、Run-A、Run-D

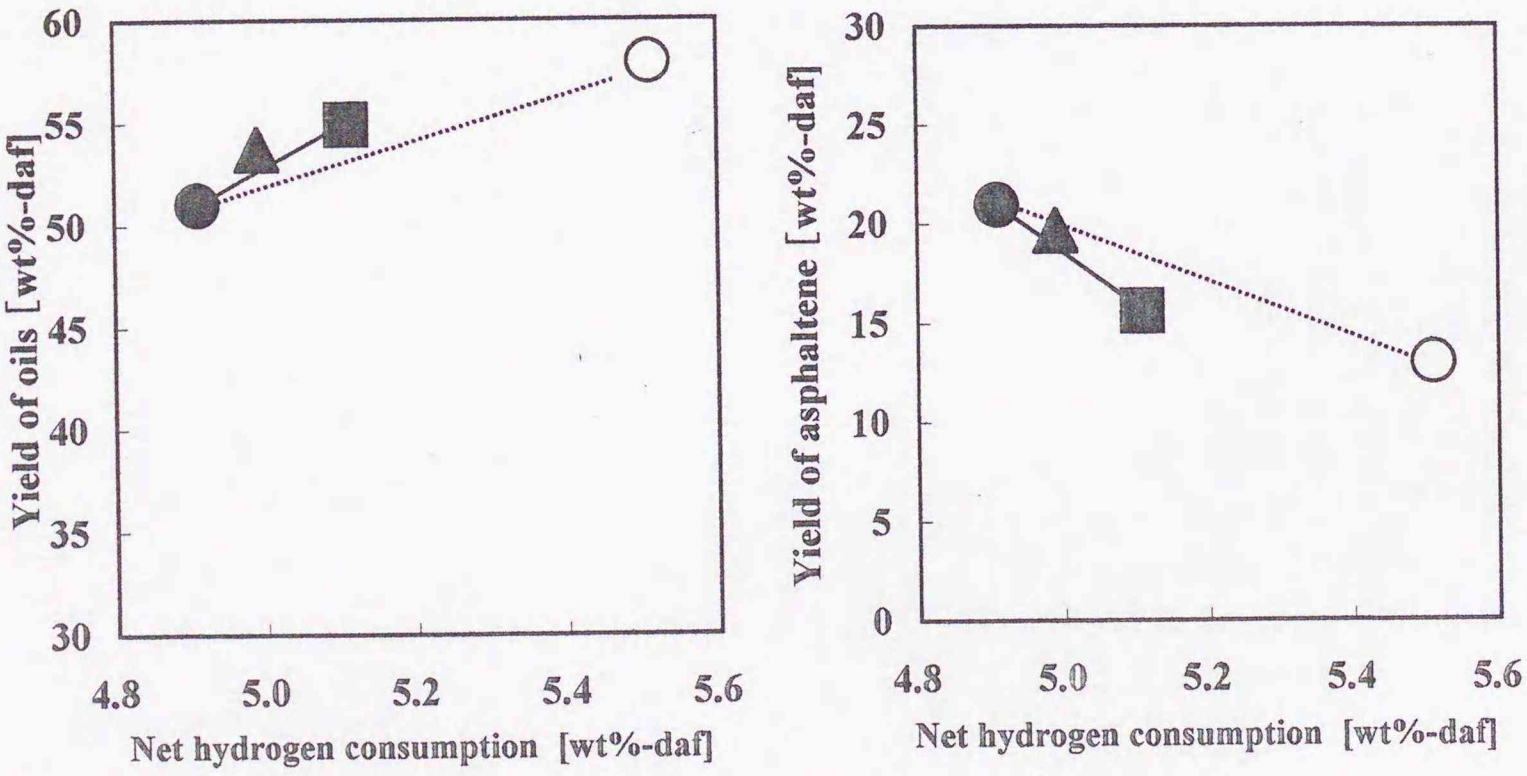


Figure 3-9. Variation of yields of oils and asphaltene as a function of "net hydrogen consumption": Run-A (●), Run-B (▲), Run-C (■), and Run-D (○).

についてのものよりも大きくなっている。アスファルテン分の収率の減少に関しても同様の傾向となっており、石炭のモデル物質（ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン）を水素化分解した既往の研究結果と合致している[7]。これらのことから、溶剤の水素供与性能による石炭液化反応の促進効果は石炭液化工程において温度、圧力、触媒の作用によって直接用いられる水素ガスよりも大きいといえる。従って、溶剤の水素供与性能を高めた場合に水素ガスの利用効率が低くなるのは、溶剤水素化処理で消費される水素ガスのうちの33%しか水素供与性能の向上に用いられないためと考えられる。

Fig.3-10 に、Run-A、Run-B、Run-C で生成した液化軽質油、水素化軽質油、液化中質油それぞれの収率を比較する。石炭液化工程での水素ガス消費量が多い Run-D では液化軽質油の収率が最も高くなっている。ただし、Run-C では水素化軽質油の収率が高いために軽質油収率の合計は Run-D と同じであり、石炭液化工程と溶剤水素化処理工程での水素ガス消費量の合計が同じであれば、ほぼ同

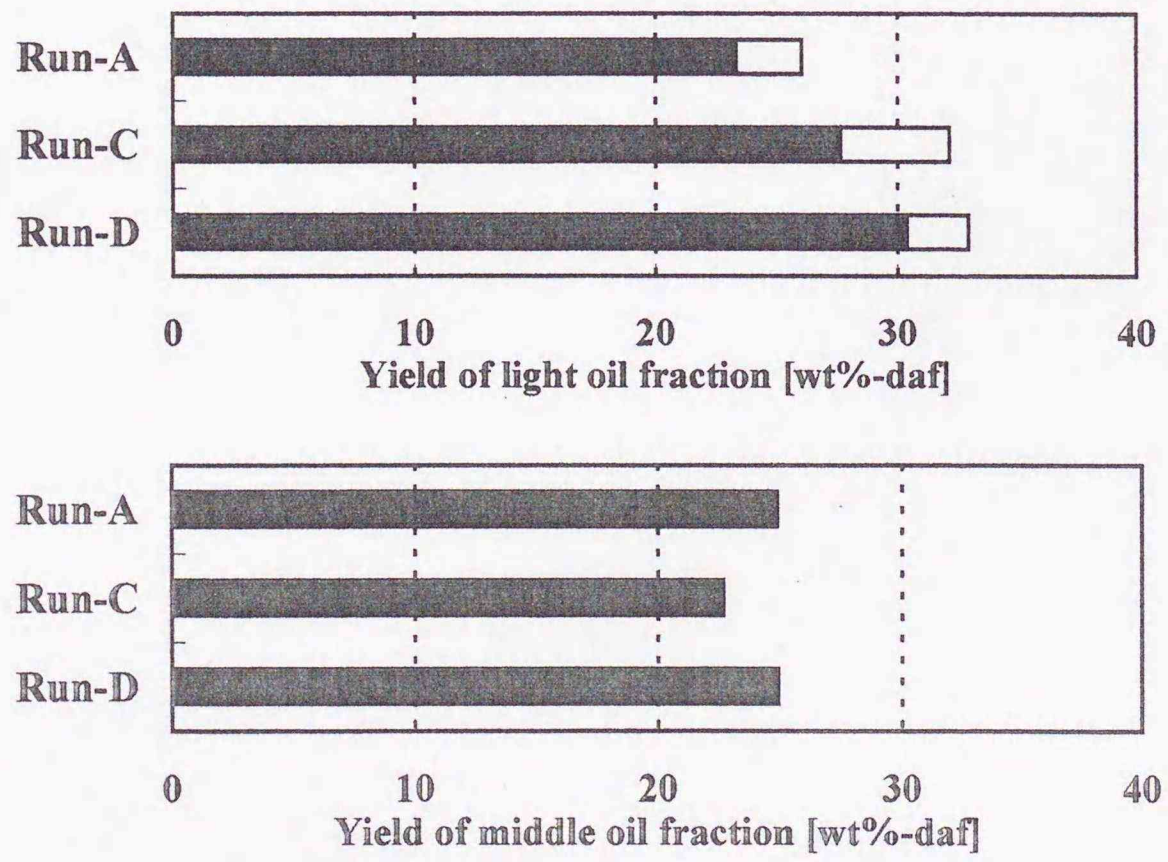


Figure 3-10. Yields of light oil fractions (produced in liquefaction stage, ■ , and produced in solvent hydrotreatment stage, □,) and middle oil fraction for Run-A, Run-C, and Run-D.

量の軽質油が得られることがわかる。液化中質油については、Run-D が Run-C よりも大きくなっており、溶剤の水素供与性能を高めるよりも石炭液化工程で直接用いられる水素ガスを多くすると、中質油の生成が多くなることがわかる。言い換えれば、溶剤の水素供与性能を重視する場合には、生成液化油中に占める軽質油留分の割合が高くなるといえる。

Fig.3-11 に、Run-A、Run-B、Run-C で生成した液化軽質油、水素化軽質油、液化中質油、および水素化処理後溶剤の窒素含有量を示す。いずれの留分についても、溶剤水素化処理工程での水素ガス消費量が多い Run-C で窒素含有量が最も少なくなっている。Run-C と全水素ガス消費量が同じである Run-D では、いずれの留分も窒素含有量が Run-A と同じである。石炭液化工程での水素ガス消費

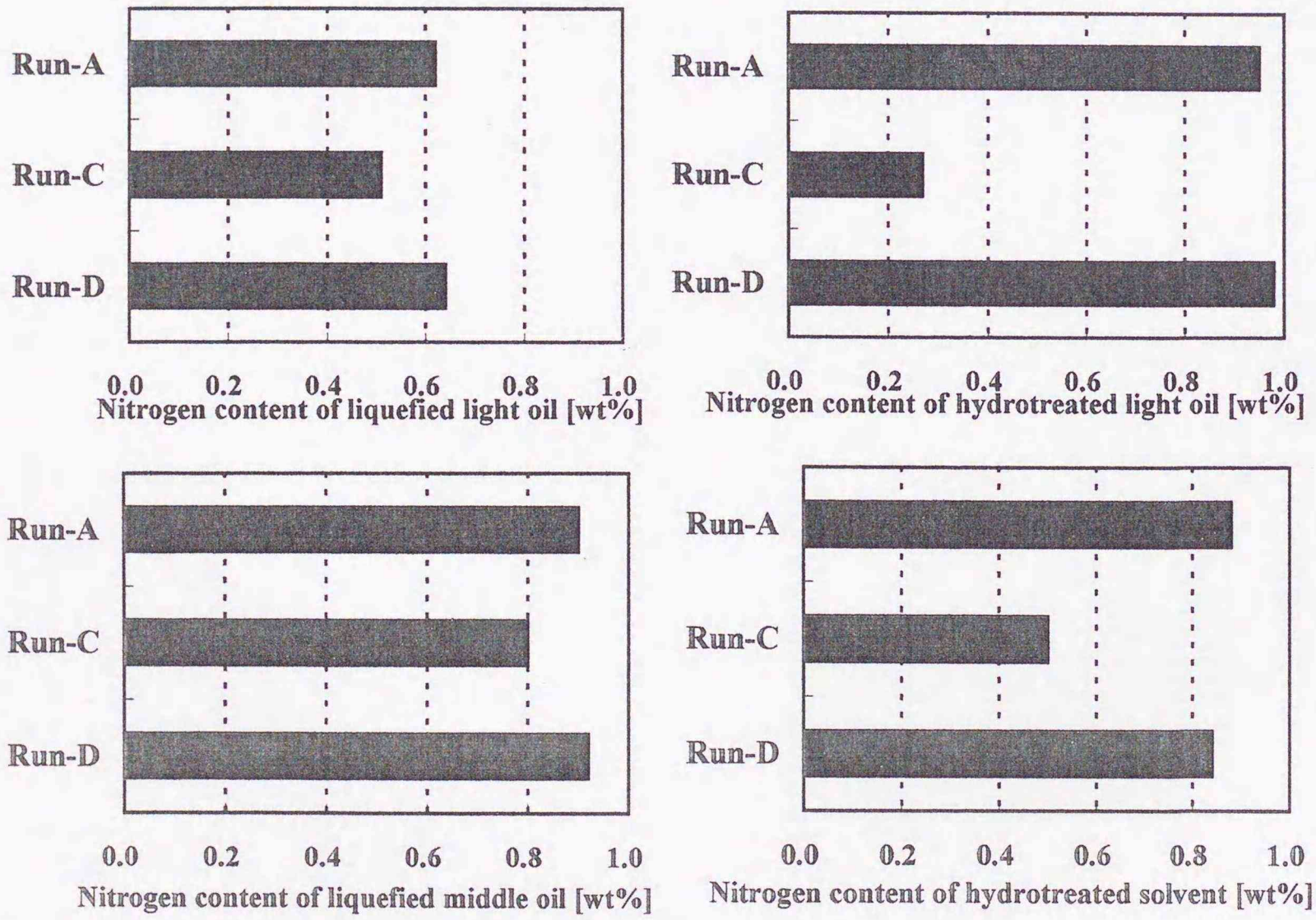


Figure 3-11. Nitrogen contents in liquefied light oil, hydrotreated light oil, liquefied middle oil, and hydrotreated solvent for Run-A, Run-C, and Run-D

量が増加しても生成液化油の窒素含有量はあまり変らず、溶剤水素化処理工程での水素ガス消費量を増加した場合と異なる結果となった。石炭液化工程で用いる天然パイライト（鉄系）触媒は、溶剤水素化処理工程の Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒に比べて活性が低く[8]、石炭液化工程では生成液化油から窒素をほとんど除去しないと考えられる。

３．４　結論

150t/日規模石炭液化パイロットプラントの各運転条件における反応生成物収率を比較し、溶剤水素化処理が液化生成物に及ぼす効果を検討すると共に、石炭液化プロセスにおける水素ガス利用効率について考察し、以下に示す知見を得た。

1) 溶剤水素化処理により水素供与性能を向上させると、石炭液化反応を促進し、液化油収率を高める。
2) 水素供与性能の高い溶剤を用いた石炭液化反応の場合は、沸点220℃以下の軽質油が多く生成し、生成液化油中の窒素含有量が低減される。
3) 溶剤の水素供与性能を高めるよりも、石炭液化工程において水素ガスを直接活用した方が、液化油を生成するために多くの水素ガスが有効に用いられる。
4) 石炭液化工程において水素ガスを直接活用する場合には、高い反応温度と反応圧力を要することに留意しながら、水素ガス利用効率を勘案した水素供与性溶剤の設計が、経済性を向上するために重要である。

第３章の参考文献

1) 杉本 義一, 三木 康朗, 日エネ誌, 75, 2, 93 (1996)
2) 田辺 克守, 横山 晋, 佐藤 正昭, 真田 雄三, 燃協誌, 65, 12,1012 (1986)

3) 平野 勝巳，高津 淑人，林 隆，小林 正俊，日エネ誌，74，5,303 (1995)
4) 持田 勲，山田 猛雄，小林 正俊，相田 哲夫，千葉 忠俊，小野 修一郎，久光 俊明，日エネ誌，76，1，12 (1997)
5) 永石 博志，松尾 匡，中畑 拓治，小西 寛昭，守富 寛，真田 雄三，千葉 忠俊，燃協誌，69，12，1139（1990）
6) 早川 恵一，倉地 和仁，矢尾 正，第 21 回石炭科学会議発表論文集，p304（1984）
7) 鈴木 俊光，河南 宗作，佐古田 隆仁，池永 直樹，日エネ誌，74，5，280（1995）
8) 田部 浩三，服部 英，石油学会誌，29，280（1986）

第４章　溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応動力学

４．１　緒言

第２章と第３章では、石炭液化プロセスにおける溶剤水素化処理の役割を調べ、溶剤水素化処理による水素供与性能の向上は石炭液化反応を促進し、液化油収率の増加に効果があることを示した。第４章からは、溶剤水素化処理に用いられる固定床反応器の設計に資する知見を得るために、芳香環水素化の反応動力学、および溶剤水素化処理触媒の劣化について検討した。

溶剤水素化処理では、水素供与性能に優れた部分水素化芳香族化合物が生成すると共に、生成した部分水素化芳香族化合物の一部が熱力学的に脱水素される。反応温度が高くなると熱力学的に脱水素反応が起こりやすくなり、水素化反応の進行を妨げる可能性がある[1)]。溶剤水素化処理触媒が劣化した場合には、水素化の程度が低下するため、反応温度を高めて水素化の程度を一定に保つ操作を行う。このため、反応温度が高い領域における熱力学的平衡の影響を明らかにし、希望する水素供与性能の溶剤に調製する水素化処理条件が設定できる反応速度式を構築することは、反応器の設計に不可欠である。しかしながら、溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応動力学を詳細に調べた報告は見あたらない。

本研究対象の NEDOL 法石炭液化プロセスでは、亜瀝青炭から瀝青炭の範囲の石炭を原料に適用することを想定している。原料石炭種は溶剤性状に影響を及ぼすことが指摘されている[2)]。石炭処理量を増加するために液化反応塔へ供給するスラリーの石炭濃度を高める場合も溶剤性状の変化をもたらすので[3)]、芳香環水素化の反応速度に及ぼす溶剤性状の影響を明らかにすることも、溶剤水素化処理用の反応器を設計するために重要である。

本章では、150t/日石炭液化パイロットプラントの運転に用いた溶剤を小型の固定床反応器で水素化処理し、芳香環水素化に

及ぼす温度、水素圧、LHSV の影響を調べた結果に基づき、芳香環水素化の反応動力学を検討した。また、原料石炭種が異なる運転、および石炭スラリーを高濃度化した運転での、溶剤水素化処理における芳香環の水素化反応速度を調べた。

４．２　実験

４．２．１　原料溶剤

Table 4-1 に、実験に供した溶剤の性状を、溶剤を取得したときのパイロットプラント運転条件と合わせて示す。溶剤はタニトハルム炭（亜瀝青炭）の石炭濃度 40wt%スラリー、タニトハルム炭の石炭濃度 50wt%スラリー、アダロ炭（低石炭化度の亜瀝青炭）の石炭濃度 45wt%スラリー、池島炭（低石炭化度の瀝青炭）の石炭濃度 40wt%スラリーの運転に用いたものであり、それぞれを TA40、TA50、AD45、IK40 と示した。

TA50 は、原料石炭が同じ TA40 と比べて沸点 350℃以上留分の含有量が多い。これは、石炭スラリー濃度を高くしたため、溶剤として用いる中質油留分の量を必然的に減少させねばならなかったためである。窒素含有量は、AD45、IK40 で少なかった。溶剤の芳香族性は、元素組成と ^{1}H-NMR スペクトルのデータから計算される芳香族性炭素分率（fa）で評価した [4]。各溶剤の fa は 0.51～0.56 の範囲にある。

４．２．２　溶剤水素化処理実験

溶剤水素化処理に用いた小型の固定床反応器は触媒層の容量が 4.2ml であり、反応器内部の原料溶剤と水素ガスは下降並流である。触媒は、パイロットプラントで用いたものと同種類の Ni-Mo/γ-Al_2O_3 である。

触媒の予備硫化は、反応器に触媒を充填した後、圧力 8MPa の水素流通下 250℃で、DMDS を 1.5wt%添加した溶剤を流すことによって行った。予備硫化後は、DMDS を 0.5wt%添加した溶剤

Table 4-1 Properties of prepared solvents, and the PP operating conditions when the solvent was used.

	TA40	TA50	AD45	IK40
Liquefaction condition [a]				
Temperature [℃]	455	460	460	452
Coal conc.[b] [wt%]	40	50	45	40
Solvent hydrotreatment condition [c]				
Temperature [℃]	295	330	325	325
LHSV [h^{-1}]	1.0	0.8	0.8	0.9
Properties of solvents				
Elemental composition [wt%]				
C	87.3	88.5	88.2	88.4
H	9.0	9.4	9.0	9.4
N	1.0	0.9	0.4	0.6
Aromaticity, fa [－]	0.53	0.51	0.56	0.52
>b.p. 350℃+ content [d] [wt%]	31.2	37.9	30.5	31.6

[a] Total pressure of 17MPa, with pulverized natural pyrite catalyst of 3.0wt%-dry coal.

[b] Hydrogen pressure of 10MPa.

[c] Coal concentration of the feed slurry.

[d] ASTM-D2887.

に切り替え、330℃、8MPa、溶剤供給量 6.0ml/h で反応器を 1 週間運転し、水素化処理後溶剤の fa が一定になるのを確認した。その後、温度、圧力、LHSV の異なる条件で溶剤を水素化処理した。

TA40 の水素化処理では、温度を 300～390℃、水素圧を 8～12MPa とした。溶剤供給量は 3.0～12.0ml/h であり、LHSV に換算すると 0.7～2.8h^{-1} に相当する。TA50、AD45、IK40 の水素化処理は、温度 300～375℃、水素圧 8MPa で行った。LHSV は TA40 の水素化処理と同じである（0.7～2.8h^{-1}）。いずれの溶剤を水素化処理した場合も、水素ガスと原料溶剤の供給量比は 1,000NL/L で一定とした。

各種条件で水素化処理した後は、再び 330℃、8MPa とし、水素化処理後溶剤の fa が運転開始当初とほぼ同じで、触媒劣化が fa の変化に影響していないことを確認した。

４．２．３　解析方法

溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応速度式は fa に関して１次であった[5]。反応温度が低く、熱力学的平衡が水素化に傾いているときには、逆反応（脱水素）は無視でき、反応速度式は式１で示される[6]。

$$dfa/dt = k \cdot fa \quad \cdots（式\ 1）$$

ここで、k は反応速度定数[h^{-1}]、t は反応時間[h]である。式 1 を積分し、t に替えて 1/LHSV を代入すると、式２になる。

$$\ln(fa_F/fa_P) = k/LHSV \quad \cdots（式\ 2）$$

ここで、fa_F は原料溶剤の fa、fa_P は水素化処理後溶剤の fa を示す。

一方、熱力学的に起こる脱水素反応の影響を無視できない場合は、反応速度式は式３で表わされる[7]。

$$dfa/dt = k_f \cdot P_{H2} \cdot fa - k_r \cdot (1 - fa) \quad \cdots \quad （式\ 3）$$

ここで、k_f は水素化反応（正反応）の反応速度定数[$(h \cdot MPa)^{-1}$]、P_{H2} は水素圧[MPa]、k_r は脱水素反応（逆反応）の反応速度定数[h^{-1}]である。式３を積分して、$k_f \cdot P_{H2}$ を水素化反応の総括反応速度定数（k_f'）と定義し、$k_f/(k_f \cdot P_{H2} + k_r)$を α とおくと、式４になる。

$$\ln[(fa_F - \alpha)/(fa_P - \alpha)] = (k_f' + k_r)/LHSV \quad \cdots（式\ 4）$$

αを熱力学的平衡に達した状態のfa値（平衡fa値；fa_e）と定義し、$(k_f' + k_r)$を見かけ反応速度定数（k_{app}）とすると、式4は式5のように表わすことができる。

$$\ln[(fa_F - fa_e)/(fa_P - fa_e)] = k_{app}/LHSV \quad \cdots（式5）$$

反応速度定数の温度依存性はアレニウス式（式6）により求めた。

$$k = A \cdot \exp[-E/(R \cdot T)] \quad \cdots（式6）$$

ここで、Aは頻度因子[h^{-1}]、Eは活性化エネルギー[cal/mol]、Rはガス定数[1.987cal/(mol･K)]、Tは反応温度[K]である。

4．3　結果および考察

4．3．1　芳香環の水素化に及ぼす温度、水素圧の影響

TA40の水素化処理における溶剤faの変化から、芳香環の水素化に及ぼす温度、水素圧の影響を調べ、反応動力学について検討した。Fig.4-1に、反応温度に対する水素化処理後溶剤のfaを示す。水素圧が8MPaの場合は、360℃以下で反応温度の上昇に伴いfaが顕著に低下しており、芳香環の水素化が促進されていることが明らかである。しかし、360℃以上に反応温度を高めてもfaが低下しなくなる。触媒劣化による反応速度の低下が水素化の程度を低下させる場合には、反応温度を高めて水素化の程度を一定に保つ操作が必要になるが、360℃以上では触媒劣化の影響を反応温度の上昇で補償できないことが明らかである。

水素圧を12MPaとした場合は、8MPaの反応の場合と比べて水素化処理後溶剤のfaが小さくなり、水素圧の増加が芳香環の水素化を促進している。反応温度の上昇に伴うfaの低下は380℃程度まで認められ、8MPaの場合よりも高い温度である。これらの

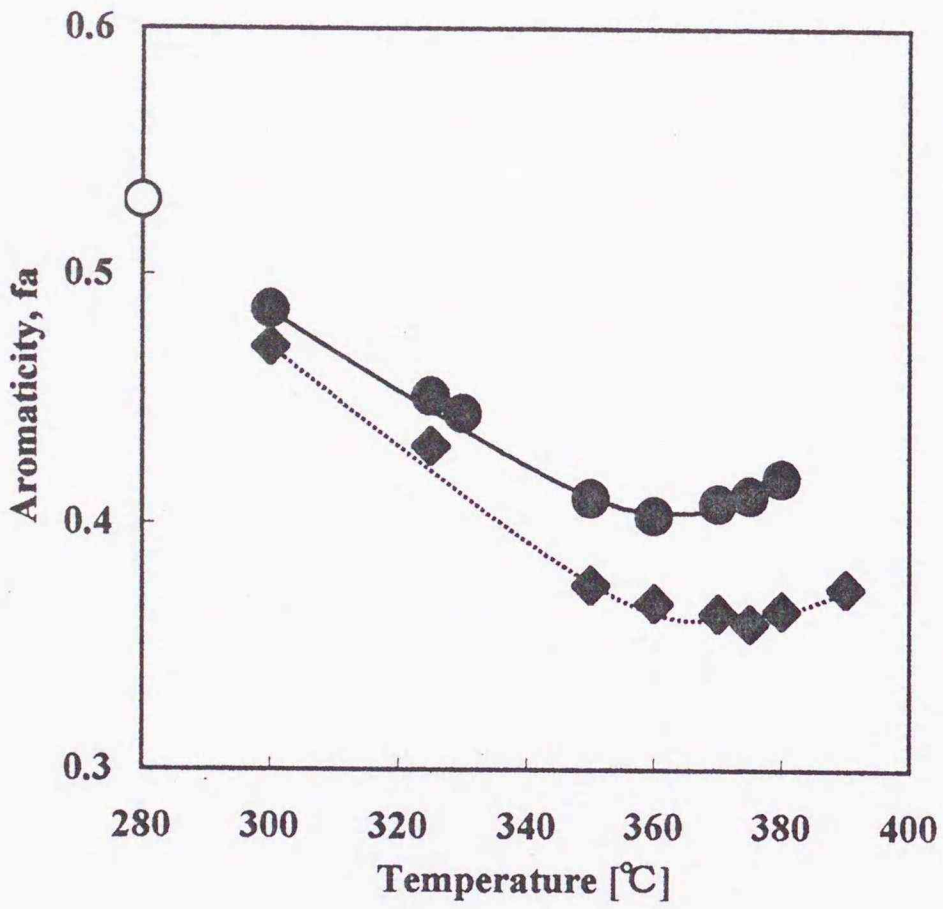


Figure 4-1 Variation of fa of the hydrotreated TA40 as a function of the hydrotreatment temperature with the LHSV of 1.4h^{-1} under the hydrogen pressure of 8MPa (●) and 12MPa (▲), and fa of TA40 (○).

