芳香族系溶剤に対する石炭の溶解反応(I)**

— 1976年11月14日受理 —

東京大学工学部* 佐藤 寛樹, 神谷 佳男

1. 緒 言

石油資源が有限であることが認識されるにつれて、より豊かな資源である石炭からクリーンな燃料を合成する方法が、世界的に注目を集めている。なかでも、芳香族系溶剤の存在下で石炭を低度に水素化分解し、融点が低く硫黄分の少ない無灰燃料、あるいは重質燃料油を製造する、溶剤抽出法と呼ばれるプロセスが、石炭のクリーン燃料化の経済的な方法として有力視されている。P & M 法¹⁻⁴⁾、CSF 法⁵⁻⁸⁾、EDS 法⁹⁾、九工試法¹⁰⁾、などがこれらに該当する。

この溶剤抽出法と呼ばれるプロセスでは、石炭の部分的な水素化分解と溶解反応によって、溶剤抽出炭 (Solvent Refined Coal) を生成するが、この時の水素の消費量を石炭に対して 1~2% 以下に抑えることができるという。溶剤抽出炭は融点が 200℃ 程度の固体で、加熱して液体燃料として取扱うこともでき、発熱量も 9,000kcal 程度に増加している。さらに水素化分解すれば、石油系重質油に近い燃料油を合成することもできる。このプロセスは、すでにアメリカではパイロットの段階を経過したと伝えられるが、しかし、理論的にはまだ不明の点が多く、また、プロセスとしても改良すべき点・問題点を多く含んでいる。特に、わが国のようにこの方面の研究をこれからスタートする立場から見れば、学問的な立場から解析を進めながら、一步一步前進することが重要であろう。

当研究室では、芳香族系溶剤による石炭の水素化分解をとまなう溶解機構について、基礎的な立場から検討を進めることを基本とし、さらに反応を有利に進行させるために、反応条件・溶剤の種類・触媒・添加物などを明らかにすることを目的として、一連の研究を行っている。本報においては、溶剤の効果の研究を含めた基礎的な反応条件の検討結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料

試料用石炭として、大夕張洗炭を60メッシュ以下に

粉碎したものを、乾燥器中で 105℃、2 時間乾燥して用いた。溶剤としてはテトラリンおよび α-メチルナフタリンを用いたが、いずれも市販品を酸・アルカリ洗浄後蒸留して精製した。

2.2 装置および実験方法

誘導回転式オートクレーブ (容量 300ml, SUS 316) 中に石炭と溶剤を入れ、水素加圧下で十分にかくはんしつつ (500r. p. m), 所定の反応条件において反応を行なった。

2.3 分析方法

ガスサンプルは全体積を量ったのち、ガスクロマトグラフで分析した。(DMS+ Ethylbenzoate 1:1 混合物, 室温) オートクレーブ中の内容物は遠心分離後、グラスフィルター 3 G 3 でろ過し、ろ液はガスクロマトグラフで分析し、(Apiezon Glease L, 50~240℃ 昇温) 溶剤の変化を調べた。残渣はベンゼンで十分に洗浄したのち、105℃ で 2 時間乾燥して重量を量り、これより下式によって石炭の反応率を算出した。

$$\text{反応率 (wt\%)} = \left(\frac{M_S - M_R}{M_S} \right) \times 100$$

M_S ; 試料炭の重量 M_R ; 残渣の重量

ろ液とベンゼン洗液は混合して、減圧蒸留 (1 mm Hg 110℃) によって溶剤を留去し、残分は粉碎し、さらに 1mmHg, 110℃ において乾燥して SRC とした。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 反応温度の効果

Table 1 に示すように反応温度の効果は非常に大きく、残渣の重量を原炭から差し引いて算出した反応率は 400℃ 以上で数十% を超え、436℃ では 76% に達する。465℃ においても 83% 程度で、石炭のコークス化・溶剤の損失などを考え合わせると、420~450℃ が適当と考えられる。反応温度の効果に関しては多くの報告⁴⁾⁵⁾があるが、いずれも同様の結果を得ている。また、EDS 法⁹⁾のように 450℃ 以上で反応を行なうと、石炭のガス化の割合が多くなることは Table 1 の結果からも明らかであるが、水素化反応を十分進行

