高分解能 NMR スペクトル分析による 石炭の高圧水素処理反応過程の研究

——赤泥・硫黄触媒の効果について——

—昭和47年11月4日第9回石炭科学会議講演—

北海道工業開発試験所 吉田諒一・前河涌典
北海道大学工学部 武谷 愿

1. 緒 言

従来から、石炭の高圧水素化分解反応における触媒効果に関する研究は、転化率を用いた触媒活性の比較¹⁾、示差熱分析 (DTA) における発熱ピーク頂点の温度からの触媒活性の比較^{2)~4)}など広く行なわれてきている。とくに赤泥触媒については、ドイツにおいて褐炭の高圧水素化分解の唯一の実用触媒として用いられたほか、詳細な活性試験¹⁾²⁾や硫黄による促進作用の研究³⁾⁴⁾などが行なわれるとともに、本邦炭の連続水添試験^{5)~9)}などにおいても試験が行なわれた。また最近では赤泥を用いた場合の種々の北海道炭の反応性、反応機構などの検討が行なわれている^{10)~15)}。

本報は、従来ほとんど行なわれていなかった、石炭の高圧水素化分解の初期反応過程における赤泥触媒の効果を検討したものである。すなわち、反応温度 200~400°C 程度で得られる水素化分解反応の初期生成物の反応の進行にともなう構造変化を高分解能 NMR スペクトル分析より求め、無触媒の場合の結果¹⁶⁾と比較し考察した。なお、このような石炭の骨格構造の分解をともしなわれないような温和な水素化反応を、むしろ水素処理反応と称するほうがふさわしいものと考え¹⁷⁾、以下にはこの反応を高圧水素処理反応と記述する。

2. 実 験

実験装置には、内容積500ccの振とう式オートクレーブを用いた。振とう数は毎分90回である。試料の大タ張炭および太平洋炭は、いずれも 100 mesh 以下に粉碎し、減圧乾燥後、無水試料として実験に供した。試料

炭の分析値を Table 1 に示した。触媒は、ボーキサイトからアルミナを製造する際に排出される残渣、いわゆる赤泥を、200 mesh 以下に粉碎して使用した。この赤泥の主成分は Fe_2O_3 : 41.5%, Al_2O_3 : 21.4%, SiO_2 : 12.4% で、その他 TiO_2 , CaO , MgO などを少量含有し、Ig. loss は 18.2% であった。これに 200 mesh 以下の一級試薬硫黄を助触媒として添加した。

1 回の実験に無水試料炭 10 g, 赤泥触媒 1 g, 硫黄 0.1 g および攪拌用鋼球 (直径 16mm) 10 個をオートクレーブに装入した。また本研究では媒体油は用いなかった。水素初圧は 100 kg/cm² に調整し、毎分 3°C の昇温速度で所定の反応温度 200~400°C まで昇温し、その温度に所定の反応時間 (2~127 分) 保持した後に、振とうしながら室温まで放冷した。室温に達したのちガスを抜き、取り出した液状および固体生成物全量についてソックスレー抽出器を用いてベンゼン抽出を行なった。水素化分解反応の場合と同様にベンゼン不溶有機質残渣を未反応炭とし、転化率は次式により計算した。

$$\text{転化率}(\% \text{ d. a. f. }) = \{1 - (\text{未反応炭 d. a. f.}) / (\text{試料炭 d. a. f.})\} \times 100$$

ベンゼン抽出溶液からベンゼンを留去し、乾燥剤の五酸化リンの上で減圧 (1 mmHg) 下に常温で一昼夜乾燥し、ベンゼン可溶分試料を得た。

高分解能 NMR スペクトル分析の測定試料の調製法と測定法は既報¹⁸⁾と同様である。

分子量測定には Machrolab 社製の蒸気圧法オスモ

Table 1 Analysis of sample coals

Sample coal	Ultimate analysis (% d. a. f.)			Proximate analysis (%)			
	C	H	O+N+S (diff.)	Moisture	Ash	V. M	F. C.
Taiheiyō	76.9	6.4	16.7	5.4	8.8	47.7	38.1
Ōyūbari	85.6	6.2	8.2	1.3	4.9	39.4	54.4

メーター301A型を用い、ピリジンを溶媒として測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 転化率および反応物の性状