ことは、水素圧を高めると反応温度を低下できるだけでなく、触媒が劣化して水素化の程度が低下するのを反応温度の上昇によって補償する操作がより高い温度まで実施でき、触媒寿命を延長できることを示唆している。

芳香族化合物を水素化する場合、反応温度が高くなると熱力学的に脱水素反応が起こりやすくなり、水素化反応の進行が妨げられる。水素圧を上昇させると熱力学的な平衡状態が水素化に傾くために脱水素反応が起こりにくくなり、水素化物が多く生成する[8]。本実験での fa の変化は、溶剤水素化処理における芳香環の水素化に熱力学的平衡が影響を及ぼしていることを示唆している。

４．３．２　芳香環水素化の反応速度

芳香環の水素化に関して、熱力学的平衡の影響が小さい場合

は不可逆反応とみなすことができ、原料溶剤と水素化処理後溶剤の fa 比（fa_F/fa_P）の対数は LHSV の逆数に正比例する（式 5）。Fig.4-2 に、TA40 を水素化処理した場合の ln（fa_F/fa_P）と 1/LHSV の関係を示す。反応温度が 300℃の場合は ln（fa_F/fa_P）は 1/LHSV に正比例しており、熱力学的に起こる脱水素反応の影響を無視できる。しかし、325℃では 1/LHSV が 1.4h（LHSV＝$0.7h^{-1}$）で正比例の関係からはずれており、ln（fa_F/fa_P）の増加割合が小さくなる。350℃、375℃になると、325℃の場合よりも正比例関係からのずれがさらに大きくなっている。これより、325℃以上では芳香環水素化の反応速度に及ぼす熱力学的平衡による脱水素の影響が無視できないことを示している。

次に、熱力学的平衡による脱水素の影響を可逆反応として評価し、芳香環水素化の反応速度を解析した。可逆反応で評価する場合は、不可逆反応で評価したときの反応速度式を fa_e で補正

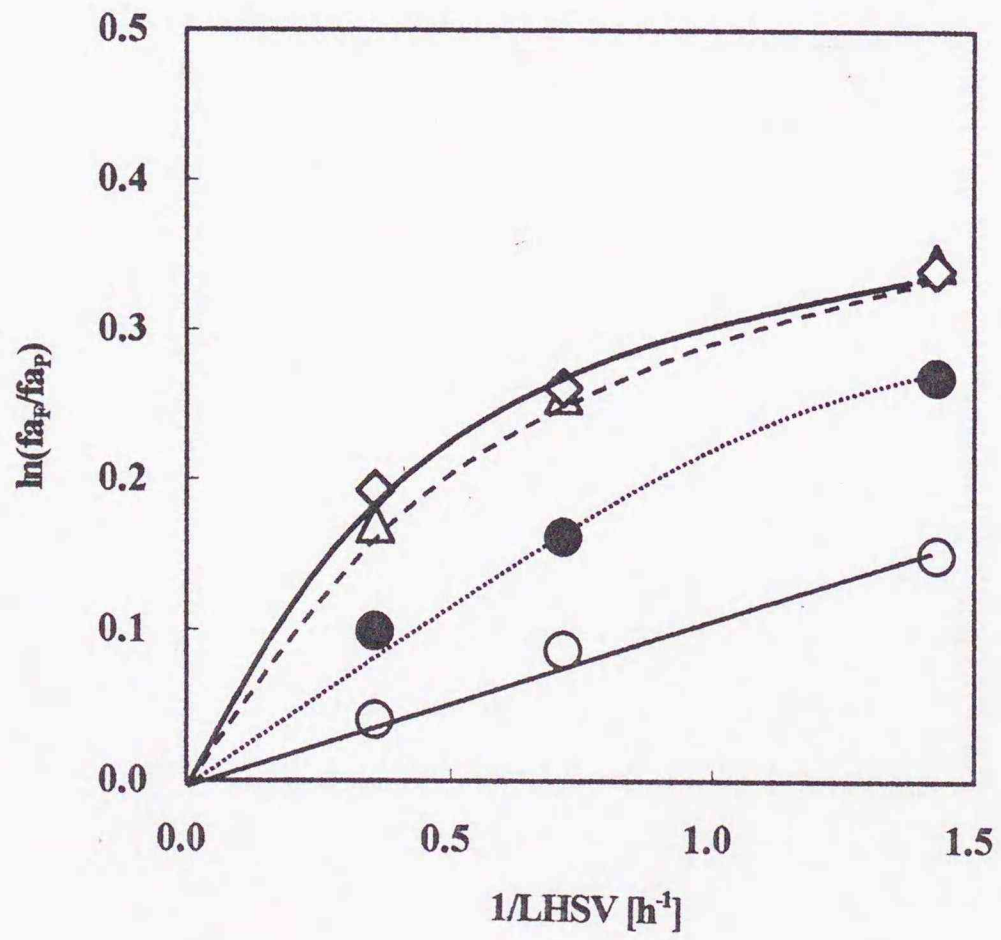


Figure 4-2　Napierian logarithm of fa_F/fa_P *vs.* inverse of the LHSV, in the hydrotreatment of TA40 at 300℃ (○), 325℃ (●), 350℃ (△), and 375℃ (◇) under the hydrogen pressure of 8MPa.

することが必要である。そこで、LHSV が異なる条件で得られた溶剤の fa を、可逆反応として評価した場合の反応速度式に代入し、$\ln[(fa_F - fa_e)/(fa_P - fa_e)]$が 1/LHSV と正比例するように最小二乗法によって解析した。結果を Fig.4-3 に示す。反応温度が 300℃、325℃、350℃、375℃のいずれの場合でも、不可逆反応として評価した場合のような正比例の関係からずれは認められない。これは、芳香環の水素化を可逆反応として取り扱えば反応速度を定量的に表現でき、希望する水素供与性能の溶剤に調製する水素化処理条件が設定できることを示唆している。

Fig.4-4 に、TA40 の水素化処理における fa の平衡値（fa_e）を示す。反応温度が 300℃から 375℃に増加するに伴って熱力学的に脱水素反応が起こりやすくなり、fa_eは 0.28 から 0.38 に増加した。水素圧を 8MPa から 12MPa に高めた場合には、熱力学的な平衡状態が水素化に傾いて水素化物が多く生成するため、fa_eが 0.35 から 0.31 に低下した。

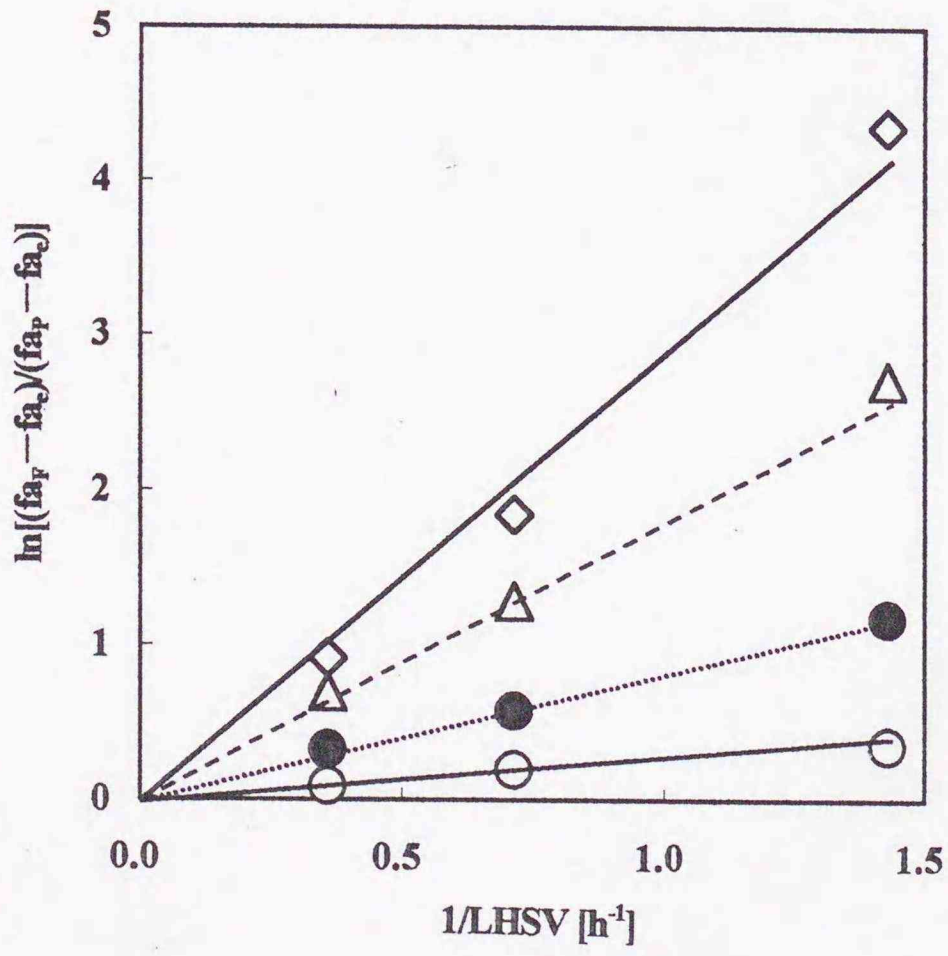


Figure 4-3 Napierian logarithm of $(fa_F - fa_e)/(fa_P - fa_e)$ *vs.* inverse of LHSV, in the hydrotreatment of TA40 at 300℃ (○), 325℃ (●), 350℃ (△), and 375℃ (◇) under the hydrogen pressure of 8MPa.

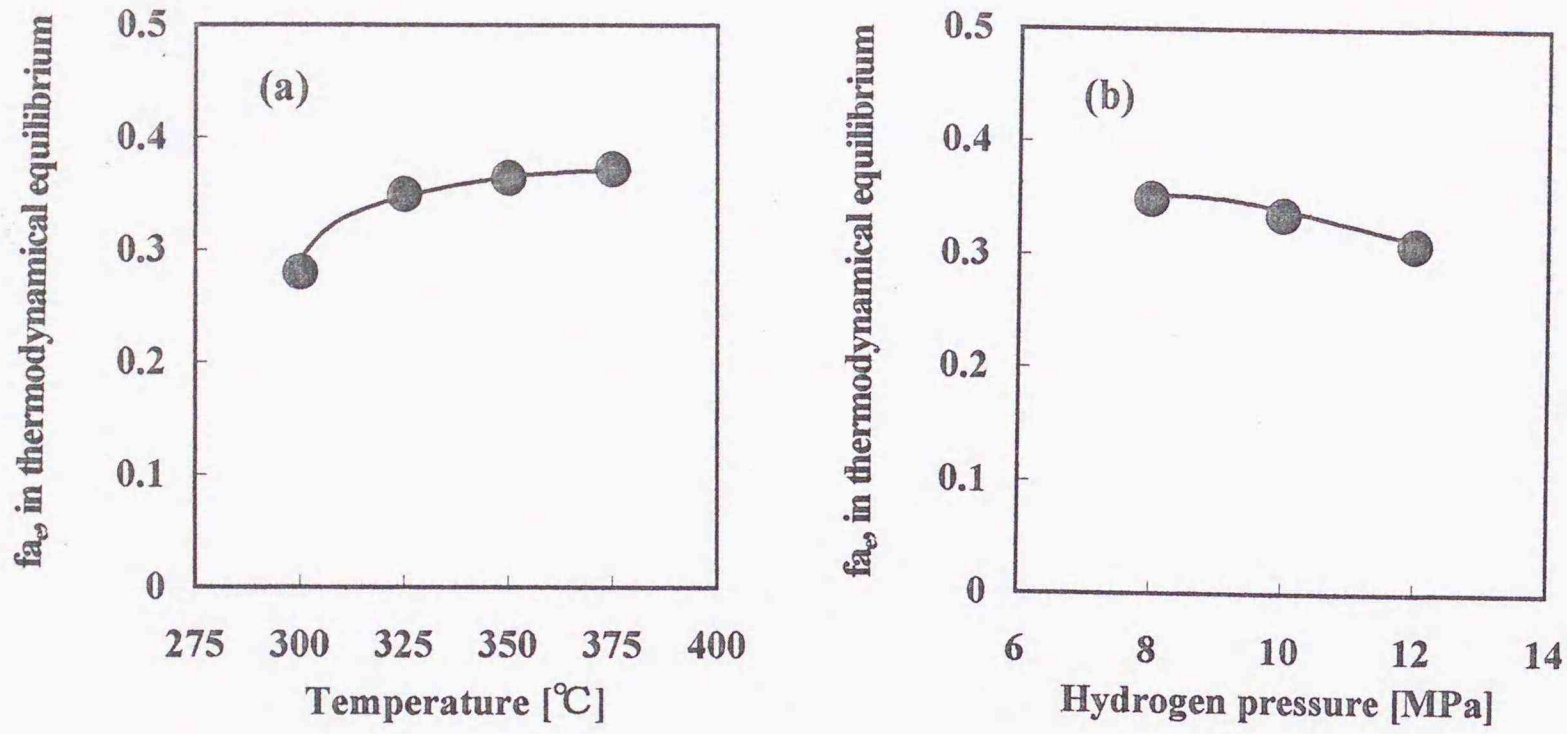


Figure 4-4　fa_e in the hydrotreatment of TA40 under hydrogen. (a) fa_e *vs.* temperature under hydrogen pressure of 8 MPa, (b) fa_e *vs.* hydrogen pressure at the temperature of 325℃

４．３．３　溶剤種が水素化処理に及ぼす影響

TA50、AD45、IK40 の水素化処理における fa の変化を、TA40 の場合と比較し、溶剤種が水素化処理に及ぼす影響を調べた。

それぞれの原料溶剤は fa が異なっているので、水素化処理による fa の減少率を用いて、溶剤種が芳香環の水素化に及ぼす影響を評価した。各種原料溶剤を 8MPa で水素化処理した場合の fa 減少率を Fig.4-5 に示した。TA40 は TA50 と原料石炭種が同じであるが、TA50 を水素化処理した場合は TA40 よりも fa 減少率が小さくなっており、石炭スラリーを高濃度化した運転で溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応速度が低下することがわかる。反応速度が低くなった TA50 は TA40 よりも沸点 350℃以上留分を多く含んでいる。沸点の高い芳香族化合物は縮合環数が多いことから、芳香族化合物の水素化に骨格構造が影響を及ぼすと考えられ、第 2 章の結果と矛盾しない。

AD45、IK40 は TA40 よりも fa 減少率が小さくなっており、原料石炭種をタニトハルム炭からアダロ炭、池島炭に変えた場合

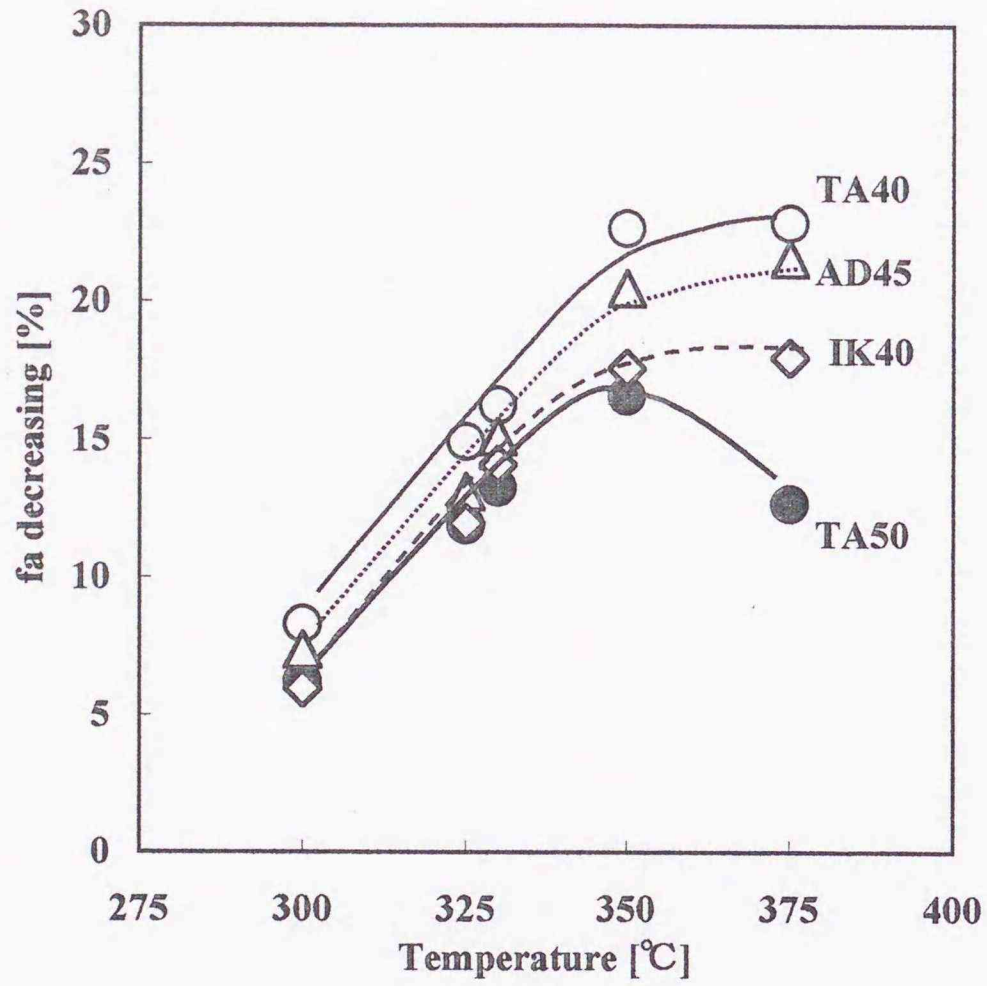


Figure 4-5　Variation of percentages in the fa decreasing of TA40 (○), TA50 (●), AD45 (△), and IK40 (◇) as a function of the hydrotreatment temperature with the LHSV of 1.4h^{-1} under the hydrogen pressure of 8MPa.

にも、溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応速度が低下している。Table 4-1 に示す溶剤性状を比較すると、窒素含有量の少ない溶剤で反応速度が低下する傾向となっている。

また、TA50、AD45、IK40 の水素化処理においても、TA40 の場合と同様に、350℃までは反応温度の増加に伴って fa 減少率が大きくなり、375℃では 350℃での fa 減少率とほぼ同じである。これより、いずれの溶剤を用いても、芳香環の水素化は熱力学的におこる脱水素反応の影響を受けていることが明らかである。

そこで、TA50、AD45、IK40 の水素化処理における fa の変化を、TA40 と同様に、LHSV が異なる条件で得た溶剤の fa を式 5 に代入し、$\ln[(fa_F - fa_e)/(fa_P - fa_e)]$が 1/LHSV と正比例するように最小二乗法によって解析した。結果を Fig.4-6 に示す。TA50、AD45、IK40 のいずれを用いた場合も正比例の関係からのずれは認められず、TA40 と同様に、芳香環の水素化を可逆反応として評価す

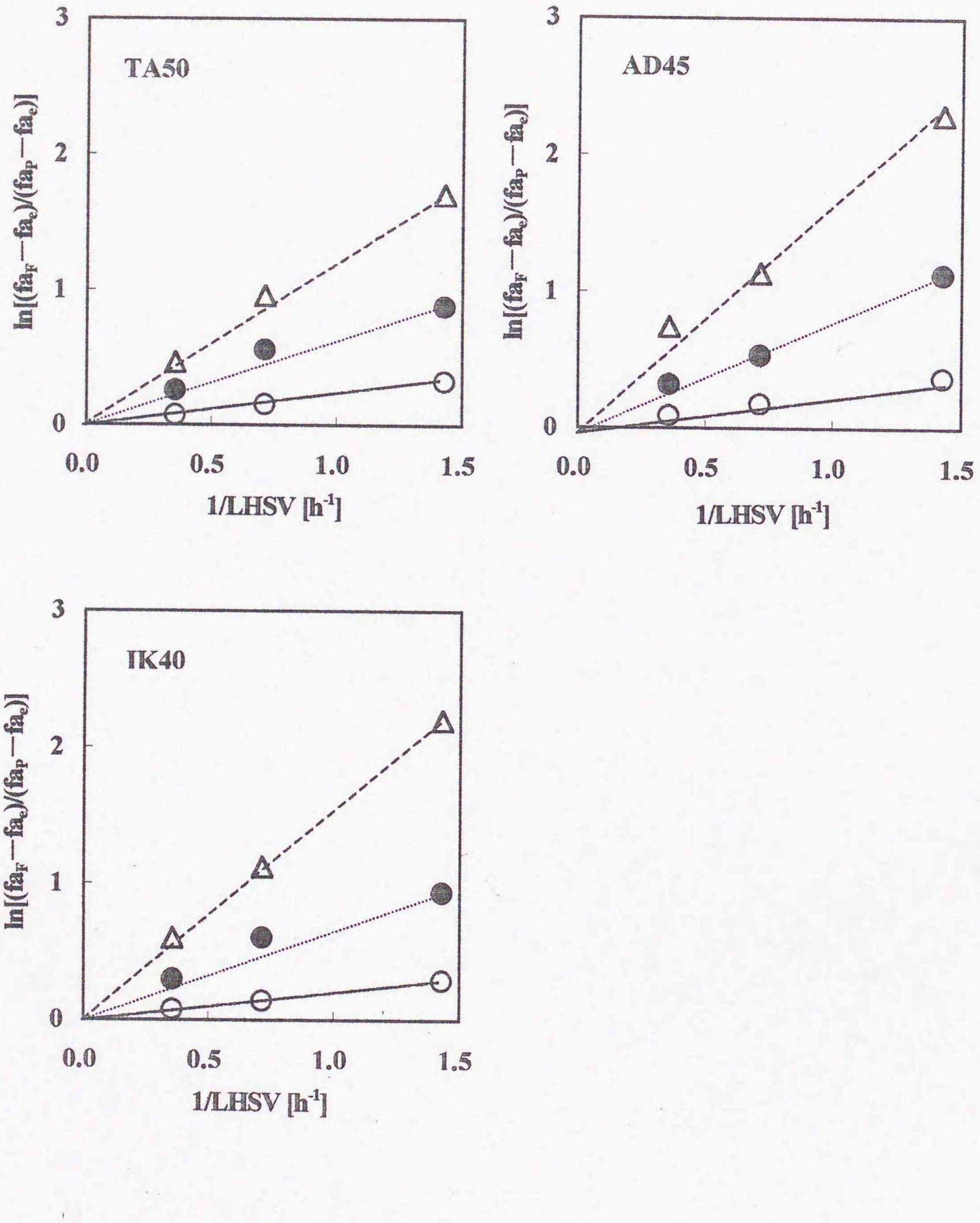


Figure 4-6 Napierian logarithm of $(fa_F - fa_e)/(fa_P - fa_e)$ *vs.* inverse of LHSV, in the hydrotreatment of TA50, AD45, and IK40 at 300℃ (○), 325℃ (●), and 350℃ (△) under the hydrogen pressure of 8MPa.

れば反応速度を定量的に表現できることが明らかである。

Fig.4-7 に、TA50、AD45、IK40 の水素化処理における fa の平衡値（fa_e）を示す。反応温度が 300℃から 375℃に上昇すると、熱力学的に脱水素反応が起こりやすくなり、fa_e が 0.28 から 0.41 に増加した。

Fig.4-4 と Fig.4-7 に示すそれぞれの溶剤の fa_e を用いて、芳香環水素化の見かけ反応速度定数（k_{app}）を求めた。結果を Table 4-2 に示す。k_{app} の序列は、fa 減少率と同じであり、TA40＞AD45＞IK40＞TA50 の順である。TA40 の k_{app} を 1.00 として相対的に評価すると、TA50、AD45、IK40 はそれぞれ 0.78～0.80、0.89～0.92、0.74～0.86 となる。

k_{app} は、正反応である水素化と逆反応である脱水素の両方を考慮した芳香環水素化の反応速度定数である。水素化反応の総括反応速度定数（k_f'）と脱水素反応の速度定数（k_r）は式 7、8 を用いて計算できる。

$$k_f' = k_{app} - k_r \quad \cdots（式\ 7）$$

$$k_r = fa_e \times k_{app} \quad \cdots（式\ 8）$$

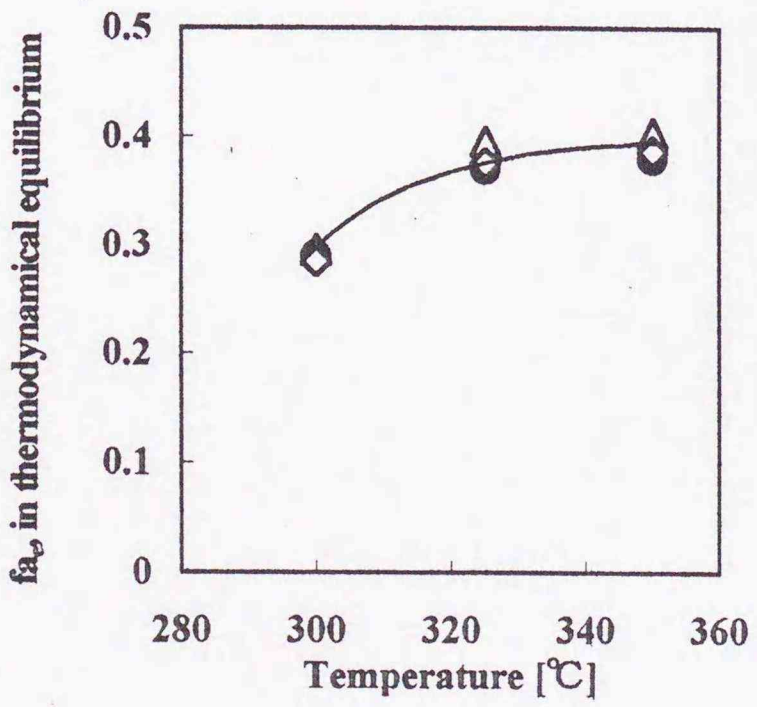


Figure 4-7　fa_e *vs.* temperature in the hydrotreatment of TA50 (●), AD45 (△), and IK40 (◇) under the hydrogen pressure of 8MPa.

Table 4-2 Apparent rate constant, k_{app} for aromatic ring hydrogenation and relative reactivity between each solvents at different hydrotreatment temperature.

	TA40	TA50	AD45	IK40
k_{app} [h^{-1}]				
@ 300℃	0.271	0.217	0.249	0.200
@ 325℃	0.834	0.667	0.771	0.718
@ 350℃	1.797	1.408	1.603	1.519
Relative reactivity [a] [−]				
@ 300℃	1.00	0.80	0.92	0.74
@ 325℃	1.00	0.80	0.92	0.86
@ 300℃	1.00	0.78	0.89	0.85

[a] Ratio of individual k_{app} of TA50, AD45, and IK40 to k_{app} of TA40.