*東京都文京区本郷7-3-1 **本報を「石炭の分解抽出に関する研究 (第1報)」とする

Table 1 Effect of reaction temperature

Experimental No.	1	2	3	4	5
Coal (g)	20.03	20.00	20.00	20.01	20.01*
Tetralin (")	60.01	60.05	60.47	60.05	60.38
Tetralin/Coal	3	3	3	3	3
Reaction condition					
Temperature (°C)	378	407	436	465	436
React.time (min)	120	120	120	120	120
Initial press. (Kg/cm ²)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Coal conversion (wt%)	29.8	59.3	75.7	83.1	77.6
H ₂ (cc)	0	40	760	2170	690
CH ₄ (wt% to coal)	0.46	1.47	4.48	8.48	4.48
C ₂ H ₆ (")	0.21	0.38	0.83	3.76	0.97
C ₂ H ₄ (")	0.01	0.02	0.04	0.11	0.04
C ₃ H ₈ (")	0.01	0.02	0.07	0.29	0.08
C ₃ H ₆ (")	0.01	0.04	0.13	0.71	0.14
Tetralin (g)	52.08	48.06	36.36	12.83	37.19
Naphthalene (")	3.10	7.26	14.54	18.33	15.18
trans-Decalin (")	0.47	1.47	5.08	10.18	5.19
cis-Decalin (")	0.28	0.25	0.29	0.08	0.29
Recovered solvent**(wt%)	93.2	95.0	93.1	69.0	95.8

* coal; deashed by 1N HCl

** recovered solvent means the total recovered carbon from solvent as tetralin, decalin and naphthalene

させることができるので、残渣を容易に分離し、これを水素源に使うという方法は、興味深い一つの方式であると考えられる。

また、森田ら¹¹⁾によって、窒素雰囲気下では約 420℃ を超えると抽出率が減少するが、水素雰囲気下では引き続き増大することが報告されている。これは、石炭の溶剤抽出物は高温において再び縮合し、不溶化することを示し、水素が縮合を抑制していること

を示している。

反応後にガスの生成が認められるが、ほとんど水素と炭化水素で、炭化水素ガスの大部分はメタンであり、若干のエタンとさらに少量のプロパンを含む。水素の発生は 436℃ 以下ではあまり多くないが、465℃ では非常に多い。

テトラリンは脱水素されてナフタリンになるが、この時の脱水素量に比べて水素ガスの生成量は少ない。たとえば、No. 3 の実験において、気相中に生成した水素ガスは 0.085 g であるが、テトラリンがナフタリンに変化した時に発生した水素は 0.30 g である。したがって、テトラリンの脱水素により生成した水素の大部分は、石炭の水素化に使用されたと考えられる。

溶剤として使用したテトラリンは、おもに脱水素されてナフタリンになるが、同時に少量の cis- および trans-デカリンを生成する。436℃ 以上では trans-デカリンの生成量がとくに多く、これは水素化反応により生成するものであろう。テトラリンとその脱水素生成物を合わせた物質収支は、436℃ 以下では 90% 以上ではほぼ良好であるが、465℃ では低い。これは、ナフタリン以外の化合物への分解、石炭との結合、およびナフタリンの結晶が析出したことによる回収不良などが原因と推定される。

Table 2 Effect of reaction time

Experimental No.	6	7	3
Coal (g)	20.01	20.03	20.00
Tetralin (")	60.34	60.57	60.47
Tetralin/Coal	3	3	3
Reaction condition			
Temperature (°C)	436	436	436
React.time (min)	30	60	120
Initial press. (Kg/cm ²)	10.0	10.0	10.0
Coal conversion (wt%)	66.0	67.9	75.7
H ₂ (cc)	290	580	760
CH ₄ (wt% to coal)	2.39	3.26	4.48
Tetralin (g)	47.81	37.19	36.36
Naphthalene (")	9.47	15.18	14.54
trans-Decalin (")	2.44	5.19	5.08
Recovered solvent(wt%)	99.0	95.0	93.1

Table 3 Effect of hydrogen press.