大夕張炭および太平洋炭の各反応温度における転化率と見掛けの反応時間*との関係を Fig. 1, Fig. 2 に示した。ここで、赤泥・硫黄触媒を用いた場合を太線 (○印) で示し、また比較のためにすでに報告した無触媒の場合の結果¹⁶⁾を細線 (□印) で示した。大夕張炭、太平洋炭ではそれぞれ300°C、350°C以下では、触媒の有無にかかわらず、ほぼ同一の転化率を示してい

Fig. 1 Conversion vs. nominal reaction time on Oyubari coal

Fig. 2 Conversion vs. nominal reaction time on Taiheiyo coal

* 反応温度までの昇温および室温までの降温の両段階においても反応が進行しているため、所定の反応温度における保持時間は見掛けの反応時間であり、真の反応時間とは異なる。

る。これ以上の温度では触媒を用いた場合のほうが明らかに高い転化率を示し、赤泥・硫黄触媒の転化率に対する効果は、大夕張炭では反応温度350°C以上、太平洋炭では375°C以上で認められた。本実験の範囲内では、両炭種とも反応温度400°Cで赤泥・硫黄触媒の効果は最も顕著であった。

反応終了後のオートクレープ中の反応物の外観性状は、赤泥・硫黄触媒の存在の有無によりほとんど変化なく、無触媒の場合¹⁶⁾と同様に、大夕張炭では反応温度350°Cから、太平洋炭では375°Cから反応物の軟化熔融状態が起こっていたことが観測された。このことは軟化熔融状態の出現が赤泥・硫黄触媒の有無よりも反応温度に依存しているということを示している。

以上の結果から、赤泥・硫黄触媒の転化率に対する効果は軟化熔融状態の出現以後、つまり反応物が液相状態を呈しはじめるものと現われるものと推察される。

3-2 反応生成物の元素分析値、構造指数および分子量

試料炭の高压水素処理生成物のベンゼン可溶分について、既報¹⁸⁾¹⁹⁾と同様に、高分解能 NMR スペクトルより求めた芳香族、脂肪族などの各種の結合様式の水素含量と元素分析値とをもとに算出した次の4個の構造指数、すなわち、(1)芳香族性 f_a , (2)芳香族環の置換指数 σ , (3)芳香族環縮合度 H_{au}/Ca , (4)芳香族環に結合した脂肪族側鎖の長さを表わす指数 H_0/H_a , および分子量を Table 2, Table 3 に示した。

反応温度の上昇とともに、両炭種ともベンゼン可溶分の炭素含量は増加し、酸素含量 (ほかに窒素, 硫黄などを含む) および水素含量は減少する傾向にある。各種水素含量においては、芳香族性水素 H_a , 芳香族環に結合している脂肪族炭化水素の α 位炭素に付く水素 H_α はほぼ一定であるが、芳香族環に結合している脂肪族炭化水素の β 位以上の各炭素に付く水素 H_0 は減少している。したがって、水素含量の減少は主として H_0 の減少によるものと考えられる。次に各種構造指数の結果はすでに報告した無触媒の場合の結果¹⁶⁾と同様に、反応温度の上昇とともに構造単位の小さいものより次第に大きなものがベンゼン可溶分となるということを示している。各種構造指数の詳細な結果については3-3で述べる。

これらの絶対値を両炭種について比較すると、元素分析値では大夕張炭生成物の場合が原炭と同様に太平洋炭生成物に比べて炭素含量が多く、水素含量が少ない。また構造指数では、 f_a は大夕張炭生成物のほう

Table 2 Ultimate analysis, hydrogen distribution, structural parameters and molecular weight of benzene-solubles from Oyubari coal hydrogenated with red-mud catalyst