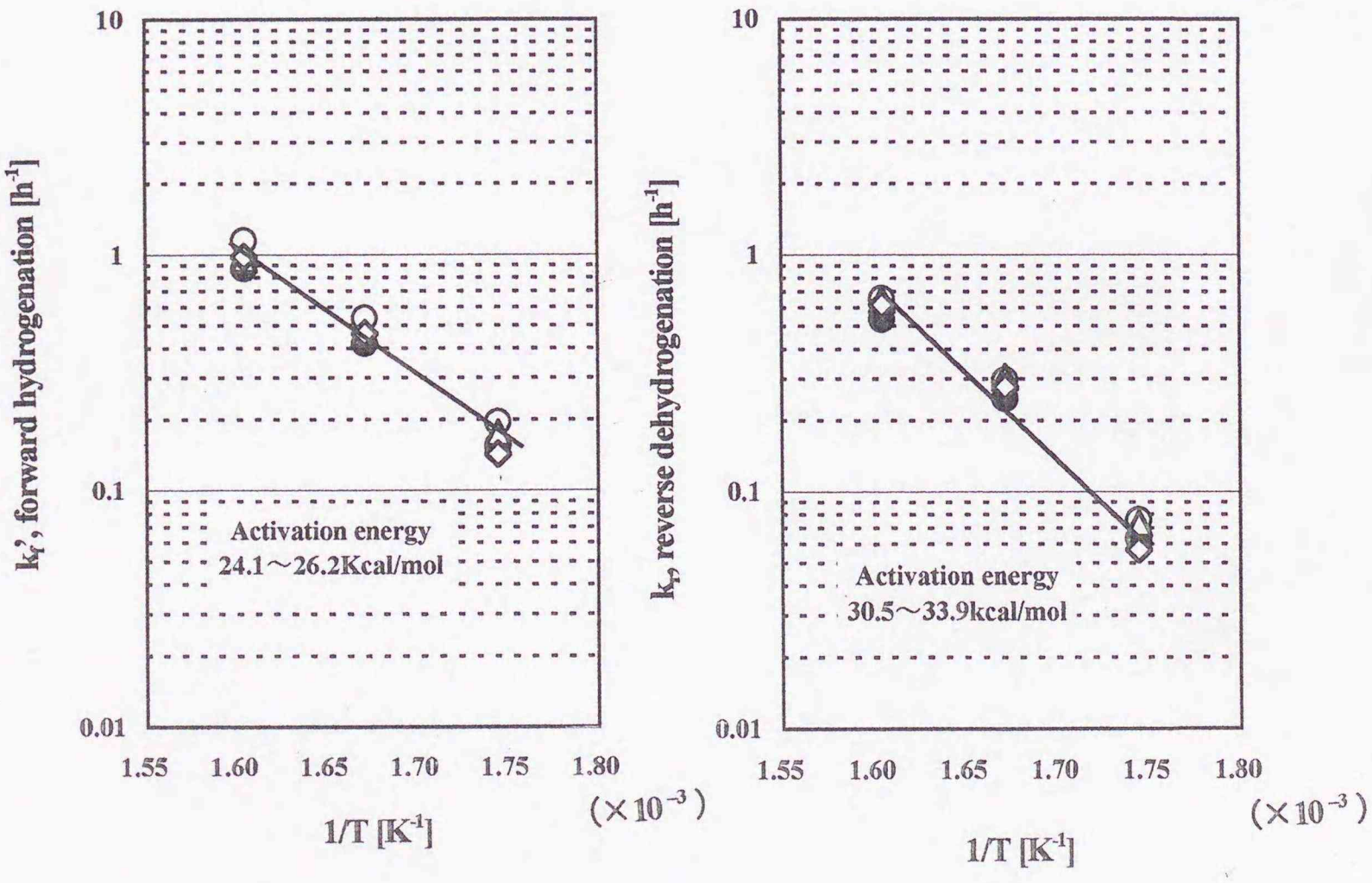


Figure 4-8 Napierian logarithm of rate constants for the reversible aromatic ring hydrogenation vs. inverse of the temperature, in the hydrotreatment of TA40 (○), TA50 (●), AD45 (△), and IK40 (◇) under the hydrogen pressure of 8MPa.

Fig.4-8 に、TA40、TA50、AD45、および IK40 を 8MPa で水素化処理した場合の k_f'と k_r を示す。反応温度の逆数が減少するにつれて、k_f'と k_r の対数値が増加しており、水素化反応と脱水素反応の両者とも速度定数の温度依存性をアレニウス式で整理できることがわかる。脱水素反応の活性化エネルギー（30.5～33.9kcal/mol）は脱水素反応の活性化エネルギー（24.1～26.2kcal/mol）よりも大きくなっており、反応温度の上昇が脱水素反応を促進する効果は、水素化反応を促進する効果よりも大きいことがわかる。反応温度が高い場合には、脱水素反応の速度定数が水素化反応の速度定数に近い値となっており、溶剤水素化処理における芳香環水素化の速度を、熱力学的平衡を考慮に入れた反応速度式で表現することの妥当性が示唆される。

４．４　結論

150t/日石炭液化パイロットプラントの溶剤を、小型の固定床反応器を用いて水素化処理し、fa の変化から芳香環水素化の反応動力学を検討した。本章で得られた知見を以下に示す。

1) 反応温度が 360～380℃を越えると、生成した水素化物が熱力学的に脱水素されやすくなるため、反応温度の上昇が芳香環の水素化を促進する効果が認められなくなり、触媒が劣化した場合に水素化の程度が低下するのを反応温度の上昇で補償できなくなる。
2) 芳香環の水素化は、fa に関する 1 次可逆反応として評価すれば、反応速度を定量的に表現でき、希望する水素供与性能の溶剤に調製する水素化処理条件を設定できる見通しが得られた。
3) 水素圧を高めることは、熱力学的な平衡状態を水素化に傾けて脱水素反応の抑制をもたらすため、触媒寿命の延長に効果的である。

4) 溶剤中に高沸点成分が増加する石炭スラリーの高濃度化運転、および溶剤中の窒素含有量が少なくなるアダロ炭、池島炭の運転では、溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応速度が低下し、芳香族化合物の水素化は化学構造の影響を受けることが示唆される。

第 4 章の参考文献

1) Frye, C. G., *J. Chem. Eng. Data*, 7, 4, 592 (1962)

2) 神谷 佳男, 燃協誌, 65, 3, 154 (1986)

3) 平野 勝巳, 早川 恵一, 第 29 回石炭科学会議発表論文集, p56 (1992)

4) Brown, J. K ., and Ladner, W. R., *Fuel*, 39, 87 (1960)

5) 森村 恭郎, 中田 真一, 横田 善一, 白戸 義美, 中村 宗和, 御手洗 征明, 井上 好昌, 石油学会誌, 38, 4, 229 (1995)

6) Fisher, I. P., and Wilison, M. F., *Energy Fuels*, 2, 548 (1988)

7) Yui, S., and Sanford, E. C., *ACS Div. Petroleum Preprints*, 32, 315 (1987)

8) 町田 基, 武田 芳正, 服部 英, 石油学会誌, 41, 4, 285 (1998)

第5章　溶剤水素化処理における触媒の劣化

5．1　緒言

溶剤水素化処理では、Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒が固定床反応装置で用いられている。溶剤には、難溶解性炭素質を生成しやすい縮合多環芳香族化合物、窒素化合物、酸素化合物[1]に加えて、石炭灰分、石炭液化触媒に由来する Fe、Ca、Si の化合物が含まれており[2]、これらは触媒に付着して、触媒活性の劣化をもたらす可能性がある。前章では、反応温度を高めると熱力学的に起こる脱水素反応の影響が大きくなるため、360℃を越えると触媒劣化の影響による水素化供与性能の低下を、反応温度の上昇で補償できなくなることを示しており、溶剤水素化処理用の反応器を設計するためには、触媒劣化について調べることが必要である。

溶剤水素化処理と同様の反応システムを用いる石油系重質油の水素化脱硫では、触媒劣化を調べるために数多くの研究が行われ、難溶解性炭素質の触媒への付着速度と触媒劣化速度の関係[3]、および重質油に含まれる V 化合物の触媒への付着機構が明らかにされている[4]。石炭液化プロセスの溶剤は、石油系重質油よりも芳香族性が高く、窒素化合物、酸素化合物に富んでいるだけでなく、含有する無機夾雑物の種類が異なっている。このため、石油系重質油の水素化脱硫で得られた知見を、溶剤水素化処理における触媒劣化に対してそのまま適用することはできない。

溶剤水素化処理における触媒劣化に関しては、1t/日石炭液化実験プラントで用いた溶剤を小型の固定床反応器で水素化処理し、触媒劣化速度を評価した研究結果が報告されているが[5]、触媒の劣化要因は明らかにされていない。

本章では、150t/日石炭液化パイロットプラントの運転で使用済みとなった溶剤水素化処理触媒を分析し、時間の経過に伴う触媒性状の変化、および触媒性状の経時変化に及ぼす反応温度の影響を調べ、触媒劣化要因について検討した。

５．２　　実験

５．２．１　　溶剤水素化処理反応器の構造

150t/日石炭液化パイロットプラントにおける溶剤水素化処理反応器は約 $10m^3$ の触媒層を６分割し、それぞれに Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒を充填している。反応器内で、溶剤と水素ガスは下降並流である。それぞれの質量流量は、0.3～0.4kg/m^2・sec、1.9～2.5kg/m^2・sec であり、充填した触媒の表面を溶剤が滴り流れる潅液流（トリクルフロー）の流動状態であると推定される [6]。最上部の触媒層入口と各触媒層の間には溶剤の流れが特定の半径方向に偏らないよう、分散板を設置している。また。各触媒層の間には冷却用水素ガスを導入するためのノズルを設けている。

固定床反応器に充填した Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒は、第２章で述べたように円柱形状の押出し成形品である。比表面積が 200m^2/g、細孔容積が 0.60ml/g、平均細孔径が 7.5nm である。

５．２．２　　使用済み溶剤水素化触媒の履歴

150t/日石炭液化パイロットプラントでは、溶剤水素化処理の長期連続運転を２回実施した。運転終了時に反応器入口の第１層（最上層）、中間部の第３層（中間層）、および反応器出口の第６層（最下層）から使用済みとなった触媒を抜き出し、分析に供した。

Table 5-1 に、使用済み触媒の履歴を示す。最初の連続運転（Run-Ⅰ）では、温度 300℃、水素圧 10MPa で溶剤を水素化処理し、運転時間は延べ 3,200h である。なお、反応温度は各触媒層の温度を触媒充填容量で按分した値である。各触媒層の温度については、第１層で約 290℃、第６層で約 310℃であった。このときは、タニトハルム炭を用いた石炭濃度 40wt%のスラリーで石炭液化反応を行った。

２回目の連続運転（Run-Ⅱ）では、温度 325℃で溶剤を水素化処理し、運転時間は延べ 2,800h である。第１層、第６層の温度は、それぞれ約 310℃、約 340℃であった。なお。Run-Ⅰ、Run-Ⅱのい

Table 5-1　Reaction condition for the solvent hydrotreatment in a 150t/d coal liquefaction pilot plant.

	Run- I	Run- II
Hydrotreatment time [h]	3,200	2,800
Solvent fed to the hydrotreater	TA40	TA40 (700) [a] TA50(700) [a] AD45(1000) [a] IK40(400) [a]
Temperature [℃]	300	325
LHSV [h^{-1}]	0.9	0.9
Hydrogen pressure [MPa]	10	10

[a] The value in parentheses indicates the hydrotreatment time, [h], at which each of the solvents was fed to the hydrotreater.

ずれの運転でも、LHSV は平均で 0.9h^{-1} であった。Run-Ⅱでは、タニトハルム炭の石炭濃度 40wt%スラリーだけでなく、タニトハルム炭の高濃度（50wt%）石炭スラリー、アダロ炭の石炭濃度 45wt%スラリー、池島炭の石炭濃度 40wt%スラリーを用いて石炭液化反応を行った。

なお、Run-Ⅰを開始してから 500h 後に、溶剤水素化処理を一旦停止して、運転初期の触媒性状を分析するために各層の触媒を少量抜き出した。

Table 5-2 に、各 Run で用いた原料（水素化処理前）溶剤の性状を示す。Run-Ⅰでは、タニトハルム炭の石炭濃度 40wt%スラリーで石炭液化反応を行っており、この溶剤を TA40 とした。Run-Ⅱにて、タニトハルム炭の高濃度（50wt%）石炭スラリー、アダロ炭の石炭濃度 45wt%スラリー、池島炭の石炭濃度 40wt%スラリーで石炭液化反応した場合の溶剤は、それぞれ TA50、AD45、IK40 と記した。

それぞれの溶剤の fa、沸点 350℃以上留分の含有量は、前章に示すように 0.51～0.56、30.5～37.9wt%である。難溶解性炭素の付着量と比例関係にあると推定されるコンラドソン残留炭素（JIS-K2270

Table 5-2　Properties of prepared solvents

	TA40	TA50	AD45	IK40
Aromaticity, fa [－]	0.53	0.51	0.56	0.52
>b.p. 350℃$^+$ content [wt%]	31.2	37.9	30.5	31.6
Conradson carbon residue [a] [wt%]	0.10	0.23	0.10	0.10
Inorganic element [wt-ppm]				
Fe	7	10	8	7
Ca	3	3	2	1
Si	2	4	2	3
Solid impurities [b] [wt-ppm]	10	13	11	9

[a] JIS-K2270.

[b] Residual fraction after filtration using a paper filter with a pore size of 1 μ m.

準拠）は、0.1～0.2wt%含まれており、石油系重質油とほぼ同じ含有量である[7]。溶剤に含まれる無機元素は Fe、Ca、および Si である。それぞれの含有量は、7～10ppm，1～3ppm，2～4wt-ppm で、溶剤種による顕著な相違は認められない。また、目開き 1μm のペーパーフィルターでの濾過によって得られた浮遊固体粒子の含有量は 9～13wt-ppm である。

5．2．3　使用済み触媒の分析

使用済みとなった溶剤水素化処理触媒は、トルエンを用いたソックスレー抽出を 16h 行って付着油分を除去してから分析した。

使用済み触媒の C 含有量は CHN 元素分析装置で、その他の元素の含有量は ICP 分析によって測定した。比表面積は窒素吸着法による BET 法（Micromeritics 社（株）製 Gemini-2360）で、細孔容積と平均細孔径は水銀圧入法によるポロシメーター（Micromeritics 社（株）製 Autopore-9420）で測定した。また、触媒粒子表面から内部にかけての元素濃度分布を調べるため、カーボンを蒸着した触媒粒子断面を、電子線マイクロプローブ（EPMA，島津製作所（株）

製 EMX-SM7）で分析した。

５．２．４　触媒劣化度の計算

溶剤水素化処理における触媒の劣化度は、芳香環水素化に関する反応速度定数の経時変化から求めた（式 1）

$$触媒劣化度\ [\%] = 100 \cdot [1 - (k_t/k_0)] \quad \cdots（式\ 1）$$

ここで、k_t は t 時間後の反応速度定数[h^{-1}]、k_0 は水素化処理開始時の反応速度定数[h^{-1}]である。パイロットプラントにおける溶剤水素化処理の長期連続運転では温度が 300℃、325℃で、水素化は熱力学的平衡の制限を無視できるので、芳香環水素化は fa に関する一次不可逆反応で評価し、反応速度定数を求めた（式 2)。

$$k = \ln(fa_F/fa_P)/LHSV \quad \cdots（式\ 2）$$

ここで、fa_F は原料溶剤の fa、fa_P は水素化処理後溶剤の fa である。

前章では、TA40、TA50、AD45、および IK40 のそれぞれを水素化処理した場合に、芳香環水素化の反応速度定数が異なっていた。Run-Ⅱでは 4 種類すべての溶剤を用いており、触媒劣化度の経時変化を求めるには溶剤種に応じた k_0 を用いねばならない。TA40 の k_0 を 1.00 として相対的に評価すると TA50、AD45、および IK40 の k_0 はそれぞれ、0.70、0.86、0.73 であった。

５．３　結果および考察

５．３．１　使用済み触媒の性状に及ぼす時間、温度の影響

Run-Ⅰにおいて、運転開始 500 時間後に抜き出した触媒と運転終了後（3,200 時間後）に抜き出した触媒の分析により、溶剤水素化処理における触媒性状の経時変化を調べた。また、Run-Ⅰ（反応温

度 300℃）終了後の触媒と Run-Ⅱ（反応温度 325℃）終了後の触媒の分析から、触媒性状の変化に及ぼす反応温度の影響を調べた。

Table 5-3 に、溶剤水素化処理の履歴が異なる使用済み触媒の性状を示す。Run-Ⅰで 500 時間後の触媒を Catalyst-1S、Run-Ⅰ終了後の触媒を Catalyst-1E、Run-Ⅱ終了後の触媒を Catalyst-2E と記した。表中の値は、第 1、第 3、第 6 触媒層から抜き出した触媒の分析値の平均である。

使用済み触媒は、トルエンによる 16 時間のソックスレー抽出後に分析しており、C 含有量を難溶解性炭素質の付着量として評価した。Catalyst-1E の C 含有量は 12.3wt%で、Catalyst-1S と同じであることから、水素化処理時間が経過しても触媒への難溶解性炭素質付着量は一定であることを示している。石油系重質油の水素化脱硫、褐炭液化プロセスにおける液化油の水素化処理（二次水添）では、時間の経過に伴って難溶解性炭素質が触媒に多く付着することが明らかにされており [3),8)]、溶剤水素化処理と異なる傾向である。溶剤水素化処理と比べて石油系重質油の水素化脱硫は反応温度が高く（350～400℃）、水素圧が低い（5～10MPa）。褐炭液化プロセスではアスファルテン成分を含む液化油を水素化処理している。これらのことから、水素化処理中に難溶解性炭素質の付着が進行することは高温低水素圧の反応条件、原料油の重質化が原因であると考えられる。

325℃に高めた Run-Ⅱの Catalyst-2E でも、C 含有量はほぼ同量であった。それぞれの Run では、温度を除く水素化処理条件は同一である。溶剤水素化処理は水素圧が高く、難溶解性炭素質になる多環縮合芳香族化合物、窒素化合物、酸素化合物が水素化されやすいため、反応温度が上昇しても難溶解性炭素質の付着が促進されないと考えられる。

使用済み触媒に付着した夾雑物に由来する無機元素として、Fe、Ca、Si が検出された。これらは、溶剤に用いられる重質油留分を蒸留する際に同伴された石炭液化触媒（天然パイライト）、石炭灰

Table 5-3　Properties of used catalyst in Run- Ⅰ and Run- Ⅱ.

	Catalyst-1S [a]	Catalyst-1E [b]	Catalyst-2E [c]
Elemental composition [d] [wt%]			
Nickel, Ni	2.25	2.31	2.26
Molybdenum. Mo	10.53	10.51	10.30
Aluminum, Al	43.1	43.0	43.2
Iron, Fe	0.02	0.08 [2.7] [g]	0.21 [7.1] [g]
Calcium, Ca	0.03	0.12 [9.4] [g]	0.11 [11.5] [g]
Silica, Si	0.00	0.03 [3.5] [g]	0.08 [8.0] [g]
Carbon, C	12.3	12.3	12.0
Sulfur, S	7.4	7.7	7.4
Surface area [e] [m^2/g]	224	187	181
Pore volume [f] [ml/g]	0.39	0.34	0.34
Mean pore diameter [f] [nm]	4.6	4.5	4.5

[a] Withdrawn in Run- Ⅰ, 300℃, 500h.

[b] Withdrawn after Run- Ⅰ, 300℃, 3,200h.

[c] Withdrawn after Run- Ⅱ, 325℃, 2,800h.

[d] Carbon by a CHN analyzer, and other element by a ICP analysis.

[e] By BET.

[f] By mercury porosimetry

[g] The value in parentheses indicates the percentages of the amount of the inorganic element in the used catalyst to the overall amount of the inorganic element taken into the hydrotreater with the solvent.

分の一部である。褐炭液化プロセスでも、時間の経過に伴って石炭液化触媒や褐炭の灰分に由来する Fe、K、Na が石炭液化油の水素化処理触媒に付着することが報告されており [9]、本研究の溶剤水素化処理における結果と同じである。

Catalyst-1E の Fe、Ca、Si 含有量は、0.08、0.12、0.03wt%で、Catalyst-1S と比べて明らかに多い。これより、水素化処理時間の経過に伴って Fe、Ca、Si 夾雑物が触媒に多く付着することがわかる。触媒に付着した Fe、Ca、Si 夾雑物が FeS_2、CaO、SiO_2 とすれば [10]、Catalyst-1E に付着した無機夾雑物は細孔容積の 0.2vol%程度を占める僅かな量である。

Catalyst-2E については、Catalyst-1E よりも Fe 含有量が多い。Table 5-3 の括弧内の値は、溶剤に同伴して反応器に持ち込まれる Fe のうち、触媒に付着した Fe の割合を示している。この割合についても Catalyst-2E の方が高く、反応温度の上昇は Fe 夾雑物の付着を促進することが明らかである。このような Fe 夾雑物の付着に及ぼす温度の影響は、石油系重質油の水素化脱硫における V 夾雑物の付着挙動と類似している [1]。Si 含有量についても、Fe と同様に、Catalyst-2E が多い。Catalyst-2E と Catalyst-1E の Ca 含有量は同程度である。

Catalyst-1E の細孔容積は 0.34ml/g であり、Catalyst-1S（0.39ml/g）よりも小さい。比表面積も Catalyst-1E（187m^2/g）は Catalyst-1S（224m^2/g）よりも小さくなっており、水素化処理時間の経過に伴って細孔容積、比表面積が低下することが明らかである。触媒に付着する難溶解性炭素質の量は時間が経過しても変らないので、細孔容積、比表面積の低下は難溶解性炭素質の付着によるものではないと考えられる。Fe、Ca、Si 夾雑物の付着量は時間の経過とともに増加するが、細孔容積のほんの僅か（0.2vol%）を占めるに過ぎない。しかし、夾雑物が触媒の表面へ集中的に付着すると、触媒の多孔性が損なわれ、細孔容積、比表面積の顕著な低下をもたらす可能性がある。これより、触媒の表面と内部に付着する Fe、Ca、Si 夾

雑物の量を調べ、細孔容積、比表面積に及ぼす影響を調べることが必要である。

Catalyst-2E の細孔容積と比表面積は、Catalyst-1E とほぼ同じである。反応温度が高い場合には、Fe、Ca 夾雑物が触媒に多く付着しているが、反応温度が上昇しても触媒の細孔容積と比表面積が変化しないことは興味深い。

触媒の表面と内部に付着する Fe、Ca、Si 夾雑物の量は、EPMA 分析により測定した触媒粒子内の Fe、Ca、Si の半径方向濃度分布を用いて評価することができる。Run-Ⅱ終了後に第 1 層から抜き出した触媒を EPMA によって分析した結果を Fig. 5-1 に示す。C 濃度は、半径方向の位置によらずほぼ一定であり、難溶解性炭素質は触媒の表面および内部で均一に付着することを示している。これは、1t/日石炭液化実験プラントの溶剤を固定床反応器で水素化処理し、

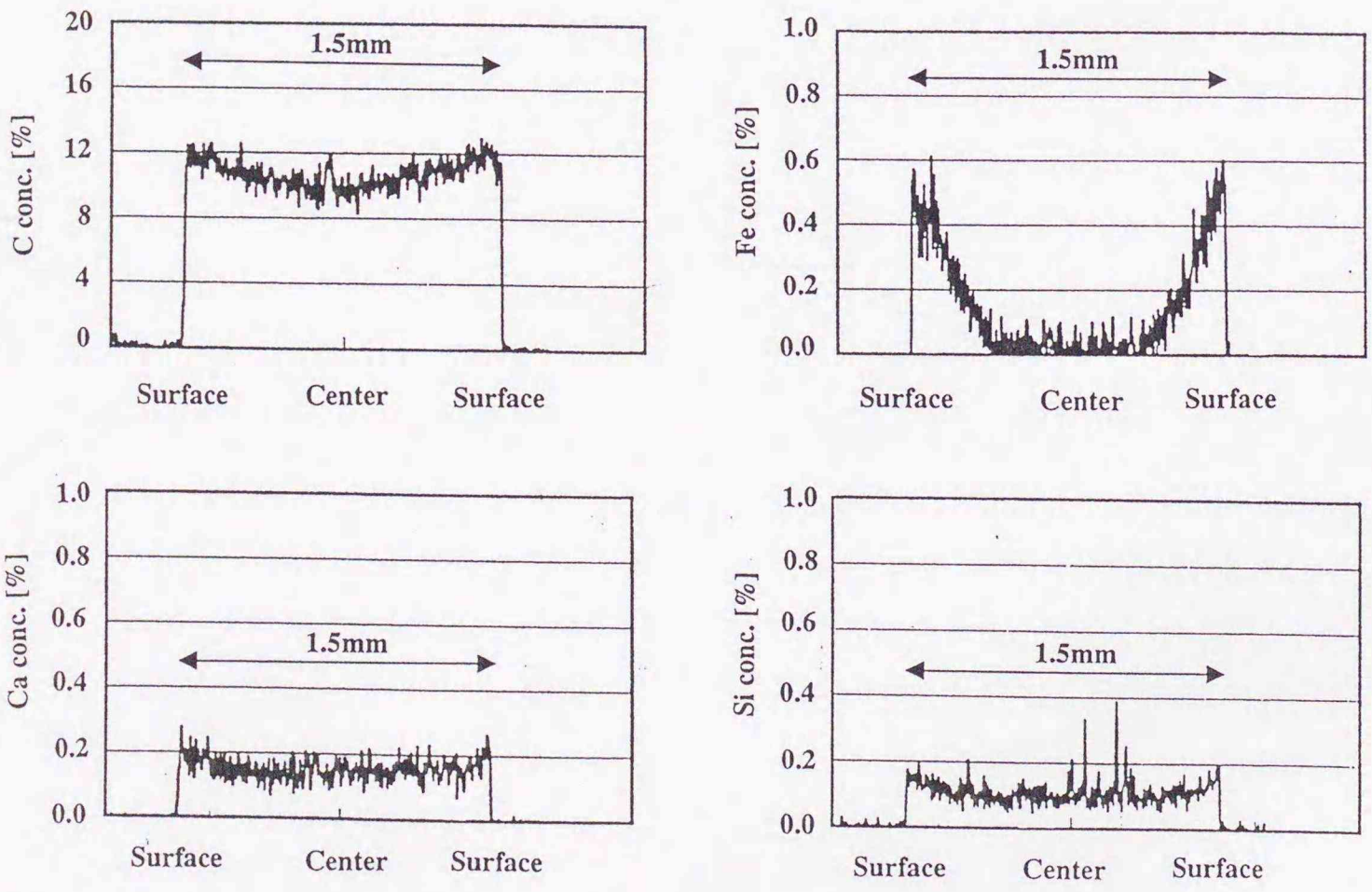


Figure 5-1 Radial distribution patterns of C, Fe, Ca, and Si concentration in the interior of the catalyst grain withdrawn from the 1st bed after Run-Ⅱ, a solvent hydrotreatment for 2,800h at 325℃, measured by an electron prove micro analyzer.