Experimental No.	8	9	10	11
Coal (g)	20.01	20.01	20.00	20.01
Methylnaphthalene (u)	45.61	45.61	45.61	45.61
Tetralin (u)	14.38	14.38	14.38	14.38
Methylnaphthalene /Tetralin	3	3	3	3
Reaction condition				
Temperature (°C)	436	436	436	436
React.time (min)	30	30	30	30
Initial press. (Kg/cm ²)	10.0	20.0	30.0	40.0
Coal conversion (wt%)	44.9	50.0	53.2	54.0
H ₂ (cc)	140	-390	-720	-1390
CH ₄ (wt% to coal)	4.65	4.21	4.53	3.95
Methylnaphthalene (g)	31.29	30.63	31.46	29.64
Tetralin (u)	4.20	4.48	4.74	5.47
Naphthalene (u)	14.51	13.43	14.04	11.58

Table 4 Effect of Tetralin/Coal

Experimental No.	12	13	14	15
Coal (g)	7.50	12.00	20.00	30.00
Tetralin (u)	60.13	59.85	59.56	59.71
Tetralin/Coal	8	5	3	2
Reaction condition				
Temperature (°C)	403	403	403	403
React.time (min)	120	120	120	120
Initial press. (Kg/cm ²)	10.0	10.0	10.0	10.0
Coal conversion (wt%)	67.3	64.5	60.2	—
H ₂ (cc)	100	230	170	240
CH ₄ (wt% to coal)	1.76	1.39	1.44	1.38
Tetralin (g)	51.38	49.26	46.79	—
Naphthalene (u)	4.24	5.38	7.57	—
trans-Decalin (u)	0.99	0.92	1.07	—
Recovered solvent(wt%)	94.1	92.8	92.8	—

なお、この系から石炭を除いたブランクテストにおいては、ナフタリンの生成は少なく、一方デカリンはナフタリンに比べてかなり多く生成している。したがって、石炭の存在しない系では脱水素反応の関与は少ないが、水素化反応は若干起こると考えられる。石炭の存在する系で脱水素反応が著しく増大するのは、石炭の水素受容性ととも、石炭中の灰分が触媒作用¹²⁾¹³⁾をしているのではないかと考えられる。そこで、石炭を IN HCl で24時間洗浄し、灰分中のアルカリおよびアルカリ土類の金属を除去した石炭を用いて行なった実験が No.5 であるが、触媒作用を示すといわれる鉄・チタンなどの除去が十分でないと考えられることや、テトラリンの強い水素供与性にかくれてしまったこともあって、脱灰の効果は認められなかった。

3.2 反応時間の効果

436℃ において石炭の反応率は30分で 66%, 120分でも 76% にすぎず、大部分の反応は30分以内に終了しており、石炭の初期の溶解反応が非常に速いことがわかる。これに対し、水素・メタンの生成量は共に漸増しており、石炭の水素化分解とは無関係に、それぞれテトラリン・石炭の熱分解によるものであることを示している。したがって、反応時間をあまり長くすることは無意味であるだけでなく、溶剤の損失・石炭のガス化による損失という面からもマイナスであるので、この実験の系では30分で十分あろう。反応時間の効果については、森田ら¹¹⁾によって、赤平炭を用い 350~450℃ の温度範囲において検討されており、高温ほど初期に反応が飽和するという結果を得ている。