T _r (°C)	t _r (min.)	Yield(%) d. a. f.)	Ultimate analysis (%d. a. f.)			Atomic ratio		Hydrogen distribution* (% d. a. f.)			Structural parameters				M.W.
			C	H	O (diff.)	H/C	O/C	H _a	H _α	H ₀	f _a	σ	H _{au} /Ca	H ₀ /H _α	
200	11	3.2	80.9	8.2	10.9	1.22	0.10	1.4	1.8	5.0	0.49	0.53	0.90	2.8	290
	50	3.9	80.7	8.4	10.9	1.25	0.10	1.5	1.4	5.5	0.49	0.47	0.87	3.9	280
	115	3.8	85.7	8.2	6.1	1.15	0.05	1.5	1.8	4.8	0.53	0.46	0.76	2.6	330
300	4	5.2	86.3	8.0	5.2	1.11	0.05	1.6	2.1	4.3	0.56	0.47	0.72	2.1	390
	35	7.8	85.8	8.2	6.0	1.15	0.05	1.4	2.0	4.7	0.53	0.49	0.76	2.3	370
	118	7.9	86.5	8.0	5.5	1.11	0.05	1.3	2.1	4.6	0.53	0.50	0.71	2.2	370
350	4	13.8	87.9	7.9	4.2	1.08	0.04	1.3	2.5	4.2	0.55	0.54	0.69	1.7	420
	40	14.9	87.0	7.5	5.5	1.03	0.05	1.9	1.9	3.7	0.61	0.42	0.73	1.9	580
	78	12.6	87.0	8.0	5.0	1.10	0.04	1.5	1.7	4.8	0.55	0.44	0.68	2.8	
	116	23.0	86.6	7.4	6.0	1.03	0.05	1.4	2.1	3.9	0.58	0.50	0.67	1.9	550
375	6	24.6	86.7	7.3	6.0	1.01	0.05	1.5	2.4	3.5	0.60	0.51	0.69	1.5	720
	42	34.8	86.7	7.3	6.0	1.01	0.05	1.4	2.2	3.6	0.60	0.50	0.68	1.6	530
	120	48.5	86.7	7.2	6.1	1.00	0.05	1.5	2.0	3.8	0.60	0.49	0.65	1.9	590
400	2		86.2	7.2	6.6	1.00	0.06	1.5	2.5	3.2	0.61	0.52	0.72	1.3	
	29		86.1	7.1	6.8	0.99	0.06	1.5	2.1	3.5	0.60	0.49	0.70	1.7	630
	62		86.7	6.9	6.4	0.96	0.06	1.4	2.5	3.0	0.62	0.53	0.69	1.2	520
	118		87.1	7.4	5.5	1.02	0.05	1.5	2.3	3.6	0.59	0.51	0.71	1.5	550

* H (% d. a. f.) = H_a + H_α + H₀.**Table 3 Ultimate analysis, hydrogen distribution, structural parameters and molecular weight of benzene-solubles from Taiheiyo coal hydrogenated with red-mud catalyst**

T _r (°C)	t _r (min.)	Yield(%) d. a. f.)	Ultimate analysis (%d. a. f.)			Atomic ratio		Hydrogen distribution* (% d. a. f.)			Structural parameters				M.W.
			C	H	O (diff.)	H/C	O/C	H _a	H _α	H ₀	f _a	σ	H _{au} /Ca	H ₀ /H _α	
200	13	6.4	80.9	10.3	8.8	1.53	0.08	0.8	1.6	7.9	0.29	0.62	1.11	4.9	370
	43	5.4	81.2	10.5	8.3	1.55	0.08	0.7	1.6	8.2	0.28	0.63	1.06	5.3	370
	122	5.3	80.6	10.0	9.4	1.49	0.09	0.8	1.4	7.8	0.31	0.62	1.00	5.6	400
300	8	4.9	82.6	10.5	6.9	1.53	0.06	0.7	2.0	7.9	0.29	0.68	1.00	4.0	430
	44	4.1	82.9	10.5	6.6	1.52	0.06	0.7	2.0	7.9	0.29	0.68	1.00	4.0	370
	117	5.7	83.3	10.6	6.1	1.53	0.05	0.6	1.4	8.6	0.28	0.65	0.94	6.0	310
350	5	6.9	82.4	9.8	7.8	1.43	0.07	0.8	1.4	7.5	0.34	0.57	0.86	5.3	410
	47	10.5	82.9	10.2	6.9	1.48	0.06	0.8	1.4	8.0	0.32	0.58	0.86	5.8	360
	116	11.2	83.2	9.6	7.2	1.38	0.06	0.8	2.0	6.8	0.36	0.65	0.88	3.4	360
375	5	9.1	83.5	9.6	6.9	1.38	0.06	0.9	1.6	7.1	0.36	0.59	0.85	4.3	400
	46	10.7	83.6	9.6	6.8	1.38	0.06	0.9	2.1	6.6	0.38	0.63	0.86	3.1	380
	127	13.3	83.1	9.0	7.9	1.30	0.07	0.9	2.1	6.0	0.42	0.63	0.84	2.8	380
400	7	38.5	84.1	8.2	7.7	1.17	0.07	1.4	2.1	4.7	0.51	0.53	0.84	2.3	440
	40	49.4	84.3	8.3	7.4	1.18	0.07	1.2	2.3	4.9	0.49	0.59	0.81	2.2	380
	81	53.4	84.4	8.0	7.6	1.14	0.07	1.2	2.3	4.4	0.51	0.58	0.80	1.9	
	121	66.6	84.3	8.3	7.4	1.18	0.07	1.3	2.4	4.6	0.51	0.56	0.84	2.0	390