使用済みとなった触媒を分析した場合と同じであった[11]。Si、Ca濃度の分布もほぼ一定であり、触媒の表面および内部で均一に付着することを示している。

一方、Fe 濃度は触媒の表面近くで大きく増加し、C、Ca、Si 濃度とは異なる。このような Fe 濃度の分布は、石油系重質油の使用済み水素化脱硫触媒に付着する V と同じ傾向である[12]。触媒の細孔容積、比表面積が低下したのは、Fe 夾雑物が触媒表面へ集中的に付着することによって、触媒担体の多孔性が損なわれたためと考えられる。

続いて、Fe 濃度の分布を式 3 によって定量評価した[13]。

$$\sigma_{Fe} = \int C_{Fe}(r) \cdot rdr / (C_{Fe}^{Max} \int rdr) \quad \cdots \text{（式 3）}$$

ここで、σ_{Fe} は触媒内部における Fe 濃度の半径方向分布指数である。$C_{Fe}(r)$は任意の半径位置における Fe 濃度を、C_{Fe}^{Max} は半径方向での最大 Fe 濃度を示す。σ_{Fe} の値は 0 から 1 の範囲であり、これが小さいほど触媒表面での Fe 濃度がより高くなっていること意味する。

Run-Ⅱ終了後に第 1 層から抜き出された触媒（Fig. 5-1）の C_{Fe}^{Max} は触媒の表面における 0.6 程度であり、$C_{Fe}(r)$を r の二次式で近似すると、σ_{Fe} が 0.22 である。Run-Ⅰ終了後に第 1 層から抜き出された触媒を同様に計算すると σ_{Fe} が 0.10 で、Run-Ⅱの触媒と比べて明らかに小さい。このような σ_{Fe} 違いは、反応温度を高くすると触媒の内部に付着する Fe 夾雑物が多くなることを示唆している。触媒に付着する Fe 夾雑物の体積は細孔容積と比べて僅かであり、反応温度の上昇による Fe 夾雑物付着量の増加が触媒の細孔容積、比表面積に及ぼす影響は小さかったものと考えられる。

５．３．２　使用済み触媒の性状に及ぼす充填位置の影響

Run-Ⅱ終了後に、第 1、第 3、第 6 層から抜き出した触媒の性状を比較し、難溶解性炭素質と無機夾雑物の付着メカニズムを考察した。Table 5-4 に、各層から抜き出された触媒の性状を示す。表では、第 1、第 3、第 6 層から抜き出した触媒のそれぞれを、上層部触媒（top bed catalyst)、中間層部触媒（middle bed catalyst)、下層部触媒（bottom bed catalyst）と示している。溶剤水素化処理中の各触媒層温度は、第 1 層＜第 3 層＜第 6 層の順であった。

いずれの層から抜き出された触媒も、C 含有量がほぼ同じである。石油系重質油の水素化脱硫では、触媒層の軸方向温度勾配が石炭液化プロセスの溶剤水素化処理と同様の運転で、反応器出口に近い層から抜き出した触媒、すなわち bottom bed catalyst の C 含有量が多くなることが報告されている [1]。また、褐炭液化プロセスでは水素化処理される石炭液化油が重質であるため、反応器入口に近い層から抜き出した触媒、すなわち top bed catalyst で C 含有量が多くなると報告されている [9]。本研究の溶剤、石油系重質油、褐炭液化重質油それぞれの水素化処理で、使用済み触媒の C 含有量に関する反応器内軸方向での分布が異なったのは、反応温度、水素圧、原料性状の違いによるものと考えられる。

Fe 含有量については、top bed catalyst＞middle bed catalyst＞bottom bed catalyst の順である。これより、溶剤中の Fe 夾雑物が反応器内の触媒によって濾過され、使用済み触媒の Fe 含有量に関する軸方向分布が生ずることが示唆される。Ca、Si 含有量については、反応器内軸方向分布が Fe 含有量ほど顕著でない。

Fe 含有量の多い top bed catalyst は、細孔容積、比表面積が小さくなっている。Fe 夾雑物は触媒の表面へ集中的に付着することが EPMA 分析結果（Fig.5-1）から明らかにされており、反応器の入口近くに充填された触媒は、Fe 夾雑物が多く付着して、触媒担体の多孔性が損なわれやすいと考えられる。

Table 5-4 Properties of used catalyst with drawn from 1st, 3rd, and 6th bed after Run-Ⅱ.

	Top bed [a] catalyst	Middle bed [b] catalyst	Bottom bed [c] catalyst
Elemental composition [d] [wt%]			
Nickel, Ni	2.31	2.21	2.26
Molybdenum. Mo	10.52	10.08	10.30
Aluminum, Al	43.0	43.0	43.2
Iron, Fe	0.34	0.22	0.21
Calcium, Ca	0.14	0.10	0.11
Silica, Si	0.09	0.08	0.08
Carbon, C	12.6	11.6	12.0
Sulfur, S	7.4	7.5	7.4
Surface area [e] [m^2/g]	172	181	181
Pore volume [f] [ml/g]	0.32	0.35	0.35
Mean pore diameter [f] [nm]	4.5	4.6	4.4

[a] Withdrawn from 1st Bed.

[b] Withdrawn from 3rd Bed.

[c] Withdrawn from 6th Bed.

[d] Carbon by a CHN analyzer, and other element by a ICP analysis.

[e] By BET.

[f] By mercury porosimetry

５．３．３　触媒劣化要因の検討

溶剤水素化処理における触媒の劣化度を、前述の式１より求め、触媒の性状変化と関連づけて劣化要因を検討した。

Fig.5-2 に、Run-Ⅰ、Run-Ⅱのそれぞれで、水素化処理時間の経過に伴う触媒劣化度の変化を示す。Run-Ⅰ、Run-Ⅱのいずれも、時間の経過に伴って触媒劣化度が徐々に増加している。反応温度が300℃の Run-Ⅰでは、3,200 時間後の触媒劣化度が 20%程度である。反応温度を 325℃に高めた Run-Ⅱでは、触媒劣化度が 2,800 時間後に約 25%となり、反応温度の上昇が触媒劣化を促進することを示している。

石油系重質油の水素化脱硫では、難溶解性炭素質の付着が触媒劣化要因の一つと考えられている [3]。石炭液化プロセスの溶剤水素化処理では、水素化処理時間、反応温度によらず使用済み触媒の C 含有量が同じであり（Table 5-3）、触媒劣化は難溶解性炭素質の付着によるものではないことを示している。

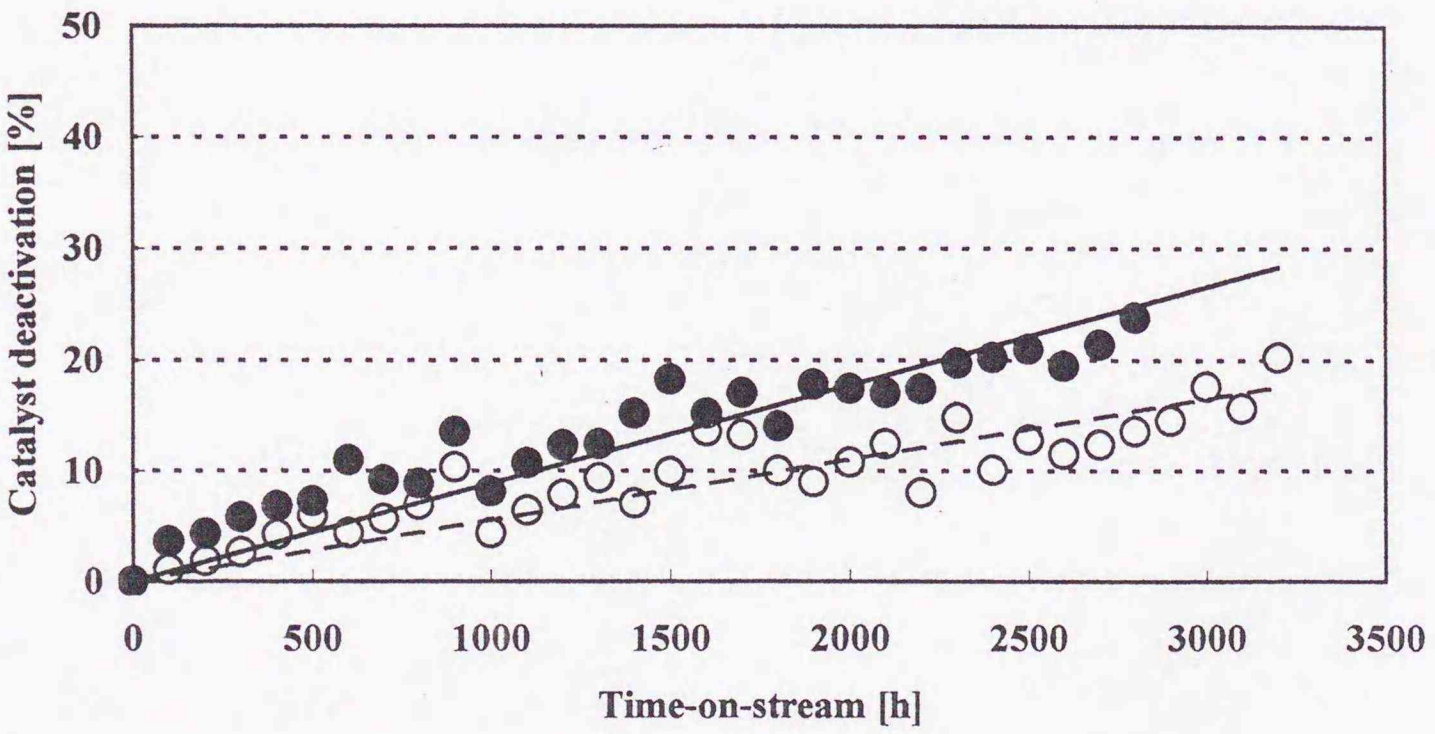


Figure 5-2　Variations of degree of catalyst deactivation with the passage of the time in Run-Ⅰ (○), hydrotreatment at 300℃, and in Run-Ⅱ (●), hydrotreatment at 325℃.

一方、使用済み触媒の Fe 含有量は、時間の経過、反応温度の上昇に伴って増加しており、触媒劣化度の変化と同じ傾向である。時間の経過に伴って使用済み触媒の Fe 含有量が増加すると、細孔容積、比表面積が低下している。これは、溶剤中の Fe 夾雑物は触媒の表面へ集中的に付着するため、触媒担体の多孔性が損なわれ、触媒内部の活性点と反応物（溶剤、水素）の接触が阻害されている可能性がある。細孔容積の低下度を接触効率の低下度と評価すれば、Run-Ⅰにて 3,200 時間後の細孔容積の低下度が約 13%であり、触媒劣化度に近い値である。これらのことから、石炭液化プロセスの溶剤水素化処理では触媒劣化をもたらす主要な原因は、Fe 夾雑物の付着であるといえる。

反応温度を上昇させた場合には、使用済み触媒の Fe 含有量が増加しても細孔容積、比表面積は変化しないので、活性点と反応物の接触が阻害されること以外にも触媒劣化もたらす原因があると考えられる。褐炭液化重質油の水素化処理の研究では、触媒に付着した無機夾雑物が活性点を化学的に被毒する可能性を指摘している[14),15)]。溶剤水素化処理において、触媒に付着した Fe 夾雑物が活性点を化学的に被毒しているとすれば、反応温度の上昇に伴う触媒劣化の促進を説明することができる。

溶剤中の Fe 夾雑物は、反応器内で触媒による濾過作用を受けており、触媒とよく似た物理性状の多孔質粒子を充填した塔を反応器の前段に設ければ、Fe 夾雑物が除去され、触媒劣化を防止できる可能性がある。

5．4　結論

150t/日石炭液化パイロットプラントの運転で使用済みとなった溶剤水素化処理触媒を分析し、水素化処理時間の経過に伴う触媒性状の変化、および触媒性状の変化に及ぼす反応温度の影響を調べ、触媒劣化要因について検討した。本章で得られた知見を以下に示す。

1) 溶剤中の Fe 夾雑物は水素化処理時間の経過、および反応温度の上昇に伴って触媒に多く付着し、触媒の劣化をもたらす。
2) 使用済み触媒の炭素含有量は水素化処理時間、反応温度によらずほぼ同じであり、難溶解性炭素質の付着は触媒劣化に影響しない。
3) 触媒に付着した Fe 夾雑物は、活性点と反応物の接触を阻害するだけでなく、活性点を化学的に被毒することが示唆される。
4) 多孔質粒子を充填した塔を溶剤水素化処理反応器の前段に設置すれば、溶剤中の Fe 夾雑物が濾過作用により除去され、触媒劣化を防止できる可能性がある。

第 5 章の参考文献

1) Thakur, D.S., and Thomas, M.G., *Appl. Catal.*, 15, 197（1985）
2) 葭村 雄二, 栗田 穣, 佐藤 利夫, 島田 広道, 小林 慶規, 西嶋 昭生, 燃協誌, 64, 4, 68（1985）
3) 出井一夫, 山本 靖夫, 山崎 初太郎, 化学工学論文集, 21, 6, 972（1995）
4) Baltus, R.E., *Fuel Sci. and Tec. Int'l.*, 11,5 and 6, 751（1998）
5) 森村 恭郎, 中田 真一, 横田 善一, 白戸 義美, 中村 宗和, 御手洗 征明, 井上 好昌, 石油学会誌, 38, 4, 229（1995）
6) Satterfield,C.N., *AIChE J.*, 21, 2, 290（1975）
7) 出井一夫, 山本 靖夫, 竹原 貞夫, 化学工学論文集, 24, 4, 653（1998）
8) 兼子 隆雄, 大島 馨, 蔭山 陽一, 第 28 回石炭科学会議発表論文集, p81（1991）
9) 兼子 隆雄, 聖山 光政, 蔭山 陽一, 第 27 回石炭科学会議発表論文集, p107（1990）
10) 荒牧 寿弘, 小野崎 正樹, 高木 勉, 鎌田 三司, 上田 成, 持田 勲, 日エネ誌, 78, 11, 929（1999）

11) 森村 恭郎, 中田 真一, 横田 善一, 白戸 義美, 中村 宗和, 御手洗 征明, 井上 好昌, 石油学会誌, 38, 4, 237 (1995)

12) Agrawal, R., and Wei, J., *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, 23, 515 (1984)

13) Tamn, P. W., Harnsberger, H. F., and Bridge, A. G., *AIChE 72nd Annual Meeting*, E13, San Fransisco (1979)

14) 島田 広道, 佐藤 利夫, 葭村 雄二, 久保田 正明, 西嶋 昭生, 石油学会誌, 30, 4, 258 (1987)

15) 兼子 隆雄, 山内 康之, 蔭山 陽一, 木村 孝夫, 川合 智, 第26回石炭化学会議発表論文集, p137 (1989)

第6章　溶剤中の無極性成分の組成

6．1　緒言

本研究対象の NEDOL プロセスは、原料石炭に亜瀝青炭から瀝青炭の範囲を適用するものである。また、単位時間あたりの石炭処理量を多くして生産性の向上をもたらす石炭スラリーの高濃度化運転を商業規模のプラントで想定している。第4章では、石炭スラリーを高濃度化した場合、および原料石炭をタニトハルム炭（亜瀝青炭）からアダロ炭（低石炭化度の亜瀝青炭）、池島炭（低石炭化度の瀝青炭）に変えると、溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応速度が低下することを示した。石炭スラリーの高濃度化、および原料石炭の相違が溶剤性状に及ぼす影響を明らかにすることは、溶剤水素化処理条件の策定指針を得るために重要である。

石炭液化油には様々な種類の化合物が含まれており、これらの化合物はアミン系カラムの高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により、芳香環骨格別に分別できる[1),2)]。溶剤に相当する留分の石炭液化油について、GC-MS 分析の前処理に HPLC による分別を行い、含有する化合物の組成を明らかにしている[2),3)]。しかし、分析対象の石炭液化油は回分式反応器により得たものであるため、既往の研究結果を用いて、連続式の石炭液化プロセス本来の溶剤組成を評価することは困難である。

150t/日石炭液化パイロットプラントでは、延べ 6,000 時間の溶剤循環運転が継続され、プロセス本来の溶剤組成を示していると考えられる。パイロットプラントで用いた溶剤の組成を明らかにすることは、商業規模プラントの設計に資する基礎データを得るために必要である。

本章では、パイロットプラントにおけるタニトハルム炭の運転で用いた溶剤をアミン系カラムの HPLC で分別し、分別された成分を GC-MS で分析することにより、無極性成分の化合物組成を調べた。また、タニトハルム炭の石炭スラリー高濃度化運転、および原

料石炭がアダロ炭、池島炭の運転で用いた溶剤を同様に分析し、石炭スラリーの高濃度化、および原料石炭種の相違が溶剤性状に及ぼす影響を調べた。

６．２　　実験

６．２．１　　原料石炭と溶剤

パイロットプラントの原料石炭であるタニトハルム炭、アダロ炭、池島炭の性状を、Table 6-1 に示す。これらの C, H, N の含有量は 74.2～81.8wt%、5.2～6.1wt%、0.9～1.8wt%である。

本章では、第 4 章、第 5 章で用いた溶剤、すなわち、タニトハルム炭の石炭濃度 40wt%スラリー（TA40)、タニトハルム炭の石炭濃度 50wt%スラリー（TA50)、アダロ炭の石炭濃度 45wt%スラリー（AD45)、および池島炭の石炭濃度 40wt スラリー（IK40）を用いた運転による溶剤留分（水素化前溶剤）を分析した。運転条件および溶剤性状の分析値は Table 4-1 に示した。

６．２．２　　化合物クラスの分別

Fig.6-1 に、分析スキームを示す。最初に、溶剤中の無極性成分を得るため、活性アルミナを充填したガラス管中で、約 2g の溶剤試料を 400ml のベンゼンによって展開した。ベンゼンと共に溶出する無極性成分を得た後は、150ml のベンゼンーメタノール混合溶媒（体積比１：１）によって極性成分を溶出させた。活性アルミナは 400℃で 3 時間焼成したものを用いた。各成分の収率は、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した後の収量から求めた。なお、この一連の操作では試料の 5wt%程度を損失し、各成分の収量で損失分を按分した。

得られた無極性成分は、μ－Bondaspere NH_2 カラム（直径 1.9mm、長さ 150mm、Waters(株)社製）の HPLC（Waters(株)社 3,000 型）を用いて分別した。溶媒にはｎ－ヘキサンを用い、5.0ml/min の流量で 20mg 程度の試料を展開した。検出器には示差屈折計

Table 6-1 Properties of raw coals in the pilot plant

Class of raw coal	Tanito-harum [a]	Adaro [b]	Ikeshima [c]
Ash [wt%-dry]	5.5	1.6	9.1
Volatile matter [wt%-dry]	47.2	50.2	42.5
Elemental composition [wt%-daf]			
C	75.9	74.2	81.8
H	5.8	5.2	6.1
N	1.8	0.9	1.4
S	0.2	0.0	1.4
O	16.3	19.7	9.3

[a] Indonesian sub-bituminous.

[b] Indonesian low-rank sub-bituminous.

[c] Domestic low-rank bituminous.

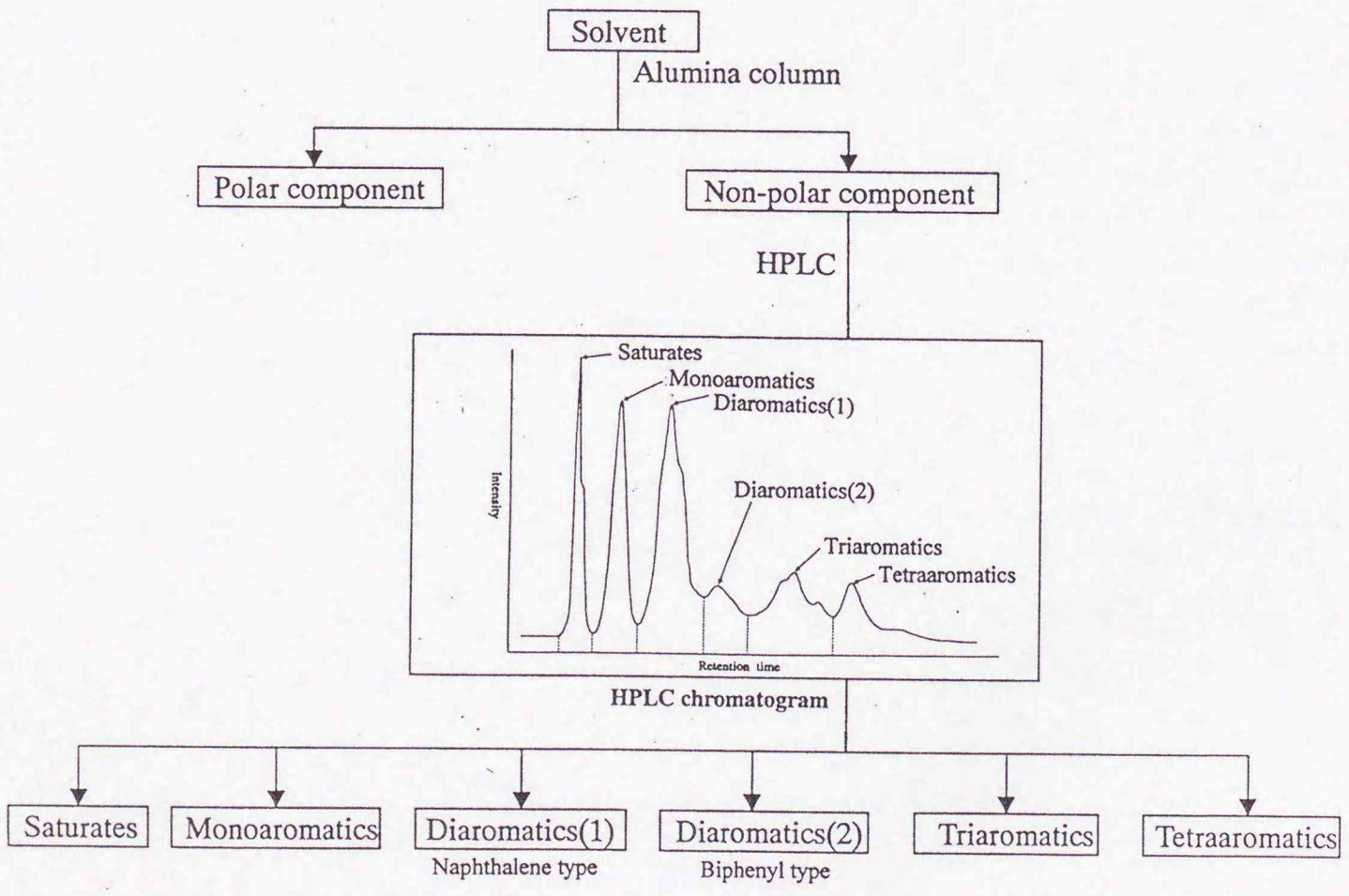


Figure 6-1 Analytical scheme of solvent recycled in the pilot plant.

（Waters(株)社製 410 型）を用いた。クロマトグラフを基に 6 つの成分、飽和分、単環芳香族分、ナフタレン型 2 環芳香族分、ビフェニル型 2 環芳香族分、3 環芳香族分、4 環芳香族分に分別した[5),6)]。各成分の収率は、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した後の収量から求めた。この一連の操作では試料の約 10wt%を損失し、各成分の収量で損失分を按分した。HPLC で分別された成分は、以後「化合物クラス」と示す。

6．2．3　化合物組成の分析

HPLC 分別で得られたそれぞれの化合物クラスについては、内径 0.2mm、長さ 50m のキャピラリーカラム（Hewlett-Packard(株)社製 Ultra-1）の GC-MS（Hewlett-Packard(株)社製 5890A GC＋6970 MS）で分析し、化合物組成を調べた。GC-MS 分析ではカラム温度を 120℃で 10min 保持した後、3℃/min で 300℃まで昇温した。化合物の同定には既往の文献を参考にした[6)]。

また、GC-MS と同じ分析条件で、各成分を GC（FID 検出器）で分析し、クロマトグラムのピークの 100 個程度の面積比から化合物組成を定量した。

さらに、活性アルミナクロマトグラフィーにより分別した無極性成分と極性成分については、元素組成と ^{1}H-NMR スペクトルを測定し、それぞれの芳香族性炭素分率（fa）を求めた。

6．3　結果および考察

6．3．1　原料溶剤の化合物クラス組成

Table 6-2 に、無極性成分と極性成分の含有量と fa を示す。無極性成分、極性成分の含有量は、71.2～82.6wt%、17.4～28.8wt%である。溶剤種で比較すると、TA40、TA50 は AD45、IK40 よりも極性成分が多く、原料石炭種の影響を受けることがわかる。

fa については、無極性成分で 0.50～0.55、極性成分で 0.58～0.61 であり、極性成分の方が芳香族性が高い。溶剤種で比較すると、無

極性成分の fa は TA50 が大きく、AD45 で小さくなり、溶剤の fa と同じ序列であった。極性成分の fa は、溶剤 fa の序列とは一致していない。

Table 6-3 に、無極性成分の化合物クラス組成を示す。いずれの溶剤も、飽和分、単環芳香族分、ナフタレン型 2 環芳香族分が無極性成分の 70%以上を占めている。溶剤種で比較すると、TA40、TA50 と比べて AD45 は無極性成分中に飽和分が少なく、3、4 環芳香族分が多くなり、AD45 の fa が大きいことに対応している。

Table 6-2 Yield and fa of the non-polar and polar fractions[a].

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
Non-polar fraction				
Yield [wt%]	71.2	74.8	80.2	82.6
Aromaticity, fa[b] [-]	0.52	0.50	0.55	—
Polar fraction				
Yield [wt%]	28.8	25.2	19.8	17.4
Aromaticity, fa[b] [-]	0.59	0.61	0.58	—

[a] The non-polar fraction and polar fraction were eluted with benzene and mixture of benzene and methanol using alumina column.
[b] By Brown-Ladner method.

Table 6-3 Yield of the compound classes in the non-polar fraction[a].

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
Yield [wt% on the non-polar fraction]				
Saturates, SAT	23.0	24.7	18.6	19.1
Monoaromarics, MA	19.4	20.3	19.8	23.1
Naphthalene-type diaromatics, DA1	28.4	25.4	26.1	28.6
Biphenyl-type diaromatics, DA2	7.6	7.4	9.4	6.9
Triaromatics, TRIA	11.5	11.1	13.0	11.0
Tetraaromatics, TETA	10.1	11.1	13.1	11.3

[a] By HPLC separation.

６．３．２　化合物クラスの化合物組成

(1) 飽和分（SAT）

Fig.6-2 に、TA40-SAT の GC-MS 分析によって得られたトータルイオンクロマトグラム（TIC）を示す。この化合物クラスの多くは、直鎖パラフィン類（C_{12}～C_{32}）であり、分岐パラフィン類は少ない。これらは、石炭を構成する芳香族単位体のパラフィン側鎖に由来するものである。

ナフテン環については、長鎖のアルキル基を有するシクロヘキサン類、ビシクロヘキシル類が僅かに存在している。また、分子量が 208 の化合物は、石炭根源植物の樹脂分に由来する 2 環ナフテン類と考えられる。フェナントレンやアントラセン、ピレンのパーヒドロ体は、GC-MS のシングルイオンクロマトグラム（SIC）で痕跡量が確認された。これは、溶剤の循環使用回数が多くなっても、水素供与性能の低いパーヒドロ体が生成するほど過度に溶剤が水素化されていないことを示唆している。

Table 6-4 に SA の組成を示す。直鎖パラフィン類は SA の 77.1～88.5wt%を占めている。溶剤量基準に換算すると TA40、TA50、AD45、IK40 のそれぞれは、直鎖パラフィン類を 14.3、16.4、11.5、13.0wt%含んでいる。タニトハルム炭を用いた場合に直鎖パラフィンの含有量が多く、石炭種が溶剤の直鎖パラフィン類の含有量に影響を及ぼすことを示している。

(2) 単環芳香族分（MA）

Fig.6-3 に、TA40-MA の GC-MS 分析によって得られた SIC と TIC を示す。この化合物クラスを構成しているのは、分子量が 132+14n のテトラリン類、インダン類（モノナフテノベンゼン類）と、158+14n のテトラヒドロアセナフテン類、ヘキサヒドロフェナレン類、オクタヒドロアントラセン類（ジナフテノベンゼン類）である。アルキルベンゼン類、およびピレンやフルオランテンの 10 水素化物（トリナフテノベンゼン類）は検出されなかった。

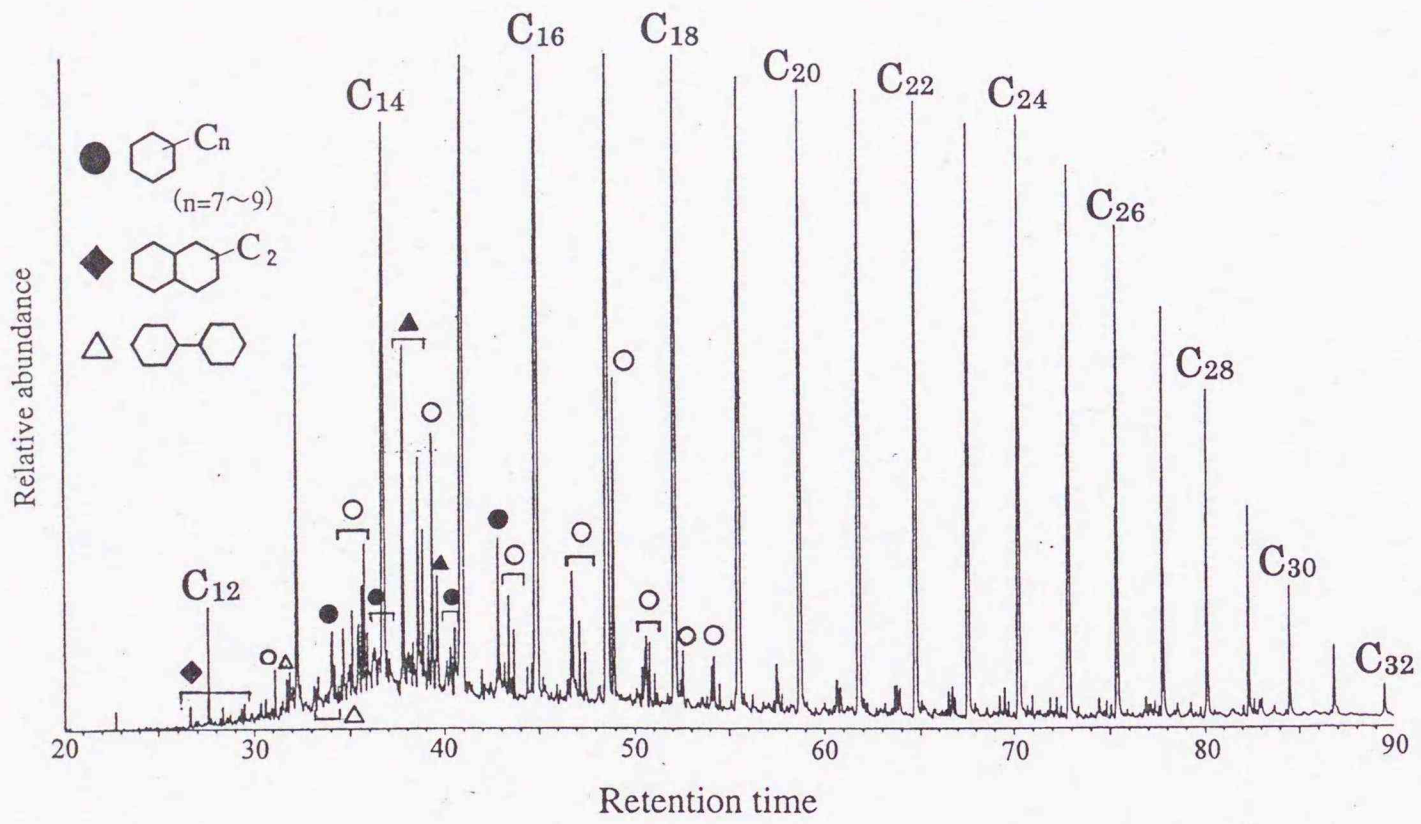


Figure 6-2 Total ion chromatogram of TA40-SAT. C_{12}~C_{32}, straight-chain paraffins; ○, branched paraffins; △, bicyclohexyls; ●, alkyl-cyclohexanes; ▲, naphthenes of Mw 208.