なお、テトラリンの減少量から見ると、初期の溶解

Fig. 1 Effect of hydrogen press. on coal conversion & ΔH_2

反応では水素の消費量は少ない。このことは、反応初期においては石炭中で比較的水素に富んだ部分がまず溶解し、しだいに水素の消費量を増しつつ、石炭中で水素に乏しい部分が溶解していくことを示している。

3.3 水素分圧の効果

溶剤としてテトラリンのみを使用した実験では、水素分圧 0~30kg/cm² (ゲージ圧) において石炭の反応率はほとんど変わらない。(Fig. 1 A) また、メタン・エタンなどの生成も同様であり、さらに、テトラリンの減少、ナフタリン・デカリンの生成量も全く同様で、水素分圧の効果は全く認められない。この事実、一見、気相の水素が反応に関与していないことを示しているかのようにであるが、正確には、テトラリンの水素供与性の効果の方が気相水素の効果よりもはなはだしく大きいことに起因するといえる。

上記のことを実証するために、 α -メチルナフタリンでテトラリンを 25% にまでうすめて実験を行なった結果、温度の効果ほど大きくはないが、明らかに水素分圧の効果が認められた。(Fig. 1 B) この、溶剤の水素供与性と水素分圧との関係は、Exxon の研究⁹⁾においても同様の結果が得られている。また、さらに水素圧を高め、触媒を用いて溶剤を水素化する過程を導入すれば、溶剤の水素供与性を問う必要は少なくなると考えられ、この点に関しては Orchin ら¹⁴⁾による研究がある。

また、テトラリンの脱水素による水素の生成があるにもかかわらず、気相水素は、水素分圧 20kg/cm² で 0.035g, 40kg/cm² では 0.124g 減少しており、一方テトラリンは水素分圧が高くなるにしたがって減少量が少なくなっていて、気相水素の反応への関与が明らかである。この気相水素の反応は、石炭との直接的な反応ではなく、溶剤がまず水素化され、溶剤から石炭に水素が供与される過程を経るものと考えられる。

3.4 テトラリン/石炭 の効果

テトラリンの使用量を石炭の 2 倍から 8 倍まで変化させた場合、石炭の反応率はテトラリン量が増すに比例して増大しており、テトラリンが水素供与体として、また溶剤として有効に作用していることが認められる。しかし、3 倍以上での効果はそれほど大きくはない。

メタンなどの生成量はあまり変化せず、主として、石炭の熱分解によって生成したものであることを裏付けている。ナフタリンの生成量は反応石炭量に比例するが、デカリンの生成量は石炭よりもテトラリンの使

Table 5 Effect of Methyl-naphthalene/Tetralin

Experimental No.	3	16	17	18	19
Coal (g)	20.00	20.01	20.01	20.04	20.00
Methyl-naphthalene (g)	—	30.32	45.19	50.68	60.16
Tetralin (g)	60.47	30.25	15.07	9.59	—
Methyl-naphthalene/Tetralin	0 : 1	1 : 1	3 : 1	5 : 1	1 : 0
Reaction condition					
Temperature (°C)	436	436	436	436	436
React. time (min)	120	120	120	120	120
Initial press. (Kg/cm ²)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Coal conversion (wt%)	75.7	59.6	54.6	36.0	14.5
H ₂ (cc)	760	-230	-510	-230	-730
CH ₄ (wt% to coal)	4.48	9.73	11.03	9.33	7.53
Methyl-naphthalene (g)	—	13.94	22.62	26.80	35.91
Tetralin (g)	36.36	7.66	0.64	0.03	—
Naphthalene (g)	14.54	18.28	20.00	17.66	5.79
trans-Decalin (g)	5.08	2.49	0.77	0.34	—

用量に比例しており、デカリンが溶解反応とは無関係なテトラリン同士の反応によって生成することを示している。

3.5 α -メチルナフタリン/テトラリンの効果

テトラリンの一部を、水素供与性はないが溶解性は大きい α -メチルナフタリンで置き換えていった時の効果を Table 5 に示す。なお、石炭を加えないブランクテストによれば、436℃において、 α -メチルナフタリンの約 0.2% が脱メチルしてナフタリンを生成する。ただし、石炭の存在する系では、石炭およびその灰分によって反応が促進されており、脱メチルはブランクテストの時よりもかなり多くなっている。