* H (% d. a. f.) = H_a + H_α + H₀.

が大きい, σ , H_{au}/Ca , H_0/H_a はともに大夕張炭生成物のほうが小さい。分子量は, 反応温度 350°C 以上では大夕張炭生成物のほうが大きい。

3-3 水素処理反応の進行にともなう反応生成物の構造指数および分子量の変化

すでに報告した無触媒の場合の非常に温和な水素処理による石炭のベンゼン可溶性反応において, 石炭の骨格構造が影響を受けるということは従来からの実験結果からも非常に考えにくいことであるし, また純物質を用いた結果からも支持される。

したがって, 本報告の赤泥・硫黄触媒を用いた水素処理における反応生成物の構造指数および分子量の反応の進行にともなう変化を, 無触媒の場合と比較することによって, この反応における赤泥・硫黄触媒の効果を検討することができる。

すでに述べたように転化率に対する赤泥・硫黄触媒の効果は, 大夕張炭では反応物が軟化熔融状態を示す反応温度 350°C 近辺から認められるが, 反応温度 400°C では触媒効果は顕著である。たとえば, 無触媒の場合¹⁶⁾は反応温度を 400°C にし, 152分間保持しても転化率は39.7%であったが, 赤泥・硫黄触媒を用いた場合

は 400°C , 118分でもすでに71.3%まで反応が進行している。大夕張炭を赤泥・硫黄触媒の存在下に水素処理した反応生成物であるベンゼン可溶分の H_{au}/Ca を転化率に対してプロットしたのが Fig. 3-a である。また Fig. 3-a には無触媒の結果¹⁶⁾を比較のために示した。 H_{au}/Ca は赤泥・硫黄触媒の有無にかかわらず, 同一転化率ではほぼ同一の値を示す。すなわち転化率は20%までは, 転化率の増加とともに減少し, これ以上の転化率では一定の値を示す。Fig. 4-a は f_a , σ および H_0/H_a と転化率との関係を示したものである。これらの構造指数は, 転化率20%前後までは, 転化率の増加とともに, f_a は増加し, σ はほぼ一定, H_0/H_a は減少するが, H_{au}/Ca の場合と同様に, 赤泥・硫黄触媒の有無にかかわらず同一転化率ではほぼ同一の値を示し, しかも転化率は20%以上では一定値を示す。Fig. 5-a は分子量と転化率との関係を示したものである。転化率20%前後までのベンゼン可溶分の分子量は赤泥・硫黄触媒の有無による差は明らかではないが, 転化率20%以後では赤泥・硫黄触媒を用いた場合のほうが無触媒の場合に比べて明らかに大きな

Fig. 3-a Relationship between H_{au}/Ca and conversions on Oyubari coal

Fig. 3-b Relationship between H_{au}/Ca and conversions on Taiheiyo coal

Fig. 4-a Change of f_a , σ and H_0/H_a with conversions on Oyubari coal

Fig. 4-b Change of f_a , σ and H_0/H_a with conversions on Taiheiyō coal

分子量の値を示している。

太平洋炭の場合においても、転化率に対する赤泥・硫黄触媒の効果は、反応物が軟化溶融状態を示す反応温度375°C近辺から認められ、反応温度400°Cにおいて触媒効果は顕著である。たとえば、無触媒の場合¹⁰⁾は反応温度を400°Cにし、181分間保持しても転化率は56.3%であったが、赤泥・硫黄触媒を用いた場合は400°C、121分でもすでに85.9%まで反応が進行している。太平洋炭の水素処理反応生成物であるベンゼン可溶分の H_{au}/Ca (Fig. 3-b), f_a および H_0/H_a (Fig. 4-b) は大夕張炭の場合と同様に、赤泥・硫黄触媒の有無にかかわらず、同一転化率ではほぼ同一の値を示し、転化率は20%までは、転化率の増加とともに減少、あるいは増加し、これ以上の転化率では一定の値を示した。 σ (Fig. 4-b) は大夕張炭の場合と異なり明らかに減少の傾向を示し、分子量 (Fig. 5-b) は大夕張炭の場合に比べて増加の傾向が非常に小さい。