Table 6-4 Compositions in the compound type of the every SA.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on SA]				
Straight-chain paraffins	86.9	88.5	77.1	82.4
Branched paraffins	6.6	6.3	7.6	6.8
Cyclic paraffins	4.0	3.2	7.5	3.4
Unidentified	2.5	2.0	7.8	7.4

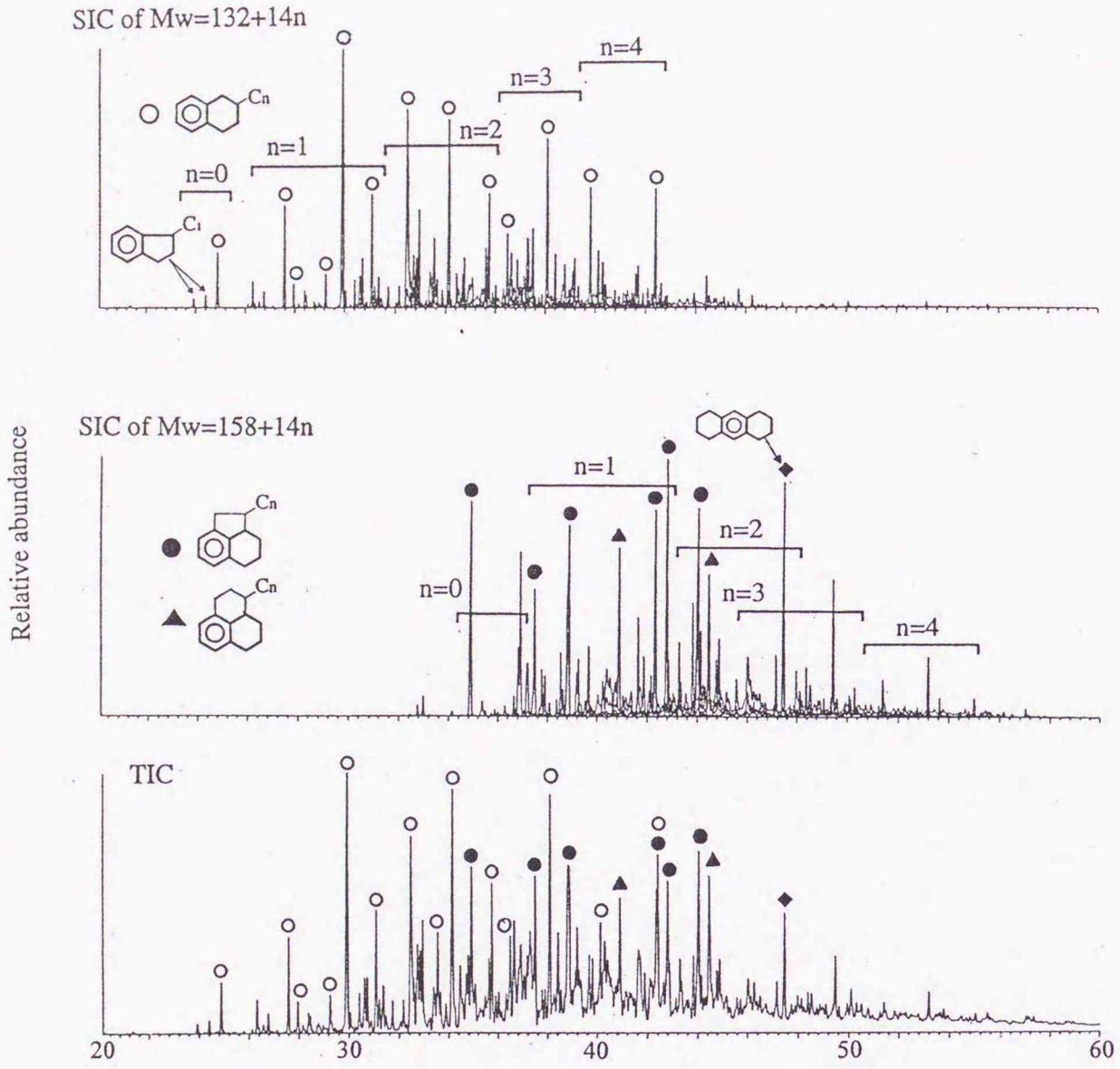


Figure 6-3 Total ion chromatogram and single ion chromatograms of TA40-MA. ○, tetralines; ●, tetrahydroacenaphthenes; ▲, hexahydrophenalenes; ◆, octahydroanthracene.

Table 6-5 Compositions in the compound type of the every MA.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on MA]				
Mononaphthenobenzenes	65.0	53.4	63.2	66.4
(Mw=132, n=0)	(1.0)	(0.3)	(0.5)	(0.5)
(Mw=146, n=1)	(14.5)	(9.2)	(14.0)	(20.1)
(Mw=160, n=2)	(19.0)	(12.4)	(19.8)	(21.6)
(Mw=174, n=3)	(20.1)	(18.2)	(17.9)	(19.0)
(Mw=188, n=4)	(10.4)	(13.3)	(10.9)	(5.2)
Dinaphthenobenzenes	35.0	46.6	36.9	33.6
(Mw=158, n=0)	(3.5)	(3.4)	(3.2)	(3.7)
(Mw=172, n=1)	(14.2)	(18.5)	(15.3)	(14.4)
(Mw=186, n=2)	(14.4)	(18.3)	(13.9)	(13.7)
(Mw=200, n=3)	(2.4)	(5.1)	(3.1)	(1.3)
(Mw=214, n=4)	(0.5)	(1.1)	(1.4)	(0.5)

Table 6-5 に MA の組成を示す。TA50-MA は TA40 と比べて、ジナフテノベンゼン類を多く含んでおり、ナフテン環に富む組成であることを示している。

(3) ナフタレン型 2 環芳香族（DA1）

Fig.6-4 に、TA40-DA1 の SIC と TIC を示す。この化合物クラスは主に、分子量が 128+14n のナフタレン類と、154+14n のアセナフテン類、ジヒドロフェナレン類、ベンズインダン類、テトラヒドロフェナントレン類、テトラヒドロアントラセン類（モノナフテノナフタレン類）で構成されている。また、ヘキサヒドロピレンが検出され、分子量が 194+14n のジナフテノナフタレン類も少量存在することを示す。

Table 6-6 に、DA1 の組成を示す。いずれの溶剤もナフタレン類とモノナフテノナフタレン類が DA1 の 95wt%以上を占めている。溶剤種で比べると、TA50-DA1 は TA40 よりもモノナフテノナフタレン類を多く含む。これは、TA50-DA1 が TA40 よりもナフテン環に富む組成であることを示唆しており、MA の傾向と同じであった。

(4) ビフェニル型 2 環芳香族分（DA2）

Fig.6-5 に、TA40-DA2 の SIC と TIC を示す。分子量が 154+14n のピークについて、ビフェニル類は少なく、大部分はジベンゾフラン類である。この成分は、以後、ジベンゾフラン類と記す。166+14n のピークはフルオレン類、ジヒドロフェナントレン類、ジヒドロアントラセン類（フルオレン類）である。また、テトラヒドロフルオランテン、テトラヒドロピレンも検出され、分子量が 206+14n のモノナフテノフルオレン類が存在することを示す。

Table 6-7 に DA2 の組成を示す。DA2 にはジベンゾフラン類が 11.9～16.4wt%、フルオレン類が 69.6～71.8wt%含まれており、溶剤種による顕著な相違は認められない。

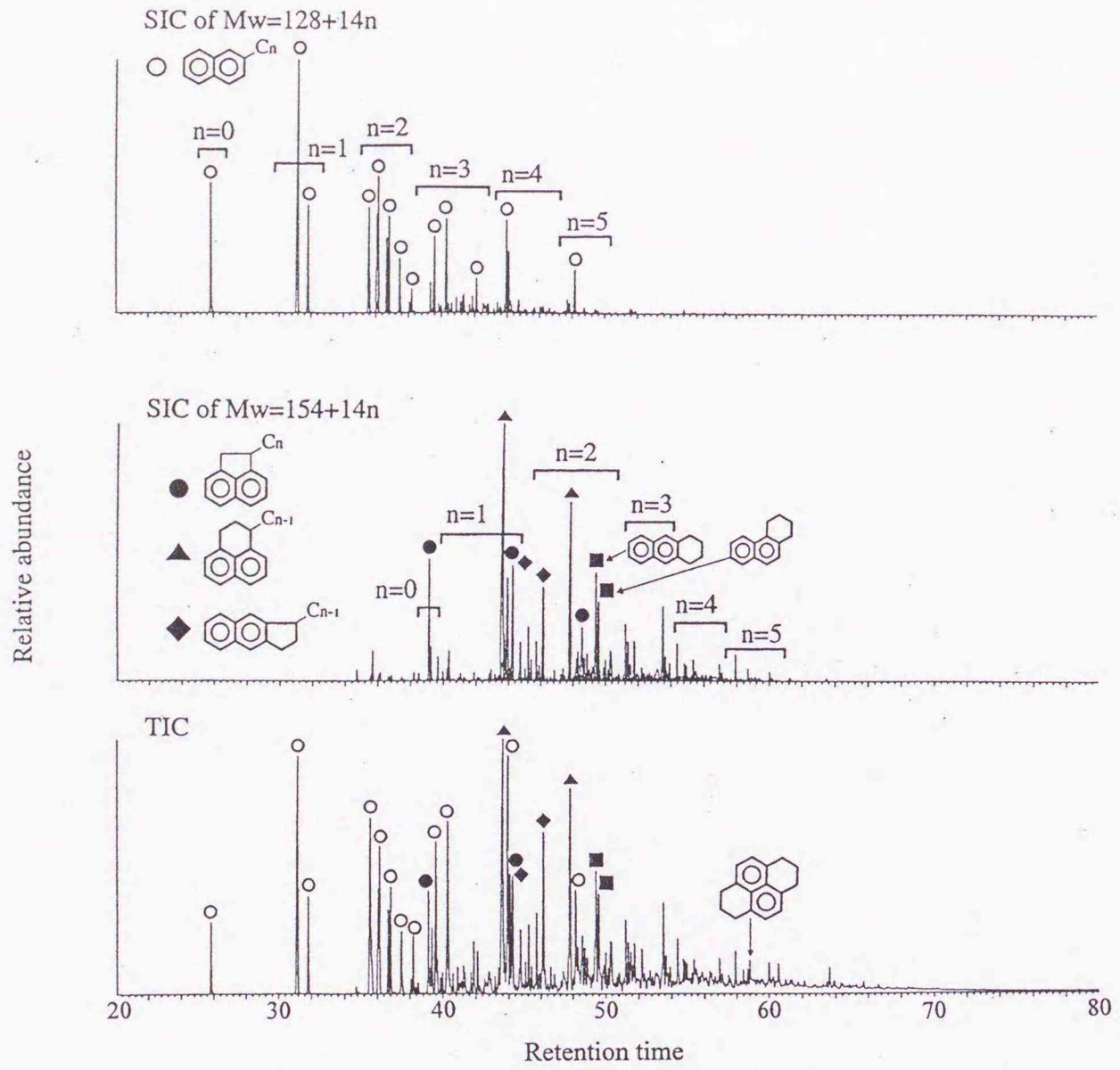


Figure 6-4 Total ion chromatogram and single ion chromatograms of TA40-DA1. ○, naphthalenes; ●, acenaphthenes; ▲, dihydrophenalenes; ◆, benzindanes; ■, tetrahydro-anthracene and phenanthrene.

Table 6-6 Compositions in the compound type of the every DA1.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on DA1]				
Naphthalenes	49.3	36.7	46.5	48.3
(Mw=128, n=0)	(1.7)	(0.7)	(1.2)	(1.3)
(Mw=142, n=1)	(11.6)	(7.5)	(11.4)	(12.9)
(Mw=156, n=2)	(16.0)	(10.9)	(15.3)	(14.6)
(Mw=170, n=3)	(11.4)	(9.1)	(10.4)	(11.1)
(Mw=184, n=4)	(6.3)	(5.9)	(5.8)	(6.1)
(Mw=198, n=5)	(2.3)	(2.6)	(2.4)	(2.3)
Mononaphthenonaphthalenes	47.0	58.3	49.2	48.2
(Mw=154, n=0)	(2.0)	(1.8)	(3.2)	(3.7)
(Mw=168, n=1)	(17.6)	(19.2)	(16.4)	(16.4)
(Mw=182, n=2)	(20.1)	(24.2)	(21.8)	(20.3)
(Mw=196, n=3)	(4.3)	(8.6)	(5.1)	(5.4)
(Mw=210, n=4)	(2.2)	(3.3)	(2.7)	(2.8)
(Mw=224, n=5)	(0.8)	(1.2)	(0.8)	(0.9)
Dinaphthenobenzenes [a]	3.7	5.0	4.3	3.5

[a] Compounds of Mw=194+14n.

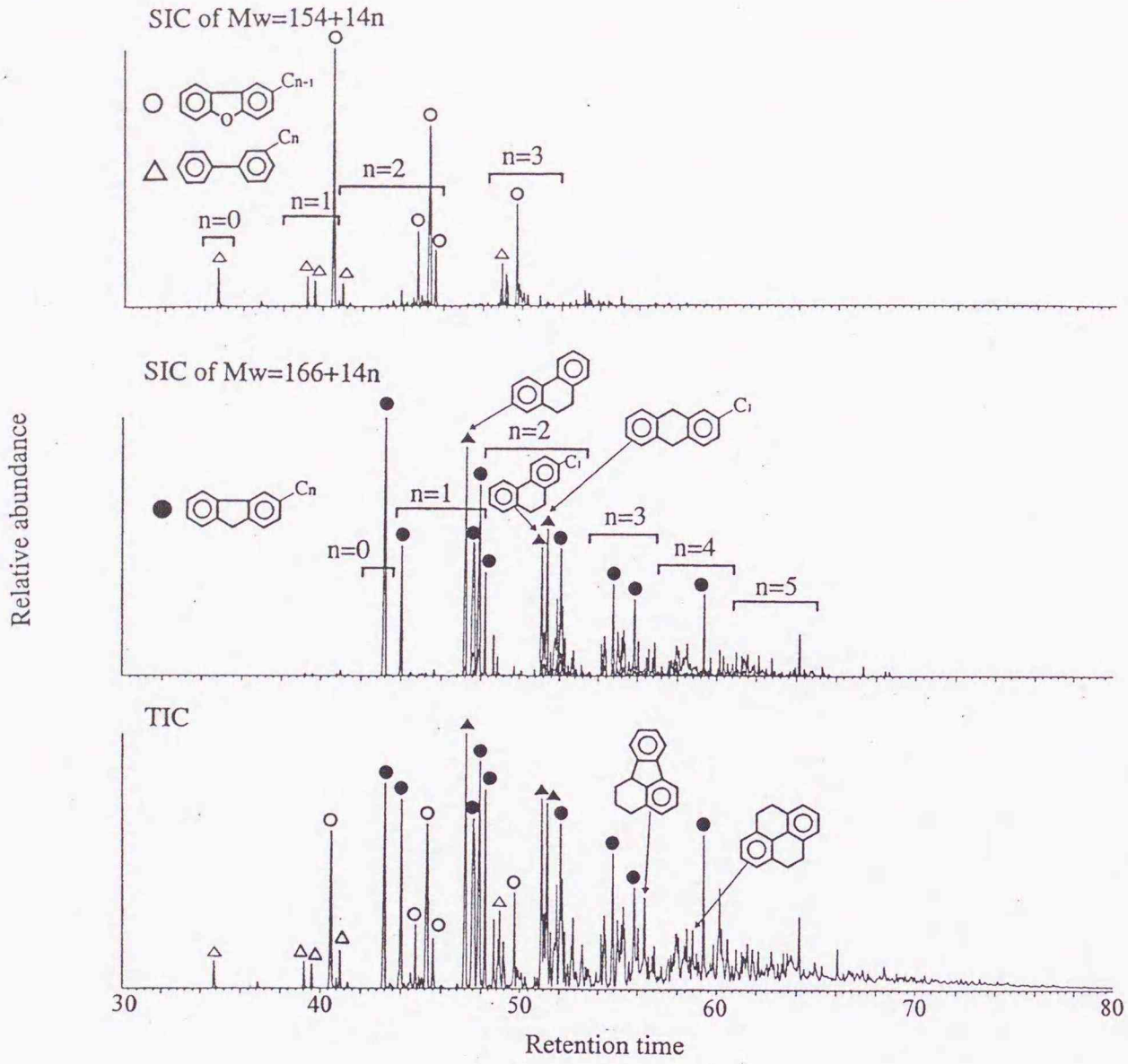


Figure 6-5 Total ion chromatogram and single ion chromatograms of TA40-DA2. ○, dibenzofurans; △, biphenyls; ●, fluorenes; ▲, dihydro-anthracenes and phenanthrenes..

Table 6-7 Compositions in the compound type of the every DA2.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on DA2]				
Dibenzofurans	16.4	11.9	14.8	16.6
(Mw=154, n=0)	(0.5)	(0.2)	(0.4)	(0.7)
(Mw=168, n=1)	(4.4)	(3.2)	(3.5)	(4.5)
(Mw=182, n=2)	(6.3)	(5.7)	(6.2)	(6.7)
(Mw=196, n=3)	(5.2)	(2.8)	(4.7)	(4.7)
Fluorenes	71.8	69.6	71.2	70.8
(Mw=166, n=0)	(5.7)	(4.9)	(5.5)	(3.7)
(Mw=180, n=1)	(20.3)	(18.9)	(19.8)	(19.1)
(Mw=194, n=2)	(21.1)	(21.1)	(21.3)	(21.2)
(Mw=208, n=3)	(15.8)	(14.9)	(15.6)	(15.4)
(Mw=222, n=4)	(7.5)	(7.8)	(7.0)	(7.1)
(Mw=236, n=5)	(1.4)	(2.0)	(2.0)	(1.9)
Mononaphthenofluorenes [a]	11.8	18.5	14.0	12.6

[a] Compounds of Mw=206+14n

(5) 3 環芳香族分（TRIA）

Fig.6-6 に、TA40-TRIA の SIC と TIC を示す。分子量が 178+14n のピークについて、アントラセン類は少なく、フェナントレン類が多い。この成分は、以後、フェナントレン類と記す。204+14n のピークは、ジヒドロピレン類、ベンゾアセナフテン類、ジヒドロベンゾフェナレン類、ジヒドロシクロペンタフェナントレン類（モノナフテノフェナントレン類）である。また、分子量が 216+14n のベンゾフルオレン類も検出された。

Table 6-8 に TRIA の組成を示す。いずれの溶剤も、フェナントレン類とモノナフテノフェナントレン類が TRIA の 95wt%以上を占めている。溶剤種で比較すると、TA50-TRIA は TA40 よりもモノナフテノフェナントレン類を多く含み、ナフテン環に富む組成であることを示している。

(6) 4 環芳香族分（TETA）

Fig.6-7 に TA40-TETA の SIC と TIC を示す。分子量が 202+14n のピークは主にピレン類であり、フルオランテン類、フェニルナフタレン類、ベンゾフルオレン類のピークは少ない。この成分は、以後、ピレン類と記す。228+14n の成分はベンゾアントラセン類とした。また、分子量が 218+14n のベンゾナフトフラン類も検出された。

Table 6-9 に、TETA の組成を示す。いずれの溶剤もピレン類とベンゾアントラセン類が TETA の 95wt%以上を占めている。溶剤種による化合物組成の顕著な違いは認められない。

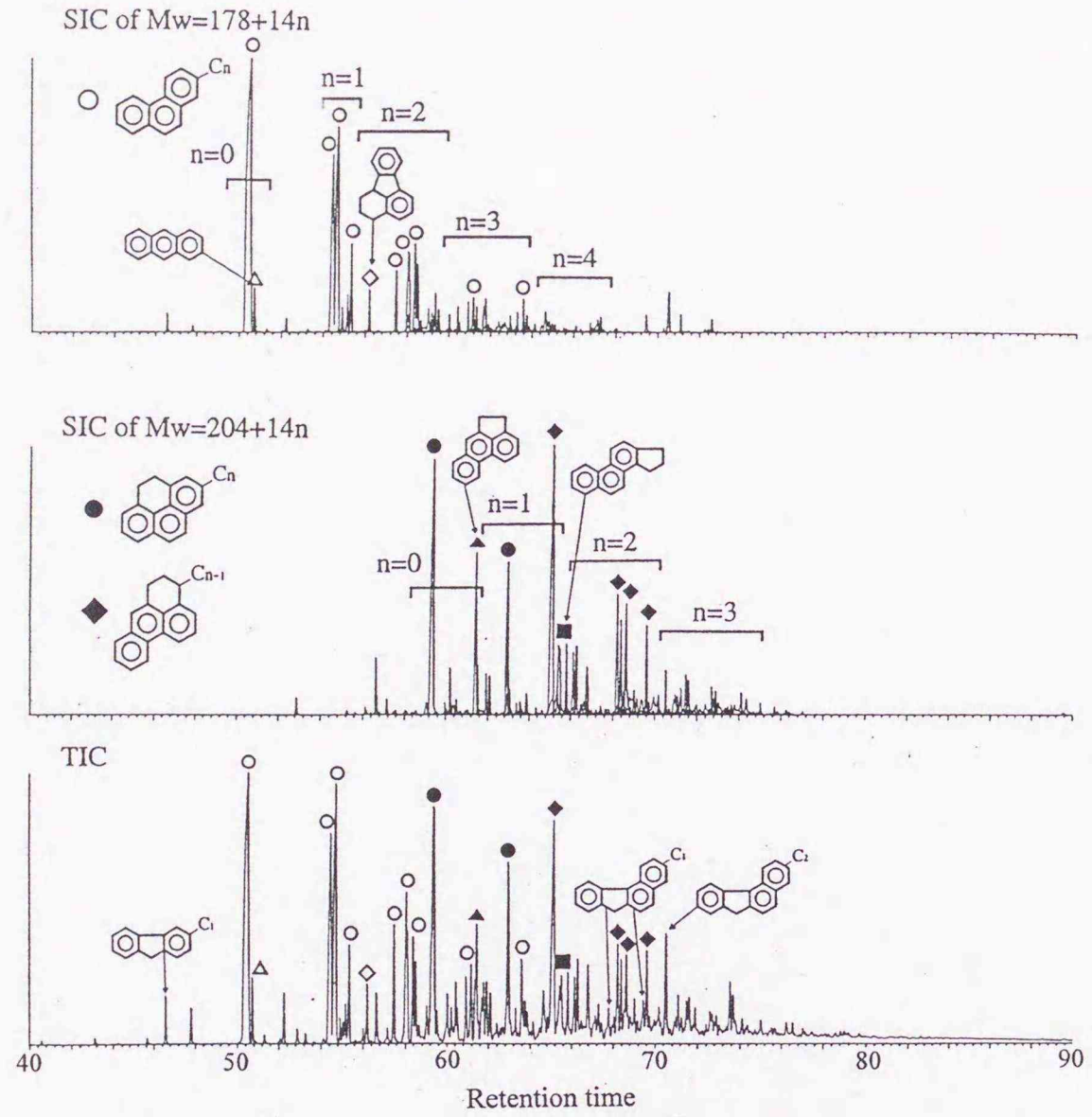


Figure 6-6 Total ion chromatogram and single ion chromatograms of TA40-TRIA. ○, phenanthrenes; △, anthracenes; ◇, tetrahydrofluoranthene; ●, dihydropyrenes; ▲, benzacenaphthene; ◆, dihydrobenzophenalenes; ■, dihydrocyclopentaphenanthrene.

Table 6-8 Compositions in the compound type of the every TRIA.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on TRIA]				
Phenanthrenes	57.6	48.5	52.8	55.6
(Mw=178, n=0)	(19.3)	(13.5)	(15.8)	(15.0)
(Mw=182, n=1)	(18.2)	(15.0)	(15.0)	(17.2)
(Mw=196, n=2)	(11.4)	(9.6)	(10.4)	(10.8)
(Mw=210, n=3)	(6.7)	(6.7)	(7.1)	(7.9)
(Mw=224, n=4)	(2.0)	(3.7)	(4.5)	(2.4)
Mononaphthenophenanthrenes	38.6	46.2	43.4	39.3
(Mw=204, n=0)	(10.1)	(10.6)	(10.4)	(10.7)
(Mw=218, n=1)	(15.1)	(14.8)	(17.4)	(14.2)
(Mw=232, n=2)	(10.8)	(17.5)	(12.7)	(10.1)
(Mw=246, n=3)	(2.6)	(3.3)	(2.9)	(4.3)
Benzofluorenes [a]	3.8	5.3	3.8	5.1

[a] Compounds of Mw=216+14n.