α -メチルナフタリンのみでは石炭の反応率は 14.5% に過ぎないが、テトラリンの添加によって 50% 以上になる。メタンなどの生成量は、石炭の反応量が増加してもあまり増加しない。本質的には石炭の熱分解により生成するためであろう。テトラリンと α -メチルナフタリンの比が 1/3 以上で、溶解反応はほぼ最大に近くなるが、この時テトラリンは全く消滅しており、石炭の溶解反応には、テトラリンの水素供与性が非常に有効であることを示している。また、1/3 以上で石炭の反応率があまり増えないことは、溶剤の水素供与性は過剰にある必要がないということである。

なお、テトラリンが少量の場合には気相水素の吸収が明らかに認められ、気相水素の反応への関与が観察される。

Table 6 Elemental analyses of coal

	Coal	Deashed coal*
Volatile (wt%)	38.61	—
Fixed carbon (")	54.79	—
Ash (")	6.79	5.54
C (wt% on MAF base)	86.44	85.69
H (")	5.92	5.84
N (")	2.17	2.01
S (")	0.36	0.39
O (")	5.17	6.07
H/C (atom ratio)	0.82	0.82

* deashed by 1N HCl

3.6 石炭の分解抽出反応におけるテトラリン消費量

(反応テトラリン量/溶解石炭量)を重量比で計算すると、436℃において、30分の反応では1.0程度で、120分の反応では1.3~1.4程度になっている。つまり、反応時間を長くすると、等量の SRC を得るためにより多くの水素が消費されることになり、効率が悪い。この意味からも30分程度の反応時間が適当である。

3.7 SRC および残渣の性質

Table 6 は試料用石炭と、それを塩酸で主としてアルカリおよびアルカリ土類化合物を除去したものの元素分析表である。

Table 7, 8 はそれぞれ SRC, 残渣の元素分析の結果である。SRC の元素組成は原炭に比べて炭素および水素分がやや増加し、酸素分がやや減少している。

Table 7 Elemental analyses of extract

Experimental No. (React.temp.(°C))	1 (378)	2 (407)	3 (436)	4 (465)
Ash (wt%)	8.54	13.89	24.64	30.63
C (wt% on MAF base)	91.67	88.46	87.01	91.41
H (")	6.49	5.25	4.51	4.01
N (")	2.08	2.22	2.69	2.54
S (")	0.37	0.48	0.85	1.20
O (")	—	3.60	4.94	0.85
H/C (atom ratio)	0.85	0.71	0.62	0.53

Table 8 Elemental analyses of residue

Experimental No. (React.temp.(°C))	1 (378)	2 (407)	3 (436)	4 (465)
Ash (wt%)	0.25	0.12	0.23	—
C (wt% on MAF base)	88.47	86.89	88.14	86.82
H (")	6.60	6.81	6.67	5.81
N (")	1.76	1.65	1.98	1.78
S (")	0.28	0.20	0.16	0.11
O (")	2.88	4.45	3.05	5.48
H/C (atom ratio)	0.89	0.94	0.91	0.80

Fig. 2 Desulfurization effect & H/C of residue

酸素の減少は、カルボニル基の還元やヒドロキシル基の脱離などのゆるやかな反応とされるので、反応時間を長くすれば、さらに顕著に酸素の減少が見られるであろう。灰分の除去効果は顕著で、原炭で 6.8% であったものが抽出物では 0.12~0.25% に低下している。硫黄分・窒素分も低下していることが認められ、特に脱硫効果⁴⁾¹⁵⁾は反応温度が高い時ほど著しい。