以上の結果からわかるように、転化率が20%前後までの最初に進行する反応過程においては、Fig. 1, Fig.

Fig. 5-a Relationship between molecular weight of benzene-solubles and conversion on Oyubari

Fig. 5-b Relationship between molecular weight of benzene-solubles and conversion on Taiheiyō coal

2に示したように両炭種の転化率に対する赤泥・硫黄触媒の効果はほとんど認められない。またベンゼン可溶分の構造指数および分子量についても赤泥・硫黄触媒の有無にかかわらず転化率の増加とともにほぼ同様な経過を経て変化する (Fig. 3~Fig. 5)。このことは転化率20%前後までの初期反応過程では赤泥・硫黄触媒の存在下においても無触媒の場合¹⁰⁾と同様、石炭質中の構造単位の大きさに分布のある部分が石炭質から直接熱的反應によって分離し、留出してベンゼン可溶分になるような反應が起きており、このような過程に対しては赤泥・硫黄触媒は水素添加作用などの触媒作用を示さないことを示している。

一方、転化率20%以上の反応過程においては、両炭種の転化率に対する赤泥・硫黄触媒の効果は明らかに認められ (Fig. 1, Fig. 2), また同一転化率におけるベンゼン可溶分の分子量は触媒を用いた場合のほうが

大きな値を示し、触媒を用いることによって大きな分子がベンゼン可溶分中に含有されてくることがわかる (Fig. 5)。しかしながら、ベンゼン可溶分の構造指数は触媒の有無にかかわらず、ほぼ同一の一定値を示す (Fig. 3, Fig. 4)。また転化率20%以上の反応過程においては、反応物の軟化溶融状態の出現によって示されるように、この反応条件下では試料炭が軟化溶融し液相状態で反応が進行しているものと推察される。したがって、赤泥・硫黄触媒はこのような試料炭が軟化溶融する温度以上で、かつ本研究のような温和な条件下では、ベンゼン可溶分の構造指数を変化させずに試料炭を可溶媒化する反応を促進し転化率を増大させるものと考えられる。またこの範囲で赤泥・硫黄触媒の有無や転化率の変化にかかわらず構造指数が一定値を示すことは、この過程に関与する両炭種の石炭質が比較的均質な構造を有していることを示唆しており、赤泥・硫黄触媒の使用によってベンゼン可溶分の分子量が大きくなることは、たとえば構造単位間結合の切断が末端ではなく、構造単位体の多量体の可溶媒化物を生成するような切断が行なわれるような効果があるものと推察している。

4. 総 括

石炭の高圧水素処理反応過程および反応生成物の構造に及ぼす赤泥・硫黄触媒の効果を高分解能 NMR スペクトル分析を用いて、反応生成物であるベンゼン可溶分の構造変化に基づき検討し、無触媒の場合と比較し考察した。

赤泥・硫黄触媒の転化率に対する効果は軟化溶融状態の出現以後、つまり反応物が液相状態を呈しはじめる反応温度、大夕張炭では 350°C 以上、太平洋炭では 375°C 以上で認められた。

転化率20%前後までの初期反応過程は、赤泥・硫黄触媒の存在下においても無触媒の場合と同様、石炭質中の構造単位の大きさに分布のある部分が石炭質から直接熱的反応によって留出してベンゼン可溶分になるような過程であり、このような過程に対しては赤泥・硫黄触媒は水素添加作用などの触媒作用を示さないものと推測される。

一方、転化率20%以上の反応過程は、上述した試料炭が軟化溶融し液相状態で反応が進行するような過程

であり、この過程に関与する石炭質は比較的均質な構造を有しており、赤泥・硫黄触媒の使用によって、例えば構造単位間結合の切断が末端ではなく、構造単位体の多量体の可溶媒化物を生成するような切断が行なわれ、反応が促進されるものと推察される。