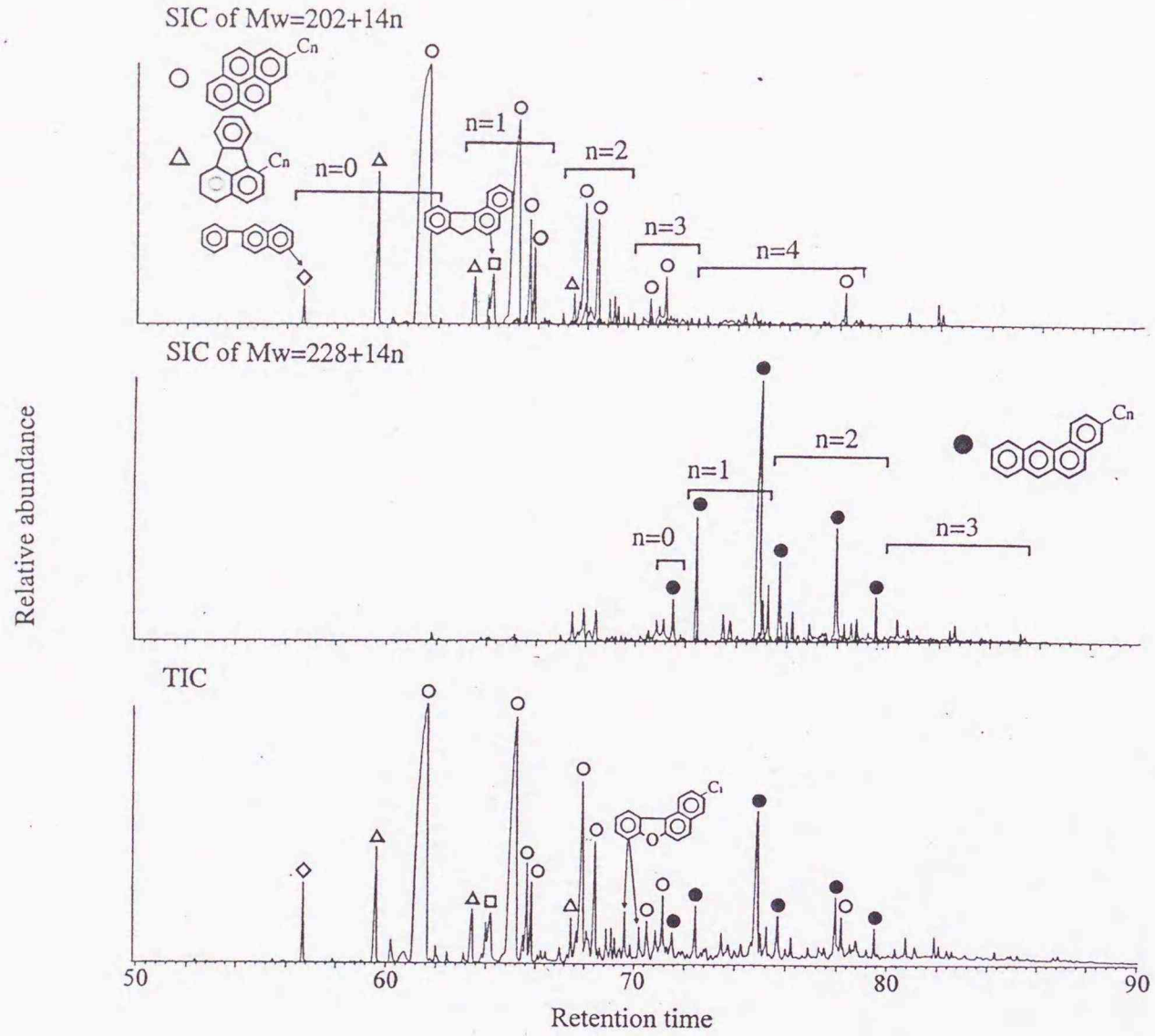


Figure 6-7 Total ion chromatogram and single ion chromatograms of TA40-TETA. ○, pyrenes; △, fluoranthenes; ◇, phenylnaphthalene; □, benzofluorene; ●, benzanthracenes.

Table 6-9 Compositions in the compound type of the every TETA.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on TETA]				
Pyrenes	85.1	86.5	83.5	88.1
(Mw=202, n=0)	(42.0)	(44.4)	(37.6)	(45.1)
(Mw=216, n=1)	(25.1)	(27.2)	(26.7)	(27.6)
(Mw=230, n=2)	(12.2)	(9.9)	(12.8)	(10.3)
(Mw=244, n=3)	(4.0)	(3.1)	(4.4)	(3.9)
(Mw=258, n=4)	(1.8)	(1.9)	(2.0)	(1.2)
Benzoanthracenes	10.9	12.1	12.3	8.8
(Mw=154, n=0)	(0.7)	(0.0)	(0.8)	(0.6)
(Mw=168, n=1)	(6.8)	(7.3)	(6.6)	(5.1)
(Mw=182, n=2)	(2.5)	(3.9)	(3.8)	(2.5)
(Mw=196, n=3)	(0.9)	(0.9)	(1.1)	(0.6)
Benzonaphthofurans [a]	4.0	1.4	4.2	3.1

[a] Compounds of Mw=218+14n.

６．３．３　　無極性成分の組成の全体像

無極性成分中の芳香族分について、Fig.6-8 に環数別組成を示す。TA50 の芳香族分は TA40 と比べて 2 つの環が縮合した構造の化合物（ナフタレン類、モノナフテノベンゼン類）が少なく、フェナントレン類、モノナフテノナフタレン類のような 3 環化合物、ピレン類、モノナフテノフェナントレン類のような 4 環化合物が多い。石炭スラリーを高濃度化した運転（TA50）では、溶剤に用いる中質油留分を必然的に少なくせざるを得ないため、溶剤中の芳香族分に縮合環構造が大きい高沸点化合物の占める割合が多くなったものと考えられる。

また、TA50 の 2 環、3 環化合物は、TA40 と比べて部分水素化芳香族化合物を多く含んでいる。石炭スラリーの高濃度化運転では、溶剤水素化処理の反応温度を高めて水素化反応の程度を高くしている。水素化反応の程度が高いと、液化後の溶剤留分に含まれる芳香族分がナフテン環に富む組成になることがわかる。

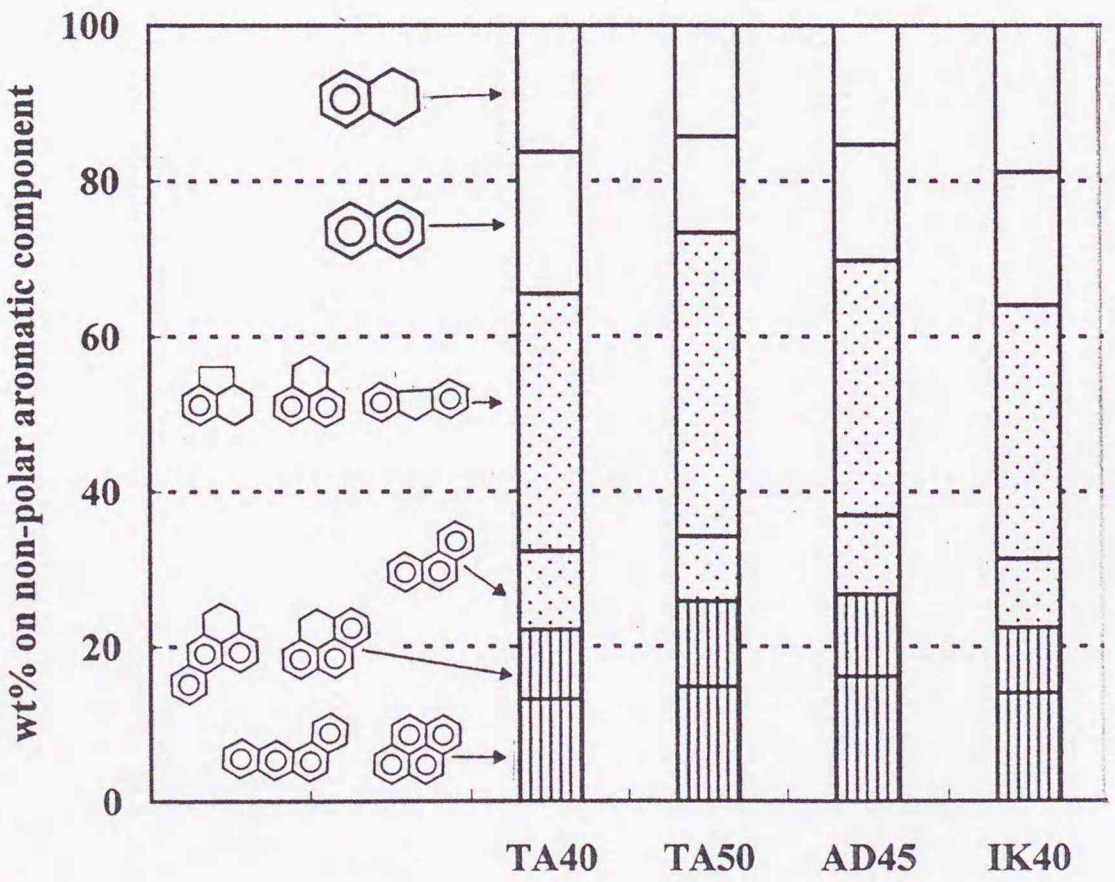


Figure 6-8.　Compositions in the cyclic skeleton of the non-polar aromatic component in the solvent. ▥, 4-rings compounds; ▨, 3-rings compounds; □, 2-rings compounds.

石炭スラリーを高濃度化した場合には、溶剤水素化処理での反応速度が低下することを第4章で指摘した。溶剤に含まれる芳香族分に縮合環構造が大きい部分水素化物の占める割合が多くなったことが、溶剤水素化処理における反応速度の低下に関与する可能性がある。

芳香族分の縮合環構造に及ぼす原料石炭種の影響は、石炭スラリーの高濃度化による影響を少なくして評価する必要がある。C_{16}（炭素数が16）の芳香族分は沸点が高く、その組成は溶剤に用いられる中質油留分の量に影響されない。C_{16}芳香族分の組成をFig.6-9に示す。C_{16}芳香族分に占める3環、4環の化合物の割合はTA40、AD45、IK40で大差なく、原料石炭種が溶剤中の芳香族分の環数別組成に及ぼす影響は小さいといえる。

石炭種が異なる運転では、溶剤水素化処理の反応速度はタニトハルム炭（TA40）＞アダロ炭（AD45）＞池島炭（IK40）の順である。原料石炭種の違いは、飽和分、極性成分の含有量に影響する。

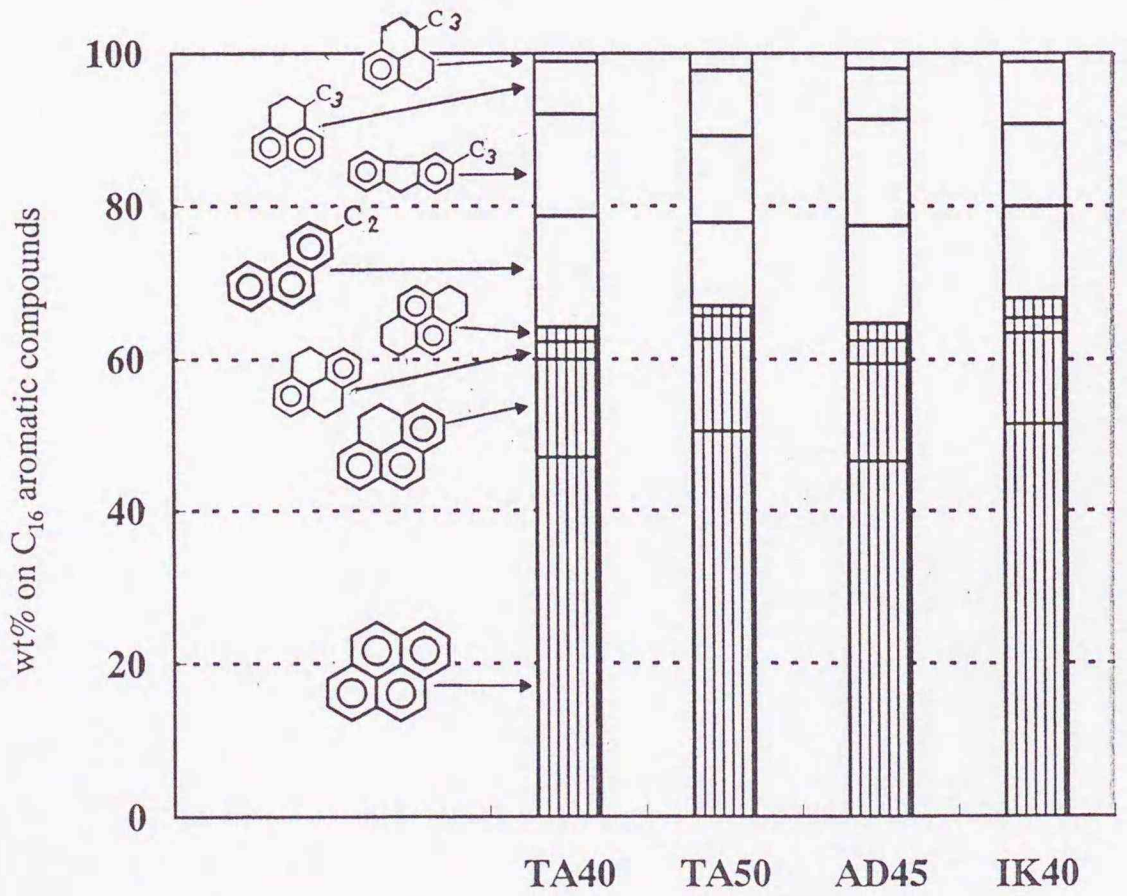


Figure 6-9. Compositions in the cyclic skeleton of the C_{16} aromatic component in the solvent. ▥, 4-rings compounds; □, 3-ring compounds.

このうちの飽和分は、芳香環の水素化に無関係な成分であり、溶剤水素化処理に影響しない。極性成分の含有量は TA40＞AD45＞IK40 の順で、溶剤水素化処理における反応速度の序列と同じであるので、溶剤の極性成分含有量が反応速度に関与する可能性がある。

Table 6-4～6-9 に示した組成から、各化合物クラスの fa を計算し、化合物クラス組成が fa に及ぼす影響を調べた結果を Table 6-10 に示す。単環、2 環（ナフタレン型、ビフェニル型）、3 環、4 環の芳香族分は fa がそれぞれ、0.46～0.48、0.74～0.76、0.79～0.80、0.85～0.87、0.94～0.95 であり、溶剤種による大きな違いがない。Table 6-10 には、化合物クラスの組成（Table 6-3）と平均 fa 値（Table 6-10 右端の列）から計算した無極性成分の fa を示している。この fa は、TA50＜TA40＜AD45 の順で、元素組成と ^{1}H-NMR スペクトルのデータから求めた fa の序列と同じであるので、化合物クラスの組成が fa に大きく影響することがわかる。なお、化合物クラスの組成から求めた fa が、元素組成と ^{1}H-NMR スペクトルのデータから

Table 6-10　fa of the each compound class and the non-polar fraction.

Class of the solvent	TA40	TA50	AD45	IK40	Av.[a]
fa of the compound class [-]					
Monoaromatics, MA	0.47	0.46	0.47	0.48	0.47
Naphthalane-type diaromatics, DA1	0.76	0.74	0.76	0.76	0.75
Biphenyl-type diaromatics, DA2	0.80	0.79	0.80	0.80	0.80
Triaromatics, TRIA	0.87	0.85	0.86	0.86	0.86
Tetraaromatics, TETA	0.95	0.95	0.94	0.95	0.95
fa of the non-polar fraction					
Calculated [b]	0.56	0.55	0.60	0.58	—
Observed [c]	0.52	0.50	0.55	—	—

[a] Average of TA40, TA50, AD45, and IK40.

[b] By the composition in the compound class and their fa..

[c] By Brown-Ladner method using the elemental composition and ^{1}H-NMR spectrum.

から求めた fa よりも大きいのは、GC（FID 検出器）分析においてアルキル側鎖の多い化合物を充分に定量できていなかったためと考えられる。

溶剤中に含まれる無極性成分の量は極性成分の 3～4 倍程度大きい。溶剤 fa の序列は無極性成分 fa の序列と同じで、各化合物クラスの fa が溶剤種で大きくは異ならないので、化合物クラス組成を用いて、溶剤 fa の変化を簡便かつ容易に評価できることが示唆される。

6．4　結論

150t/日石炭液化パイロットプラントで用いた水素化前溶剤を、活性アルミナクロマトグラフィー、HPLC による分別前処理後に GC-MS で分析し、無極性成分の化合物組成を調べることにより、石炭スラリーの高濃度化と原料石炭の相違が溶剤性状に及ぼす影響を明らかにした。本章における知見を以下に示す。

1) 溶剤中の無極性成分は、主に直鎖パラフィン類と 1～4 環の芳香族分で構成されている。
2) 石炭スラリーを高濃度化した場合には芳香族分の縮合環構造が大きくなり、溶剤水素化処理条件を厳しくして水素化反応の程度を高くすると、芳香族分は部分水素化物に富む組成になる。
3) 原料石炭がタニトハルム炭の場合は直鎖パラフィン類と極性成分の含有量が多く、アダロ炭の場合は 3～4 環の芳香族分が多い。
4) 芳香族分に縮合環構造の大きい部分水素化物が多くなること、および極性成分の含有量が少なくなることが溶剤水素化処理の反応速度を低下させる可能性がある。
5) 各溶剤の化合物クラスの fa は類似しているので、HPLC による組成分析結果を用いて、溶剤 fa の変化を簡便かつ容易に評価できる。

第 6 章の参考文献

1) Wise, S. A., Chesler, S. N., Hertz, H. S., Hilpert, L. R., and May, W. E., *Anal. Chem.*, 49, 2306 (1977)

2) Katoh, T., Yokoyama, S., and Sanada, Y., *Fuel*, 59, 845 (1980)

3) 横山 晋, 続木 直英, 加藤 隆, 真田 雄三, 燃協誌, 62, 670, 106 (1983)

4) Sugimoto, Y., Miki, Y., Oba, Y., and Yamadaya, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1478 (1990)

5) 内野 洋之, 横山 晋, 佐藤 正昭, 真田 雄三, 燃協誌, 64, 1, 15 (1984)

6) 杉本 義一, 三木 康朗, 丹羽 吉夫, 大場 昌明, 山田谷 正子, 化技研報告, 85, 10, 323 (1990)

第７章　　溶剤中の極性成分の組成

７．１　　緒言

水素供与性溶剤の石炭液化反応を促進する効果を活用するNEDOL 法石炭液化プロセスについて、溶剤性状は商業規模プラントの設計に資する重要な基礎データである。前章では、溶剤中の無極性成分の化合物組成を調べ、原料石炭の相違、石炭スラリーの高濃度化が溶剤性状に及ぼす影響を記述した。溶剤には 20～30wt%の極性成分が含まれており、溶剤性状の違いを考察するには極性成分の化合物組成を調べることも重要である。

既往の研究では、キノリン類、フェノール類は石炭の溶解能力に優れ、石炭液化反応を促進する成分であると報告されている[1),2)]。キノリン類のような塩基性の窒素化合物については、Ni-Mo/γ-Al_2O_3 触媒の活性点に吸着しやすく[3)]、溶剤水素化処理に影響を及ぼす可能性がある。しかしながら、極性成分は多種類の窒素化合物、酸素化合物を含むため、化合物組成が十分に把握されていない。

150t/日石炭液化パイロットプラントでは、延べ 6,000 時間の溶剤循環運転が継続され、プロセス本来の溶剤性状を示していると考えられる。従って、パイロットプラントの溶剤に含まれる極性成分の化合物組成を評価することにより、溶剤設計に資する重要な基礎データを得ることができる。

本章では、パイロットプラントの溶剤に含まれる極性成分を、苛性ソーダ水溶液と希硫酸で抽出分別した酸性成分、塩基性成分、中性極性成分を GC-MS で分析した。これにより、極性成分の化合物組成を把握すると共に、原料石炭の相違、石炭スラリーの高濃度化が溶剤性状に及ぼす影響を調べた。

7．2　実験

7．2．1　極性成分の分離

本章で分析に供した極性成分は、前章の活性アルミナクロマトグラフィーにより分別した試料である（6．2．2 参照）。

Table 7-1 に、各溶剤の極性成分の含有量と性状を示す。極性成分の含有量は 17.4～28.8wt%であり、タニトハルム炭からの溶剤（TA40、TA50）に極性成分が多く含まれている。極性成分の性状については H/C が 1.12～1.18 で、窒素含有量が 1.9～3.2wt%である。溶剤種で比較すると、窒素含有量は原料石炭の窒素含有量と同じ序列（タニトハルム炭：1.8wt%、アダロ炭：0.9wt%、池島炭：1.4wt%）である。

極性成分は、重量基準で 100 倍量のベンゼンに溶かし、10wt%の苛性ソーダ水溶液、15wt%の希硫酸で順次抽出した。得られた抽出物は中和処理後に、クロロホルムで逆抽出した。苛性ソーダ水溶液、希硫酸で抽出された成分を、それぞれ酸性成分、塩基性成分とした。抽出されなかった成分については、中性極性成分とした。これら 3 成分について、ロータリーエバポレーターでクロロホルムを除去した後に収量を求めた。この一連の操作では、極性成分を 5wt%程度損失しており、損失分は各成分の収量比で按分した。

Table 7-1　Yield and properties of the polar fractions[a].

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
Yield [wt%]	28.8	25.2	19.8	17.4
Elemental composition [wt%]				
C	83.1	83.4	83.0	83.2
H	8.1	7.8	7.9	7.8
N	3.1	3.2	1.9	2.1
H/C atomic ratio	1.18	1.12	1.14	1.13

[a] The non-polar fraction and polar fraction were eluted with benzene and mixture of benzene and methanol using an alumina column.

7．2．2　　分析方法

各試料の分析に用いたキャピラリーカラムの GC-MS は、前章と同じものである（6．2．3 参照）。分析開始時のカラム温度は 50℃で、試料注入後は 5℃/min で 300℃まで昇温した。本章では、GC-MS への試料注入を通常の方法で行うだけでなく、熱分解装置（フロンティアラボ(株)社製）を通してから注入する方法も採った。熱分解装置内の反応炉では温度を 800℃とし、10ml/sec でヘリウムガスを流した。熱分解装置を通して試料を注入する GC-MS 分析を、以後は「熱分解 GC-MS 分析」と示す。化合物の同定には既往の文献を参考にした[4)~5)]。

また、GC-MS 分析と同じ条件で GC（FID 検出器）分析を行い、酸性成分、塩基性成分、中性極性成分の化合物組成を調べた。化合物組成は、クロマトグラムの 100 個程度のピークを用いて定量した。

7．3　　結果および考察

7．3．1　　極性成分の性状

Table 7-2 に、極性成分に占める酸性成分、塩基性成分、中性極性成分の割合と、各成分の性状を示す。TA40、TA50、AD45、IK40 のいずれも、中性極性成分が多く、極性成分の 54.5～68.4wt%を占めている。酸性成分は極性成分の 19.5～27.9wt%を、塩基性成分は 8.6～21.0wt%を占めている。溶剤種で比較すると、酸素含有量が多いアダロ炭の運転による溶剤（AD45）は極性成分に占める酸性成分の割合が大きく、窒素含有量が多いタニトハルム炭の運転による溶剤（TA40、TA50）では極性成分に占める塩基性成分の割合が大きい。中性極性成分については、タニトハルム炭からの溶剤で窒素含有量が多い。すなわち、原料石炭の性状が溶剤中の極性成分の性状に反映されている。

Table 7-2 Yield and properties of the acids, bases, and neutral-polars [a].

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
Acids				
Yield [b] [wt%]	26.4	22.2	27.9	19.5
Elemental composition [wt%]				
C	79.8	79.7	79.7	79.4
H	7.9	7.5	7.6	7.7
N	0.3	0.7	0.3	0.3
H/C atomic ratio	1.19	1.13	1.14	1.17
Bases				
Yield [b] [wt%]	19.1	21.0	8.6	12.1
Elemental composition [wt%]				
C	82.2	82.6	80.7	82.8
H	7.9	7.7	7.2	7.5
N	7.5	7.4	6.9	7.0
H/C atomic ratio	1.16	1.11	1.07	1.09
Neutral polars				
Yield [b] [wt%]	54.5	56.8	63.5	68.4
Elemental composition [wt%]				
C	83.2	83.1	82.1	83.6
H	8.1	7.9	7.6	8.0
N	2.4	2.4	1.3	1.6
H/C atomic ratio	1.17	1.14	1.12	1.15

[a] Acids was obtained by an extraction using 10wt% NaOH aq., bases by an extraction using 15wt% H_2SO_4 aq., and the residual fraction was neutral-polars.

[b] On the basis of an amount of the polar fraction.

7．3．2　極性成分の化合物組成

(1) 酸性成分

Fig. 7-1 に、TA40 の酸性成分を GC-MS で分析した結果を示す。クロマトグラム上のピークは明瞭であり、GC-MS 分析によって酸性成分の化合物組成を評価できることがわかる。

酸性成分の多くは分子量が 108+14n のアルキルフェノール類と 134+14n のインダノール類、テトラヒドロナフトール類であった。ナフトール類、フェニルフェノール類、フルオレノール類、およびフェナントロール類を示すピークも認められる。

Table 7-3 に、GC（FID 検出器）分析結果から求めた酸性成分の化合物組成を示す。フェノール類とインダノール類、テトラヒドロナフトール類が酸性成分の約 95wt%を占めている。溶剤種で比較すると、池島炭からの溶剤は酸性成分に占めるフェノール類の割合が小さく、原料石炭の相違を示している。

Fig.7-2 に、TA40 の酸性成分を熱分解 GC-MS で分析した結果を示す。試料を 800℃で熱分解処理すると、C_0～C_3 のフェノール、ナフトール類がフェノール性化合物として検出される。しかし、C_4～C_5 のフェノール、インダノール類、テトラヒドロナフトール類は含まれず、ベンゼン類、インデン類、ナフタレン類が多く検出されることから、熱分解過程で脱水酸基、アルキル側鎖の分解、脱水素が起こっていることが明らかである。熱分解後に生成したフルオレン、フェナントレンは、それぞれフルオレノール、フェナントロールに由来するものと考えられる。

また、アセナフテン、ジベンゾフランが熱分解後に生成しており、脱水酸基、アルキル側鎖の分解、脱水素反応だけでなく、縮合反応も起こっていることが示唆される。

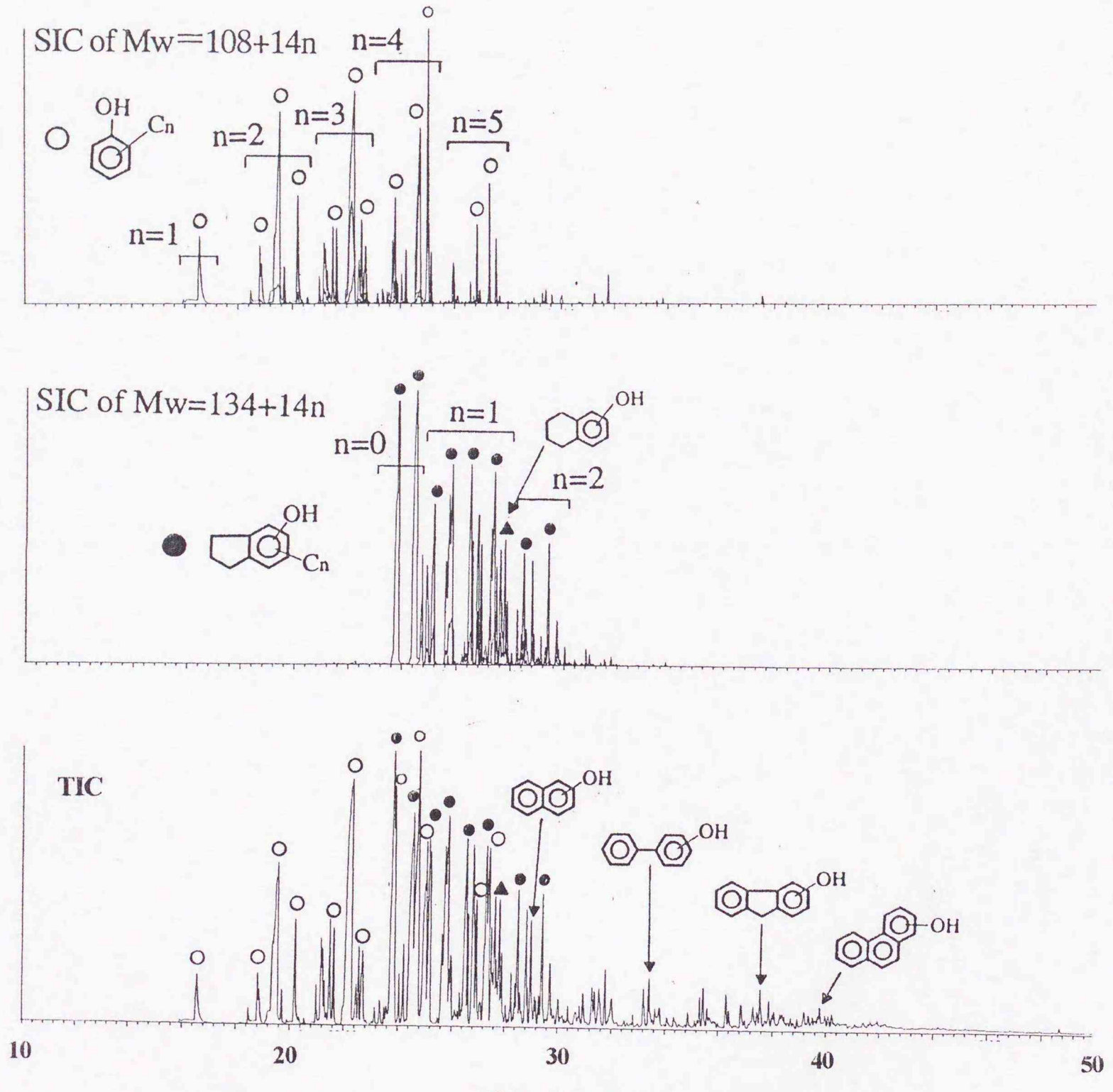


Figure 7-1 Total ion chromatogram and single ion chromatogram of TA40-Acids by GC-MS. ○, phenols; ●, indanols; ▲, tetrahydronaphthol.