残渣については、原炭に比して炭素分は増加しているが、水素分はむしろ低下する傾向にある。H/C は反応温度が高くなるにしたがって小さくなっており、(Fig. 2) 石炭の溶解は、水素に富んだ部分から乏しい部分へと進むことを示している。硫黄分はかなり増加しているが、これは主として無機硫黄のためと思われる。

4. 結 言

石炭のクリーン燃料化を目的として、水素の比較的低い圧力下で、芳香族系溶剤によって石炭を溶解する反応の基礎的な反応条件の検討を行なった。

この反応により、一般に低灰分・低硫黄分の溶剤抽出炭 (SRC) が得られることがわかり、反応条件については次のようなことが判明した。

- (1) 反応温度は、低すぎれば反応速度が極めて遅く、高すぎれば溶剤・石炭の損失が大きい。したがって、420~450℃ が適当である。
- (2) 適当な温度範囲において、反応は初期に急速に進み、30分以内に大部分の反応は終了している。

- (3) 分子状水素の反応への関与は溶剤の水素供与性に比べてかなり小さいが、溶剤の水素供与性の小さい場合には効果が認められる。
- (4) 溶剤にはテトラリンなどの水素供与性の強いものが有効であるが、大過剰に存在する必要はない。

謝 辞

研究費のご援助を頂いた、工業技術院サンシャイン計画推進本部、試料の提供ならびに工業分析をして頂いた、日本鋼管(株)技術研究所に対し深謝の意を表する。

文 献

- 1) C.H. Wright et al., OCR R & D Report No. 53
- 2) R.G. Shaver, *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry (1973)
- 3) E. B. Smith, *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry, **20**, (2), 140 (1975)
- 4) R.P. Anderson, C.H. Wright, *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry, **20**, (1), 2 (1975)
- 5) E. Gorin et al., OCR R & D Report No.39
- 6) E. Gorin et al., 8th World Petrol. Congress, Proceedings **4**, 43 (1971)
- 7) E. Gorin et al., *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry, **20**, (1), 79 (1975)
- 8) E. Gorin et al., *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry, **20**, (1), 105 (1975)
- 9) L.E. Furlong et al., National AIChE Meeting, Nov. 18 (1975)
- 10) 本田, 山田, 石油学会誌, **17** (10), 35, (1974)
- 11) 森田, 広沢, 燃協誌, **53** (564), 263 (1974)
- 12) Dilop K. Mukherjee et al., *Fuel*, **55** Jan., p.4 (1976)
- 13) A.R. Tarrer et al., *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry, **21**(5), 59 (1976)
- 14) M. Orchin et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1385 (1948)
- 15) R. H. Wolk et al., *Amer. Chem. Soc.*, division of fuel chemistry, **20**(3), 116 (1975)

Dissolution Reaction of Coal by Hydrogen-donating Aromatic Solvents

by Hiroki Sato and Yoshio Kamiya
(The Faculty of Engineering, University of Tokyo)

SYNOPSIS:—In order to clarify the mechanism of hydrogen-donor solvent extraction of coal, the reaction of Oyubari coal with various aromatic solvents under hydrogen pressure was investigated.

The solvents generally fulfilled the main role of hydrogen donation to the coal, while at the low concentrations of hydrogen donating solvent the molecular hydrogen could participate in the extraction reaction. Therefore, hydroaromatic compounds such as tetralin having highly hydrogen donating character have shown a good effect on the liquefaction of coal. The dissolution of coal required only the minimum amount of hydrogen donating solvent, about 1.0g of tetralin per 1 g of dissolved Oyubari coal, which could supply sufficient hydrogen to the thermally decomposed fraction of coal. Although high temperature was favorable for the extraction reaction, the optimum temperature was determined to be 420–450°C because of the coking and gasification of coal and loss of solvents. Since the extraction was very fast in the early stage, most of reaction completed within 30 minutes.

The gaseous products were mainly composed of hydrogen from the dehydrogenation of tetralin and methane from the thermal cracking of coal.

Coal extracts were ashless and low sulfur solid materials.