本研究に対する北海道大学工学部・石井忠雄教授ならびに北海道工業開発試験所・上田成氏の有益な討論に対して厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) たとえば, S. Weller, M. G. Pelipetz, S. Friedman, H. H. Storch, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 330 (1950)
- 2) 石井, 真田, 武谷, 工化, **71**, 1783 (1968)
- 3) 石井, 真田, 武谷, 工化, **72**, 1269 (1969)
- 4) 伊藤, 牧野, 梅田, 武谷, 上田, 燃協誌, **50**, 919 (1971)
- 5) 上田, 前河, 石井, 武谷, 燃協誌, **50**, 938 (1971)
- 6) 武谷, 石井, 伊藤, 久郷, 林, 前河, 真壁, 牧野, 山口, 横山, 赤間, 小池, 長井, 広田, 燃協誌, **41**, 466 (1962)
- 7) 武谷, 石井, 伊藤, 久郷, 林, 前河, 真壁, 牧野, 山口, 横山, 相沢, 長井, 赤間, 小池, 広田, 北大工学部研究報告, 第35号, p. 151 (1964)
- 8) 坂部, 小郷, 左雨, 鈴木, 堀江, 神林, 大久, 高橋, 舟木, 燃協誌, **40**, 535 (1961); 工化, **65**, 297 (1962)
- 9) 坂部, 小郷, 左雨, 堀江, 神林, 高橋, 渡辺, 大久, 高橋, 舟木, 工化, **66**, 735 (1963)
- 10) 長井, 赤間, 工化, **67**, 1260, 1266 (1964)
- 11) 石井, 前河, 武谷, 化学工学, **29**, 988 (1965)
- 12) 前河, 下川, 石井, 武谷, 工化, **73**, 2347 (1970)
- 13) 前河, 下川, 石井, 武谷, 燃協誌, **46**, 927 (1967)
- 14) 前河, 上田, 長谷川, 横山, 広木, 吉田, 燃協誌, **49**, 908 (1970)
- 15) 吉田, 前河, 石井, 武谷, 日化, **1972**, 1885
- 16) 吉田, 石井, 武谷, 日化, **1972**, 1892
- 17) G. I. T. McConnell, F. J. Pinchin, *Fuel*, **38**, 252 (1959); *ibid.*, **40**, 81 (1961)
- 18) 武谷, 伊藤, 鈴木, 横山, 燃協誌, **43**, 837 (1964)
- 19) J. K. Brown, W. R. Ladner, *Fuel*, **39**, 87 (1960)

〔討 論〕

座長 伊藤 博徳 (北大工)

武谷 (北大工) Fig. 5b- (太平洋炭) の分子量と転化率の関係は点のバラツキからみると、転化率ほぼ 20% 以上においても触媒の有無により大差ないのではないか。前河氏の次の報文と矛盾はないのか。

吉田 転化率ほぼ 20% 以上では、触媒を用いたほうが大きいと考えている。前河氏の場合は溶剤分別により、分子量 300~800 の値を得ているが、この場合は分別しない生成物であり、400 位の値となっており矛盾はない。

座長 反応時間の短い場合の生成物が、その後の反応時間の長い場合の生成物中にも含まれるのか。

吉田 そうだ。生成物の構造をさらに明確にするために、生成物の溶剤分別、段階的水素処理などを行っている。

山本 (九大生産研) Table 2, 3 において、酸素含量の減少傾向が、大夕張炭に比べ太平洋炭が小さいのはなぜか。

吉田 この場合はベンゼン可溶分の値のみなので、残渣炭の酸素含量を含めたバランスから考える必要があるが、このベンゼン可溶分のみから考えると太平洋炭の酸素は構造的に脱酸素されにくいと思われる。