Table 7-3 Compositions in the compound type of the every acids by GC-MS.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on acids]				
Phenoles	60.0	54.6	54.9	68.6
(Mw=108, n=1)	(2.5)	(2.7)	(0.8)	(0.0)
(Mw=122, n=2)	(11.8)	(12.4)	(9.1)	(8.9)
(Mw=136, n=3)	(21.6)	(20.1)	(21.7)	(36.3)
(Mw=150, n=4)	(17.7)	(13.1)	(16.5)	(18.7)
(Mw=164, n=5)	(6.4)	(6.3)	(6.8)	(4.7)
Indanoles [a]	36.4	40.5	40.3	29.0
(Mw=134, n=0)	(14.3)	(14.4)	(14.5)	(12.2)
(Mw=148, n=1)	(15.0)	(16.2)	(17.6)	(11.7)
(Mw=162, n=2)	(7.1)	(9.9)	(8.2)	(5.1)
Others [b]	3.6	4.9	4.8	2.4

[a] Including tetrahydronaphthols.

[b] Naphthols, phenylphenols, fluorenols, and phenanthrols.

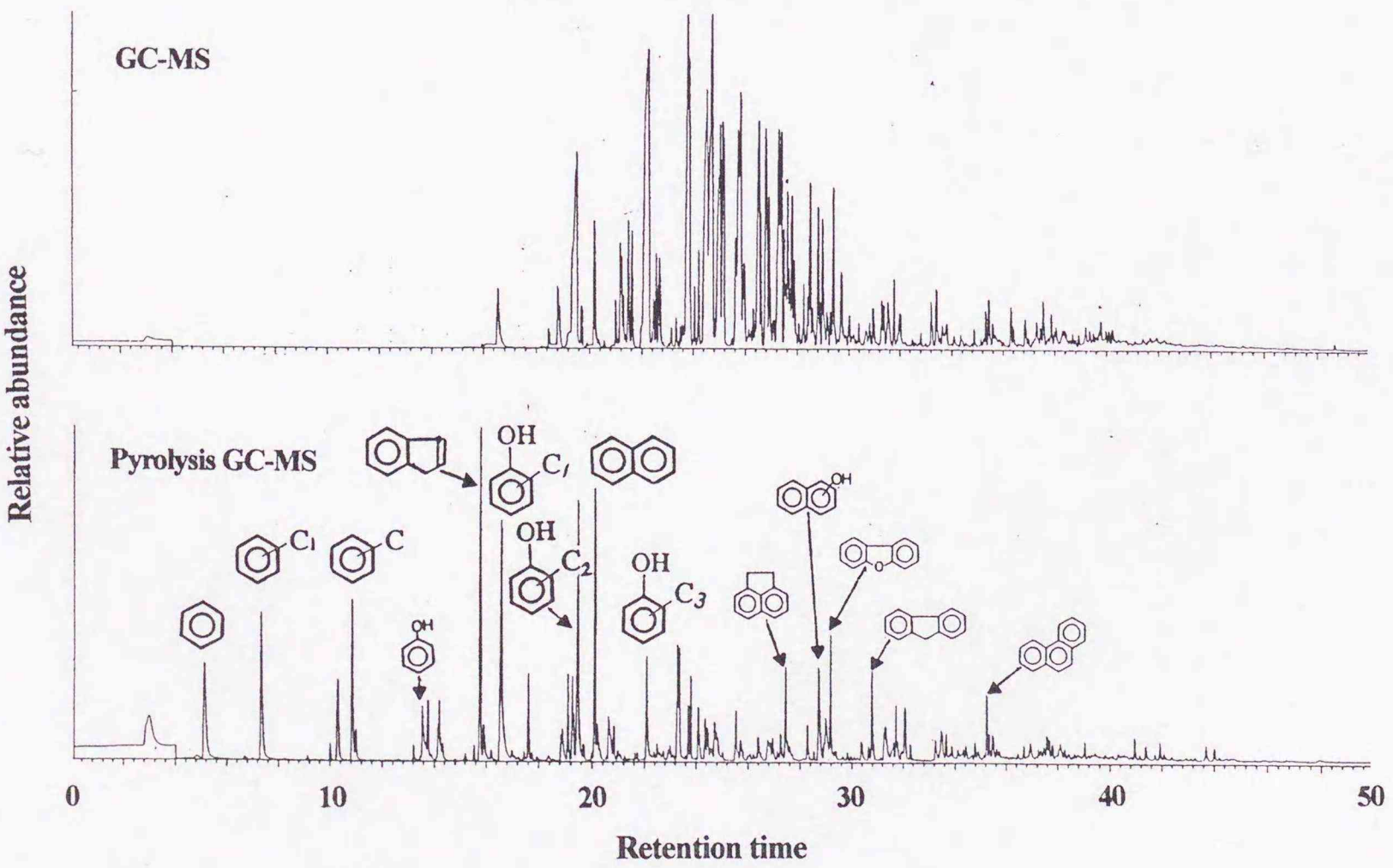


Figure 7-2 Total ion chromatogram of TA40-Acids by GC-MS and pyrolysis GC-MS.

(2) 塩基性成分

Fig.7-3 に、TA40 の塩基性成分を GC-MS、および熱分解 GC-MS で分析した結果を示す。GC-MS 分析結果から、塩基性成分はキノリン、ベンゾキノリン、アザピレンのようなピリジン骨格を有しており、これらの部分水素化物、アルキル側鎖誘導体も含まれている。ナフチルアミンも検出された。しかし、同定されたピークは全体のごく一部にしか過ぎず、通常の GC-MS 分析で塩基性成分の化合物組成を評価することは困難である。

一方、熱分解 GC-MS 分析では、クロマトグラム上のピークは明瞭になり、ほとんどの化合物を同定することができた。熱分解生成物の多くは、2～4 環のピリジン型窒素化合物であり、これらの部分水素化物は認められない。従って、ピリジン型窒素化合物の部分水素化物は熱分解過程で脱水素されていることが示唆される。ベンゼン、インデン、ナフタレンは、アミノ化合物の脱アミノ基もしくは含窒素ナフテン環の分解によって生成し、インドール類はテトラヒドロキノリンの異性化によって生成したものと考えられる。しかし、ベンゼン、インデン、ナフタレン、インドールの生成量は少ない。以上のことから、塩基性成分は熱分解 GC-MS 分析において骨格構造の変化が少ないので、分析結果から骨格構造の組成を評価することが可能と考えられる。

Table 7-4 に、熱分解 GC（FID 検出器）分析の結果から求めた塩基性成分の骨格構造組成を示す。熱分解生成物の 81.3～85.3wt%がピリジン型窒素化合物であり、脱アミノ基、含窒素ナフテン環の分解によって生成する無極性の炭化水素化合物（3.9～6.2wt%）、テトラヒドロキノリンの異性化によって生成するインドール類（0.7～2.7wt%）は少ない。溶剤種で比較すると、TA40 は他と比べてキノリン類が多く、4 環の窒素化合物が少ない。TA40 の塩基性成分は他の溶剤よりも H/C がやや大きいことが Table 7-2 に示されており、TA40 の塩基性成分が縮合環数の小さな窒素化合物を多く含むことに関係すると考えられる。

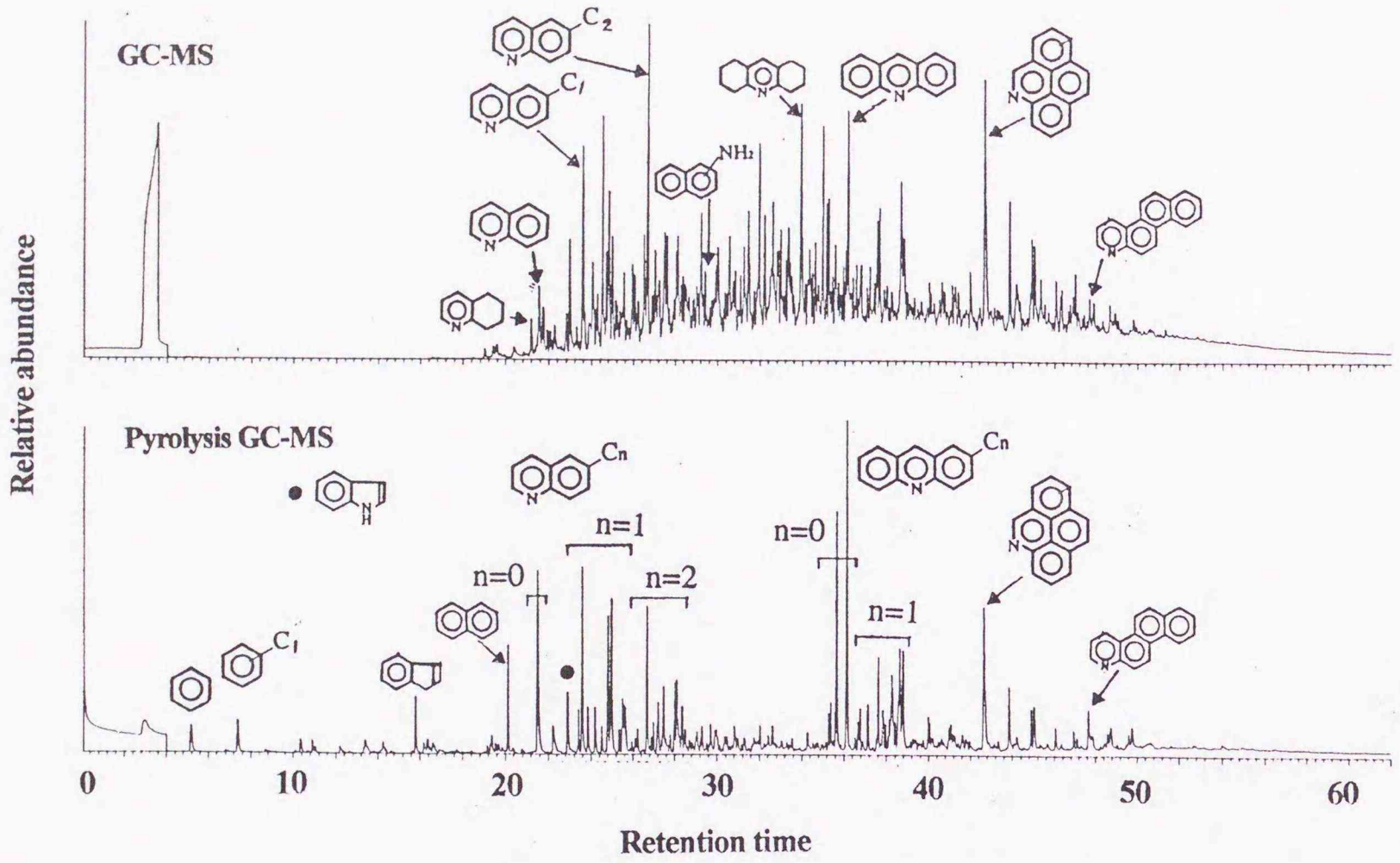


Figure 7-3 Total ion chromatogram of TA40-Bases by GC-MS and pyrolysis GC-MS

Table 7-4 Compositions in the compound type of the every bases by pyrolysis GC-MS.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt% on bases]				
Non-polars [a]	6.2	4.8	5.8	3.9
Basic N-compounds	84.7	85.3	83.9	81.3
(Quinolines)	(41.2)	(30.8)	(25.6)	(25.0)
(Benzoquinolines)	(11.4)	(33.1)	(34.4)	(36.0)
(Azapyrenes)	(10.0)	(18.1)	(20.0)	(18.4)
(Naphthylquinolines)	(2.3)	(3.3)	(3.9)	(1.9)
Indoles	2.7	2.4	2.3	0.7
Others [b]	6.4	7.5	8.0	14.1

[a] Benzenes, indenes, and naphthalenes.

[b] Compounds of Mw=153+14n (n=0～2), 169, and 177.

(3) 中性極性成分

Fig. 7-4 に TA40 の中性極性成分を GC-MS、および熱分解 GC-MS で分析した結果を示す。GC-MS 分析では、クロマトグラム上に数多くのピークが存在し、ピークの分離が不十分なためにベースラインが上昇している。C_4～C_6 のフェノールとピロール型窒素化合物（インドール類、カルバゾール類、ベンゾカルバゾール類）を同定したが、これらは数多くあるピークのごく一部に過ぎない。従って、中性極性成分についても GC-MS 分析で化合物組成を評価することが困難である。

一方、熱分解 GC-MS 分析の場合には、ピーク数が激減し、各ピークの同定が容易になる。カルバゾール類は、GC-MS 分析と同様に、顕著で大きなピークが認められ、熱分解過程でピロール型窒素化合物の骨格構造がほとんど変化しないことを示している。フェノール類のアルキル側鎖炭素数は 0～2 に減少し、ベンゼン類が生成したことは、単環フェノール性化合物の脱水酸基、アルキル側鎖の分解が起こることを示している。中性極性成分に含まれるフェノール性化合物は、ナフテン環を有する 2～4 環の化合物を含むことが指摘されている [5]。中性極性成分の熱分解 GC-MS 分析でのインデン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、およびピレンの生成は、ナフテン環を有する 2～4 環フェノール性化合物の脱 OH、アルキル側鎖の分解、脱水素によるものと考えられる。以上のことから、中性極性成分についても熱分解 GC-MS 分析において骨格構造の変化が少なく、分析結果から骨格構造の組成を評価できる可能性がある。

しかし、中性極性成分の熱分解 GC-MS 分析ではジベンゾフラン、ペリレンが生成するので、縮合反応も起こることが示唆される。また、ナフテン環の分解が起こることも考えられ、フェノール性化合物のモデル物質を熱分解 GC-MS で分析し、骨格構造の変化を調べる必要がある。

Table 7-5 に、熱分解 GC（FID 検出器）分析結果から求めた中性

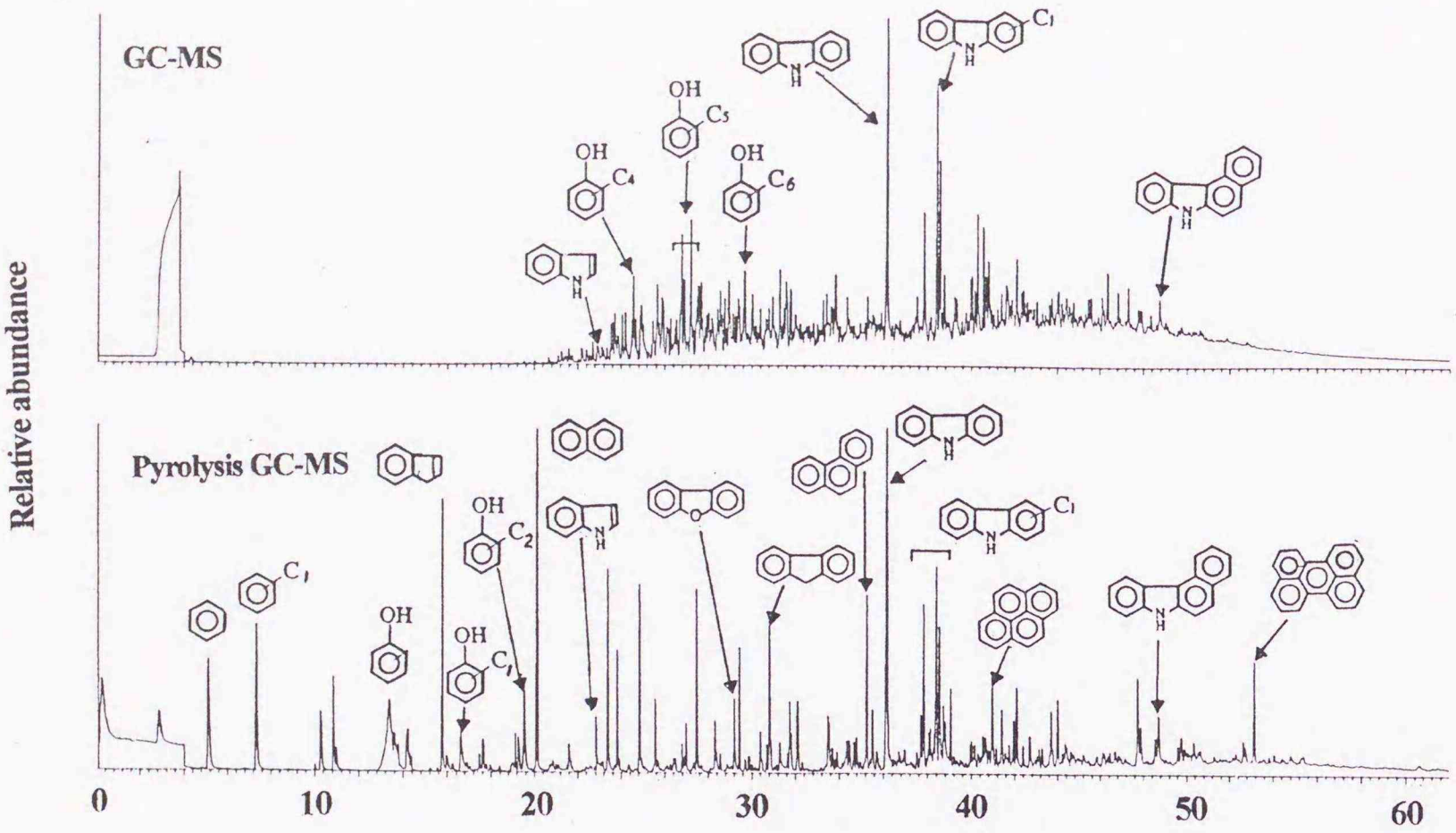


Figure 7-4 Total ion chromatogram of TA40-Neutral polars by GC-MS and pyrolysis GC-MS

Table 7-5 Compositions in the compound type of the every neutral-polars by pyrolysis GC-MS.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
Compositions [wt%]				
Non-polars	50.6	49.5	61.3	54.6
(Benzenes)	(5.4)	(5.2)	(6.0)	(6.5)
(Diaromatics) [a]	(19.1)	(17.5)	(20.6)	(19.8)
(Triaromatics) [b]	(14.2)	(14.2)	(18.1)	(14.8)
(Tetraaromatics) [c]	(5.4)	(6.3)	(9.6)	(6.1)
(Benzofurans)	(6.5)	(6.3)	(7.0)	(7.4)
Neutral-N compounds	36.3	39.1	26.3	32.2
(Indoles)	(5.7)	(5.5)	(1.5)	(3.8)
(Carbazoles)	(23.3)	(23.5)	(15.7)	(20.3)
(Benzocarbazoles)	(7.3)	(10.1)	(9.1)	(8.1)
Phenolic compounds	6.3	4.9	4.5	6.8
Others [d]	6.8	6.5	7.9	6.4

[a] Indenes, naphthalenes, and fluorenes.

[b] Acenaphthylenes, phenanthrenes, fluoranthenes, and benzofluorenes.

[c] Pyrenes and peryrenes.

[d] Compounds of Mw=166, 168, 196, 202, and 232.

極性成分の骨格構造組成を示す。熱分解生成物の 26.3～39.1wt%はピロール型窒素化合物であり、タニトハルム炭からの溶剤で多く、アダロ炭からの溶剤で少なくなり、原料石炭の窒素含有量と同じ序列である。また、TA40 は他の溶剤と比べて 4 環のベンゾカルバゾール類が少なく、塩基性成分と同様の傾向である。フェノール性化合物に由来する無極性の炭化水素化合物は、熱分解した中性極性成分の 49.5～61.3wt%を占めている。無極性の炭化水素化合物でも、TA40 で 4 環の化合物が少ない。

(4) モデル化合物の構造変化

数多くの化合物を含む塩基性成分、中性極性成分を熱分解 GC-MS で分析すると、脱水素と側鎖の分解が起こるため化合物数が激減して各ピークの同定が容易になり、骨格構造の組成を評価できる可能性がある。そこで、熱分解過程における極性成分の構造変化を明らかにするため、極性成分のモデル化合物を熱分解 GC-MS で分析した。Fig. 7-5 に、4-プロピルフェノール、5-インダノール、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフトール、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロアクリジン、および 1-ナフチルアミンを熱分解 GC-MS で分析した結果を示す。

4-プロピルフェノールの熱分解生成物は、ベンゼン類、C_0～C_2 フェノールがほとんどであり、主に脱 OH、アルキル側鎖の分解が起こることが明らかである。

5 員ナフテン環を有する 5-インダノールの熱分解生成物は、インデンが最も多い。他には開環反応によって生成したベンゼン、トルエン、スチレンと、縮合反応によって生成したナフタレン、フェナントレン、ピレンが検出された。しかし、開環反応および縮合反応による生成物のピークは小さので、主に脱水素、脱水酸基が起こるといえる。

6 員ナフテン環を持つ 5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフトールの熱分解 GC-MS 分析では、主にナフタレン、インデン、ナフトールが生

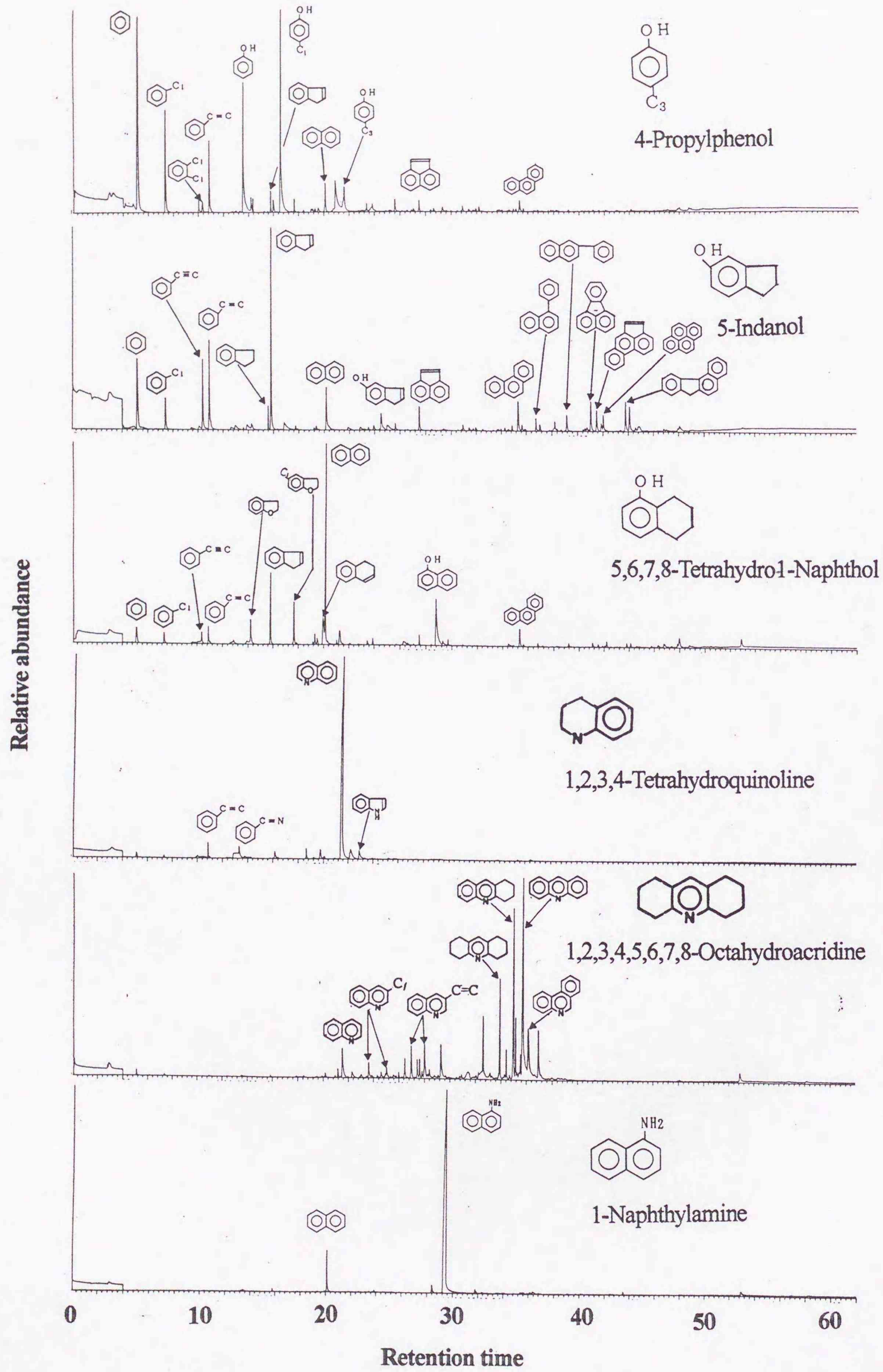


Figure 7-5 Total ion chromatogram of the typical polar compounds by pyrolysis GC-MS.