大内 (公害資源研) 触媒中の酸化鉄の水素化分解過程における形態変化が転化率に及ぼす影響はどうか。

吉田 私はやっていないが、水素雰囲気中で酸化鉄は硫黄が存在すると最終的には FeS になることが認められている³⁾。

大内 太平洋炭の 200°C の時のベンゼン可溶分の収率が反応時間が長くなると減少しているが、なぜか。

吉田 200°C 位では硫黄がそのままの形で残っているなど、抽出の際の誤差のためと思われるがはっきりとはわからない。

座長 分子量を考慮し構造単位をベースにして水素分布の変化を検討したら H_0 が減ることになるか。

吉田 検討してみたいと思う。

真田 (公害資源研) 加熱するだけで大夕張炭のような粘結炭は軟化溶融し、太平洋炭のような非粘結炭

では軟化溶融しないが、水素の存在下では触媒の有無にかかわらず太平洋炭でも軟化溶融するか。

吉田 400°C, 2 時間程度では、触媒の有無にかかわらず太平洋炭でも均一に軟化溶融する。

西田 (尼崎コークス) 何故、赤泥・硫黄触媒を用いるのか。実験方法で媒体油を使用せずに固体と気体との反応条件を選んだのはなぜか。

吉田 赤泥・硫黄触媒は北大工学部で長い間使われてきており、生成物、反応機構などのデータの蓄積があり、比較的触媒活性が低いので構造研究には適していると考えている。また、生成物の構造解析に影響があるので媒体油は使わなかった。

吉村 (阪府大) 転化率 20% 位までが構造指数の変化が大きく、それ以上の転化率では変化がほとんどないのはなぜか。

吉田 物質収支からみると転化率ほぼ 20% までは、ガスの発生はあまりないので、構造単位にバラツキのあるものが原炭中にもともと含まれていて、それが順次留出してくると推察している。転化率約 20% 以上では均一な構造部分のものがベンゼン可溶分となっている。

大内 大夕張炭、太平洋炭とも転化率約 20% 付近で構造指数が変わっているが、これは転化率 20% 付近を境にして、20% 前では粒子として反応し、20% 後では液状で反応するという違いがあるためではないか。

吉田 そうとも考えられるが、原炭のピリジン抽出率、残渣炭の湿潤熱の値から考えて 20% 位の不均質な構造部分が存在するものと考えている。両炭の石炭化度がかなり違うのに、何れも 20% 位の不均-物質を考えるのはおかしい。

大内 原炭のピリジン抽出率でも両炭では同じでなく大夕張炭ではもっと多いのではないか。

大沢 (石炭技研) ビトレインでは石炭化度による抽出率の差が明らかに認められるが、実験に使用している原炭ではよくわからない。

西田 水素消費量は触媒の有無により異なるのではないか。それと生成物の構造の関係はどうか。

吉田 この実験条件では、大過剰の水素が存在しており、触媒の有無による水素消費量の有意な差は認められなかった。

**A Study of Coals Mildly Treated with Hydrogen under
High Pressure Using High Resolution Nuclear
Magnetic Resonance Spectroscopy**

—On the Effect of Red-mud and Sulfur Catalyst—

by Ryoichi Yoshida, Yousuke Maekawa & Gen Takeya*

(Government Industrial Development Laboratory,
Hokkaido, *Hokkaido University)

SYNOPSIS:—The effects of red-mud and sulfur catalyst on the reaction process of coals treated with hydrogen under high pressure and the chemical structure of the resulting reaction products were discussed on the basis of the changes in the chemical structure of benzene-solubles using high resolution NMR spectroscopy. These were compared against the results obtained when no catalysts were used.

The effects of red-mud and sulfur catalyst on the conversion were recognized in reaction temperatures (over 350°C in Oyubari coal and over 375°C in Taiheiyo coal) after the onset of the plastic state, namely after the reactants entered the liquid phase.

In the initial reaction course of hydrogen treatment under high pressure up to a conversion of 20 wt. % or thereabouts, it may be said that insofar as this process is concerned, regardless of the presence of red-mud and sulfur catalyst, the results are the same as that when no catalyst was used. Namely, up to a conversion of 20 wt. % or thereabouts the portion of the coal substance in which an uneven distribution of aromatic rings is seen in the structural units, can be dealt with thermal reaction resulting in separation and distillation to benzene-solubles. Red-mud and sulfur catalyst has no catalytic action such as hydrogenation in such a process. On the other hand, in the reaction course after 20 wt. % conversion, it may be said that the reaction of the sample coal proceeds through a plastic state on to a liquid phase, and the chemical structure of coal related to this process is comparatively uniform. In this reaction course the presence of red-mud and sulfur catalyst causes cleavage to occur at the mid portions of the chains rather than at the bridge structures at the end of the chains.