成した。5-インダノールの熱分解 GC-MS 分析と比較すると、ピレンのような縮合生成物が少ない。熱分解反応では、C-O 結合や C-C 結合の解裂によりラジカルが生成し、水素の授受を経た後に生成物が安定化する。6 員ナフテン環は、水素を失ってベンゼン環となりやすく、熱分解ラジカルへ水素を供与できるため、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフトールの熱分解では、5-インダノールと比べて縮合反応および開環反応による生成物が少ないと考えられる。

1,2,3,4-テトラヒドロキノリンは熱分解すると、ほとんどがキノリンに変化し、窒素を含むナフテン環が容易に脱水素される。インドール、スチレン、ベンゾニトリルのピークは非常に小さく、異性化反応、開環反応はあまり起こらないことが明らかである。

1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロアクリジンの熱分解 GC-MS 分析でも脱水素生成物が多く検出された。ただし、オクタヒドロアクリジンの一部は脱水素されず、そのまま残存している。1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの分析結果と比べると、窒素を含むナフテン環は窒素を含まないものよりも水素を失いやすく、水素供与性能に優れることが示唆される。

1-ナフチルアミンはナフタレンに変化しており、熱分解 GC-MS 分析で脱アミノ基が起こることを示している。

以上のことから、極性成分に含まれるフェノール性化合物、ピリジン型窒素化合物、アミノ化合物は、熱分解 GC-MS 分析で側鎖の分解、脱水素が主に起こり、骨格構造の変化が少ないことを明らかにすることができた。ピロール型窒素化合物については、中性極性成分の熱分解 GC-MS 分析の結果から、骨格構造がほとんど変化しないことが明らかである。従って、塩基性成分、中性極性成分の熱分解 GC-MS 分析の結果は、骨格構造の組成をほぼ正確に表わしている。

7．3．3　極性成分の組成の全体像

熱分解処理後の中性極性成分に含まれる無極性の炭化水素化合物はフェノール性化合物に由来するものとして、極性成分をフェノール性化合物、ピリジン型窒素化合物、ピロール型窒素化合物に分類した結果を Table.7-6 に示す。

フェノール性化合物は極性成分の 56.3～74.7wt%を占めており、溶剤基準に換算すると、TA40、TA50、AD45、IK40 のそれぞれで 17.4、14.2、14.8、11.5wt%である。石炭化度の低いアダロ炭はタニトハルム炭よりも酸素を多く含んでいるが、アダロ炭からの溶剤はタニトハルム炭からの溶剤よりもフェノール性化合物の含有量が少ない。これは、石炭液化反応によって除去されやすいカルボキシル基がアダロ炭中に多いためと考えられる[6]。

窒素化合物については、非塩基性のピロール型が極性成分の 16.7～22.1wt%を占めており、溶剤基準の含有量に換算すると、TA40、TA50、AD45、IK40 のそれぞれで 5.9、5.7、3.3、3.8wt%である。これは、塩基性のピリジン型化合物の含有量と同じ序列であり（TA40:5.5wt%≒TA50:5.3wt%＞IK40:2.1wt%＞AD45:1.7wt%）、窒素含有量の多い石炭からの溶剤は窒素化合物の含有量が多くなる。石炭液化反応における脱窒素率には、原料石炭種の影響が少ないと考えられる。また、ピリジン型とピロール型の比は、TA40、TA50、AD45、IK40 でそれぞれ 0.9、0.9、0.6、0.5 であり、窒素含有量の

Table 7-6　Content of phenolic compounds and nitrogen compounds in the polar fraction.

Class of solvent	TA40	TA50	AD45	IK40
[wt%]				
Phenolic compounds	60.5	56.3	74.7	65.9
Nitrogen compounds	39.5	43.7	25.3	34.1
(Basic pyridine type)	(19.1)	(21.0)	(8.6)	(12.1)
(Neutral pyrrole type)	(20.4)	(22.7)	(16.7)	(22.0)

多い溶剤は、ピリジン型の窒素化合物が多くなる。ピリジン型の窒素化合物は、溶剤水素化処理触媒に吸着されやすい成分であることが指摘されている[7]。第4章では、窒素含有量の多いタニトハルム炭からの溶剤は、アダロ炭、池島炭からの溶剤よりも溶剤水素化処理での反応速度が大きいことを示しており、ピリジン型窒素化合物の含有量が溶剤水素化処理における反応速度に関係すると考えられる。

ピリジン型窒素化合物は、石炭の溶解作用に優れることも明らかである[8]。パイロットプラントのタニトハルム炭の運転ではアダロ炭、池島炭の運転よりも高い液化油収率（タニトハルム炭 50～58wt%、アダロ炭 48～49wt%、池島炭 44wt%）を得た[9]。

以上のことから、原料石炭の窒素含有量は、水素供与性溶剤の設計に大きく影響する因子であることが明らかである。

極性成分の環数別分布を、Fig.7-6 に示す。TA50 の極性成分は、TA40 と比べて 1～2 環の化合物が少なく、3～4 環の化合物が多い。

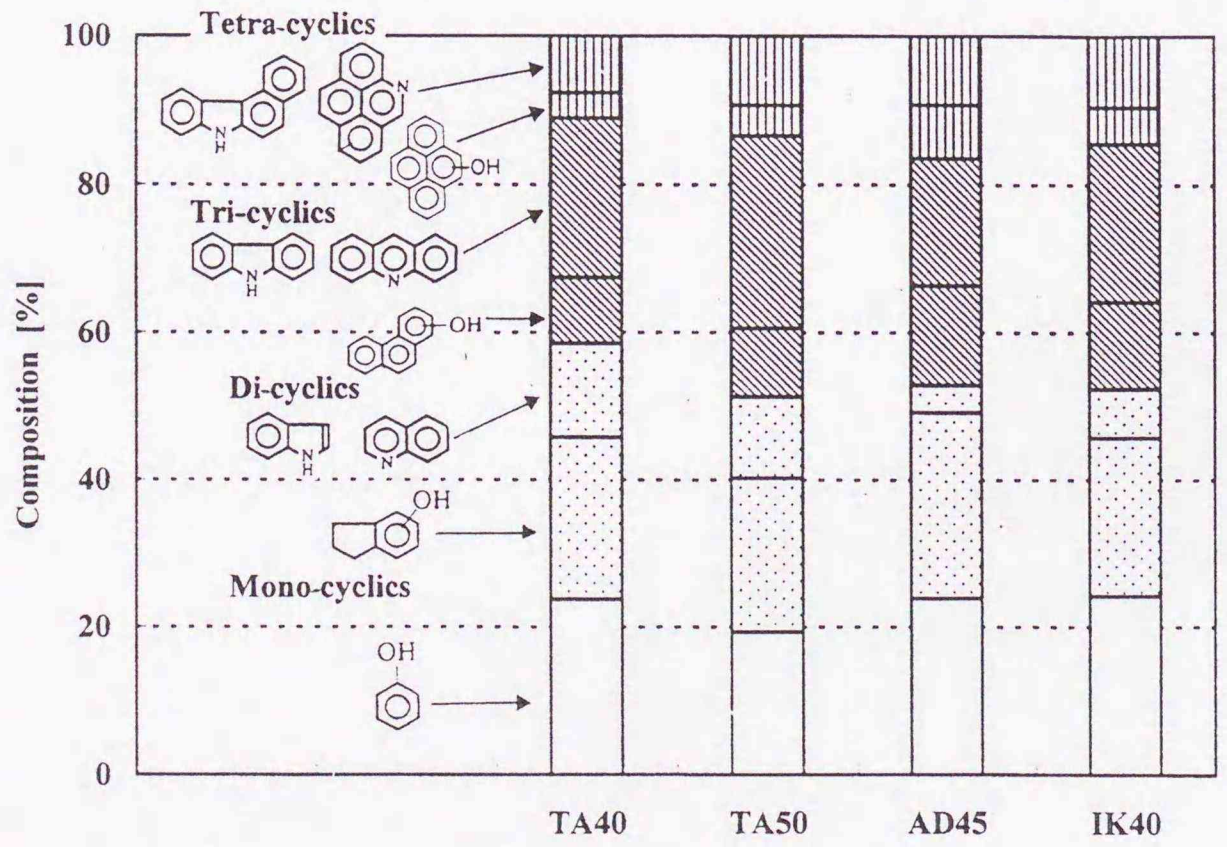


Figure 7-6 Compositions in the cyclic skeleton of the every polar fractions.
□, mono-cyclics; ⊡, di-cyclics; ▨, tri-cyclics; ▥, tetra-cyclics

これは、石炭スラリーを高濃度化するのに、溶剤に用いる中質油留分量を少なくしたためである。AD45、IK40 については、TA40 と比べて 2 環の化合物が少なく、4 環の化合物が多くなっている。この結果は、先に延べた H/C の序列とも一致し、原料石炭の相違は極性成分の骨格構造組成に影響を及ぼすと考えられる。

7．4　結論

150t/日石炭液化パイロットプラントの溶剤に含まれる極性成分を苛性ソーダ水溶液と希硫酸で抽出分別した酸性成分、塩基性成分、中性極性成分を GC-MS で分析し、極性成分の化合物組成を把握した。また、石炭スラリーの高濃度化、原料石炭の相違が溶剤性状に及ぼす影響も明らかにした。本章における知見を以下に示す。

1) 部分水素化物を多く含む塩基性成分や数多くのフェノール性化合物と窒素化合物から成る中性極性成分の骨格構造別の組成は、熱分解 GC-MS 分析によって評価することができる。
2) 溶剤の 11.5～17.4wt%を占めるフェノール性化合物のうち、フェノール類とインダノール類は主に酸性成分として分離され、3～4 環のフェノール性化合物の多くは中性極性成分に存在した。
3) 溶剤の 1.7～5.5wt%を占める塩基性の窒素化合物は主に 2～4 環のピリジン型構造であり、3.3～5.9wt%を占める非塩基性のものは 2～4 環のピロール型構造であった。
4) 窒素含有量が多い石炭からの溶剤は、塩基性の窒素化合物が多くなり、石炭溶解性能の向上、および溶剤水素化処理における反応速度の増加をもたらす可能性がある。
5) 石炭スラリーの高濃度化運転では、溶剤に用いる中質油留分の量を少なくするため、極性成分中に縮合環数の大きな化合物が増加する。

第7章の参考文献

1) 神谷 佳男, 燃協誌, 56, 319 (1977)

2) 本田 英昌, 燃協誌, 60, 751 (1981)

3) Vopa, V. L., and Satterfield, C. N., *J. Catal.*, 110, 375 (1986)

4) 杉本 義一, 三木 康朗, 山田谷 正子, 大場 昌明, 日化, 1984, 5, 755

5) 杉本 義一, 三木 康朗, 丹羽 吉夫, 大場 昌明, 山田谷 正子, 化技研報告, 85, 10, 323 (1990)

6) Cudmore, J. F., *Fuel Process. Tecnol.*, 1, 227 (1978)

7) Spencer, D., *EPRI Journal*, May, 31 (1982)

8) 杉本 義一, 三木 康朗, 日エネ誌, 75, 2, 99 (1996)

9) 平野 勝巳, 日エネ誌, 78, 10, 845 (1999)

第8章　　総括

石炭液化は、環境にやさしい高効率な石炭利用技術であり、革新的なエネルギー利用技術が実用化されるまでの間、化石燃料を有効に利用する手段として最も実現可能な技術である。本研究対象の NEDOL プロセスは、石炭液化反応の進行に大きく寄与する溶剤の水素供与性能を高めるために溶剤を水素化処理している。

本研究の目的は、経済性の優れた商業用石炭液化プラントを設計するために、溶剤設計に資する知見を得ることにある。本研究は、石炭処理量が 150t/日規模のパイロットプラントの運転データを基にして、溶剤水素化処理による液化性能向上効果、溶剤水素化処理の反応動力学と触媒劣化、および溶剤の化合物組成について調べた。本論文の研究成果を以下に要約する。

第 1 章では石炭液化技術開発の経緯と意義を述べ、本研究の背景、および目的を記した。

第 2 章では、パイロットプラントの運転データを解析して溶剤水素化処理における水素ガス消費特性と溶剤中の各種芳香族化合物の変化を検討した。その結果、溶剤水素化処理に消費される水素ガスのうち約 50wt%が芳香環を水素化し、溶剤中のナフタレン類、フェナントレン類の部分水素化物が顕著に増加した。しかし、完全水素化されたナフテン類はほとんど生成せず、溶剤水素化処理によって水素供与性能を高めていることを明らかした。また、水素ガス消費量を多くすると、部分水素化物は増加することが判明し、水素化処理の操作条件によって溶剤の水素供与性能を制御できることを明らかにした。

しかしながら、ピレン類はナフタレン類よりも部分水素化物はそれほど増加せずに、芳香族化合物の水素化は縮合環構造の影響を受けることが示唆された。また、溶剤水素化処理にて消費された水素ガス量の約半分は脱窒素と脱酸素に費やされるこ

とが明らかになった。

第 3 章では、パイロットプラントの運転による反応生成物収率を比較して、溶剤の水素化処理が液化生成物に及ぼす影響を調べた。溶剤の水素化処理は液化油収率を向上するのに効果的であり、水素供与性溶剤が石炭液化反応を促進する効果を明らかにした。また、水素供与性能の高い溶剤を用いた場合には、沸点 220℃以下の軽質油留分が多く生成し、生成液化油中の窒素含有量が少なくなる利点も明らかにした。

しかし、溶剤水素化処理と石炭液化工程で消費される水素ガスの合計量が一定の場合に、石炭液化工程で消費される水素ガス量を多くすると、中質油の生成が多くなり、全液化油収率が増加した。従って、液化工程において温度、圧力、および触媒の作用で水素ガスを直接的に利用したほうが、溶剤水素化処理工程において水素供与性能を高めるよりも、水素利用効率が有利となることを明らかにした。しかし、液化工程における水素ガス消費量を増加するためには、反応圧力と温度を高くする必要があることを指摘した。

以上のことから、水素供与性能の高い溶剤を用いることが、一義的に経済性を向上するのではなく、液化工程、溶剤水素化処理工程の水素利用効率を勘案して、水素化処理溶剤を設計することの重要性を明らかにした。

第 4 章では、パイロットプラントの運転で得た溶剤を実験室規模の固定床反応器で水素化処理し、芳香族性炭素分率（fa）の変化を調べ、溶剤水素化処理における芳香環の水素化を反応動力学的に解析した。反応温度を高くすると、芳香環の水素化に対する脱水素反応の寄与が大きくなり、360℃以上では反応温度を高めても芳香環の水素化は促進されなくなることが判明した。溶剤水素化処理工程の触媒が劣化して反応速度が低下した場合には、溶剤の水素供与性能を維持するために反応温度を高めて操作するが、360℃以上の操作では触媒劣化を反応温度の上昇で

補償できなくなることを明らかにした。

水素圧を 8MPa から 12MPa に昇圧すると、触媒劣化を反応温度の上昇によって補償できる上限が 380℃に高まり、触媒寿命の延長に効果的であることを明らかにした。

溶剤水素化処理においては脱水素反応の影響を無視できないため、芳香環の水素化反応速度は fa に関する一次可逆反応で表現できることを明らかにした。この式を用いることによって、溶剤の水素供与性能を制御できる水素化処理条件を任意に設定できる見通しが得られた。

石炭スラリーを高濃度化した場合、および原料石炭種をタニトハルム炭からアダロ炭、池島炭とした場合には、溶剤水素化処理における芳香環の水素化反応速度が低下することを見出し、溶剤性状が水素化処理に影響を及ぼすことが示唆された。

第 5 章では、パイロットプラントの運転で使用済みとなった溶剤水素化処理触媒の性状を分析し、触媒の劣化について検討した。液化触媒に由来する溶剤中の鉄夾雑物は、時間の経過、および反応温度の上昇に伴って溶剤水素化処理触媒に多く付着し、触媒劣化をもたらすことが判明した。触媒に付着した鉄夾雑物は、触媒粒子の表面に多く付着して比表面積の低下をもたらしており、触媒活性点と反応物（水素、溶剤）の接触を妨げることが示唆された。鉄夾雑物の付着量は反応器の入口に近い触媒層で多く、反応塔の前段に鉄夾雑物を除去する一種濾過の役目をする充填塔を設置すれば触媒劣化を防止できる可能性を見出した。

反応温度が上昇した場合には、鉄夾雑物の付着量は増加するが、比表面積の低下は認められなかった。反応温度の上昇は触媒劣化を加速しており、触媒に付着した鉄夾雑物が活性点を化学的に被毒することが示唆された。

また、多環芳香族化合物、ヘテロ化合物に由来する難溶解性炭素質の触媒への付着は、時間、温度によらずほぼ同程度であ

り、触媒劣化に及ぼす影響が小さいことを明らかにした。

第 6 章では、パイロットプラントで用いた溶剤を活性アルミナカラムと HPLC を用いて分別し、各分別物を GC-MS で分析することにより、溶剤の組成を検討した。溶剤中の無極性成分はパラフィン類と 1～4 環の芳香族化合物から構成されており、芳香族成分の縮合環構造の分布を明らかにした。

石炭スラリーを高濃度化した場合には芳香族成分の縮合環構造が大きくなることが判明した。また、溶剤水素化処理における水素化反応をより厳しくすると、石炭液化プロセスから得られる溶剤はナフテン環に富む芳香族成分が多くなることを明らかにした。原料石炭種による溶剤成分について、タニトハルム炭の場合は直鎖パラフィン類と極性成分が多く含まれ、アダロ炭では 3～4 環の芳香族成分が多く含まれていることが明らかとなった。

溶剤水素化処理における芳香環の水素化反応速度が低下する原因は、芳香族成分の縮合環構造が大きくなることとナフテン環に富む構造となること、および極性成分が減少することと関係する可能性が示唆された。

また、溶剤の品質管理指標である fa は HPLC で得られる芳香族成分組成を用いて概略推定でき、プラントサイトにて溶剤の品質管理を簡便に実施できる可能性を見出した。

第 7 章では、パイロットプラントで用いた溶剤に含まれる極性成分を酸塩基抽出後に熱分解 GC-MS で分析した。

熱分解処理では主に脱水素、側鎖の分解が起こることが判明した。従って、水素化誘導体の多い塩基性成分、長いアルキル側鎖を有する中性極性成分の縮合環構造は熱分解 GC-MS 分析により評価することが有効であることを明らかにした。

極性成分は主にフェノール性化合物と窒素化合物で構成されていた。フェノール性化合物のうちフェノール類とインダノール、テトラヒドロナフトール類は主に酸性成分に存在し、その

他の2～4環成分は中性極性成分に存在することを明らかにした。窒素化合物は主に2～4環の塩基性ピリジン型構造と非塩基性ピロール構造から構成されることを明らかにした。

原料石炭種による溶剤の極性成分は、窒素含有量が多いタニトハルム炭からの溶剤は、塩基性の窒素化合物が多く、酸性成分も多く含んでいることから、石炭の溶解能力に優れる可能性が示唆された。

以上、本研究では、石炭液化NEDOLプロセスにおいて溶剤水素化処理は水素供与性能を高めて液化性能の向上をもたらすこと、および液化プロセス全体の水素利用効率を勘案した溶剤設計が必要であることを明らかにした。水素供与性能の向上をもたらす芳香環の水素化について、反応速度式を表現すると共に、水素化処理触媒の劣化原因を明らかにし、溶剤設計に必要な水素化処理に係わる根本的な知見が得られた。また、溶剤に含まれる数多くの化合物の化学構造を解析して、化合物組成の全体像を明らかにした。この化合物組成に及ぼす運転操作条件の影響を検討し、溶剤設計に資する基礎データを得た。

現在、我が国は石炭液化技術の導入を検討している中国からの要望により、NEDOLプロセスをベースに、石炭処理量が数万トン/日規模の石炭液化プラントに関するフィージビリティスタディを実施している。商業規模のプラントに最も近いパイロットプラントの運転結果から得られた知見は、フィージビリティスタディを実施するうえで貴重なデータである。本研究はパイロットプラントの運転結果に基づいて溶剤設計に資する知見を得たものであり、石炭液化プロセスを実用化するために大いに貢献すると考える。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始多大なご指導、ご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 服部 英 教授、大学院工学研究科 伊藤 博徳 教授に謹んで感謝の意を表します。また、懇切なご助言とご審査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、九州大学機能物質科学研究所長 持田 勲 教授に心より御礼申し上げます。さらに、本研究を開始するにあたり、多大なご尽力を賜りました神戸大学副学長 片岡 邦夫 教授に心より御礼申し上げます。

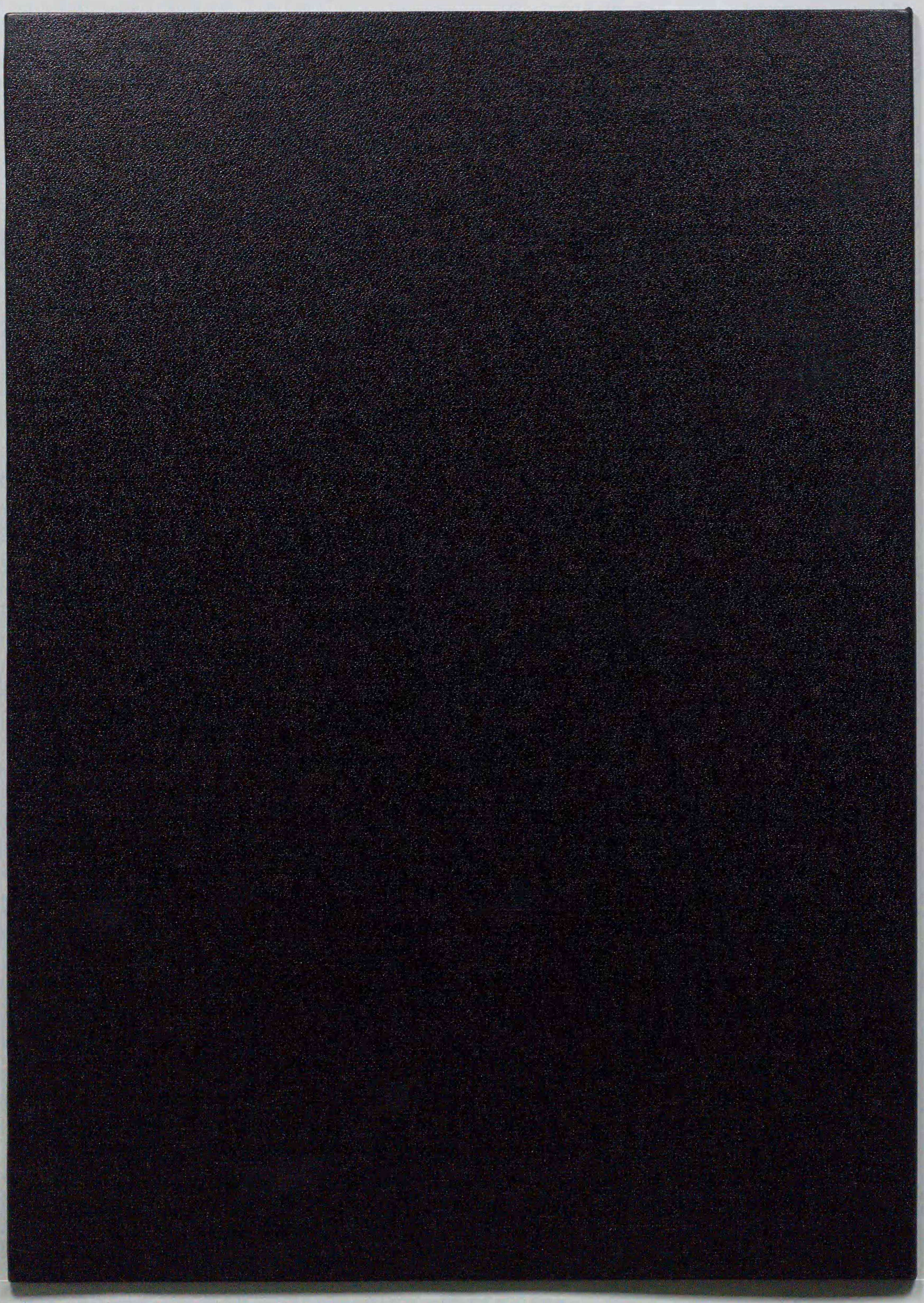
本論文の中で、溶剤水素化処理の反応動力学と溶剤の化合物組成を解析するにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました工業技術院 物質工学工業技術研究所 機能表面化学部 杉本 義一 主任研究官に心より御礼申し上げます。

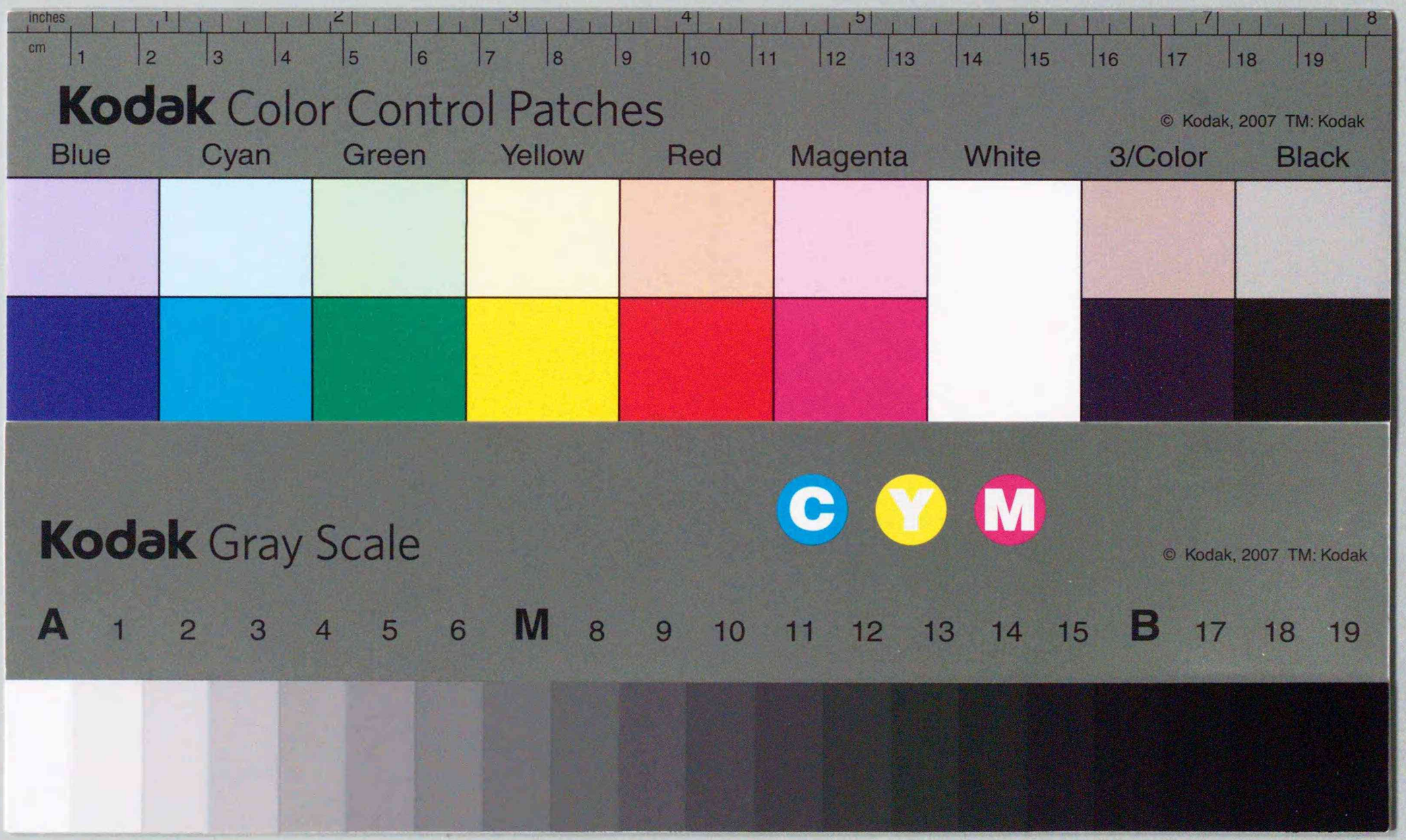
本研究は、通商産業省工業技術院のニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受け、平成 8 年～11 年の間に日本コールオイル株式会社において実施されたものです。本研究の遂行にあたり、身に余るご配慮とご薫陶を賜りました日本コールオイル株式会社 小林 正俊 取締役技術部長、上田 成 技師長、狩野 拓夫 代表取締役、林 隆 技術部次長、平野 勝巳 技術部参事に心より感謝します。また、本研究の実施にご協力いただいた日本コールオイル株式会社 小山 和英 技術部参事補、住友金属工業株式会社 片山 昭彦 技術部参事をはじめ社内外の研究員、技術員の方々に深く感謝します。

最後に、妻と両親に感謝します。

平成 12 年 12 月

高津 淑人




inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19