芳香族系溶剤に対する石炭の溶解反応(II)*

フェノール類の添加効果

— 1977. 11. 22 受 理 —

東 京 大 学** 佐藤 寛樹・神谷 佳男

1. 結 言

石炭を水素供与性を有する炭化水素溶媒中で加熱し、熱分解と同時に水素化、抽出を行なう、溶剤精製炭 (SRC) を製造するプロセスが、無触媒でしかも水素消費量が少ない (石炭に対し 1~2 wt%) ために、極めて経済的な石炭液化法として注目を集めている。

SRC は融点 200℃ 前後、発熱量 9,000kcal/kg 程度の低硫黄、無灰燃料であるため、そのまま発電用燃料として使用可能であるが、近年コークス製造用バインダーとしての性能も優れているといわれており、さらに触媒の存在下あるいは非存在下で水素化分解すると、H-Coal 法¹⁾²⁾や Synthoil 法³⁾⁴⁾の場合と同様に、石油系重質油に類似した燃料油に変換することも可能である。P & M 法^{5)~9)}、CSF 法^{10)~12)}、EDS 法¹³⁾はこのような広い意味での溶剤抽出法を基調としたプロセスである。

著者らは前報¹⁴⁾において、 α -メチルナフタレンおよびテトラリンを溶剤とした、大夕張炭の水素加圧下における分解抽出反応の、基礎的な反応条件の検討を行ない、この反応においては、テトラリンが水素供与体としてあるいは溶剤として有効に作用すること、反応条件は 420~450℃、30分程度が適しており、水素供与体濃度が高いときには水素分圧の効果はあまり大きくないこと、またこの反応によって、融点が低く硫黄分・灰分の少ない、クリーンな SRC が得られることなどを明らかにした。

本報においては、反応をさらに有利に進行させることを目的として、 α -メチルナフタレン-テトラリン混合溶剤にフェノール類を主とする各種の含酸素化合物を添加して、各種石炭の分解抽出反応を行ない、その添加効果を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

反応に用いた石炭は、大夕張炭・Liddell 炭 (オーストラリア炭)・太平洋炭で、おのおの 60 メッシュ以下に粉碎したものを、窒素気流中で、105℃ において 2 時間乾燥して用いた。Table 1 に各石炭の工業分析および元素分析の結果を示した。溶剤は、市販品の α -メチルナフタレンおよびテトラリンを、酸・アルカリ洗浄後蒸留して精製し、実験に供した。各種添加物は、市販特級品を原則としてそのまま用い、必要に応じて再結晶、蒸留などの方法により精製した。

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, SUS316) 中に石炭・溶剤・添加物を入れ、水素加圧下で十分にかくはんしつつ (500rpm)、所定の反応条件において反応を行なった。反応温度に達するまでに通常 45 分を要し、反応後はオートクレーブを電気炉から出して放冷した。

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水素・炭化水素ガス・CO_x の分析を行なった。

オートクレーブ中の内容物は、遠心分離後グラスフ

Table 1 Elemental analyses of sample coals

		Oyubari	Liddell	Taiheiyō
Volatile	(wt%)	38.61	39.52	—
Fixed carbon	(")	54.79	51.53	—
Ash	(")	6.79	8.95	17.22
C (wt% on daf. base)		86.44	83.44	73.81
H (")		5.92	5.81	6.18
N (")		2.17	2.13	1.47
S (")		0.36	0.58	0.43
O (" (diff))		5.17	8.04	18.24
H/C (atom ratio)		0.82	0.84	0.98

*本報を「石炭の分解抽出に関する研究 (第 2 報)」とする。

**工学部 東京都文京区本郷7-3-1

ィルター 3(11)G3 でろ過し、ろ液はガスクロマトグラフで溶剤および添加物の変化を調べた。

ガスクロマトグラフの分析条件は次のとおりである。

・ガス分析

島津 GC-3A

{ DMS+EB(1:1), $3\phi \times 4m$, 室温
{ Activated Charcoal, $3\phi \times 2m$, 100°C

・溶剤・添加物の分析

島津 GC-6A

{ Apiezon Grease L, $3\phi \times 4m$,
50~240°C (昇温)
{ Silicon OV-17, $3\phi \times 4m$,
50~240°C (昇温)

残渣はベンゼンで十分に洗浄したのち、105°C 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。

$$x = \frac{1 - M_R/M_S}{1 - A/100} \times 100$$

x : 反応率 (wt%), M_S : 試料炭の重量, M_R : 残渣の重量, A : 試料炭中の灰分の割合 (wt%)

ろ液とベンゼン洗液は、混合して減圧蒸留 (1 mm Hg, 200°C) で溶剤を追出し、残留物を SRC とした。残渣は元素分析を行ない、SRC は、元素分析の他に GPC によって分子量分布を調べた。

GPC の分析条件を次に示す。

Dupont 830 liquid chromatograph

Detector ; UV

Carrier liquid; THF

Column ; HSG-15, 30 (各々 0.5m)

Flow rate ; 1ml/min

3. 実験結果ならびに考察

石炭の分解抽出において水素化芳香族とヒドロキシル化合物の相乗効果があることは、Orchin ら¹⁵⁾によ

って報告されているが、その作用機構や生成物の差異などは未だ明らかにされていない。われわれは、この添加効果をさらに詳細に検討し、作用機構を明らかにするため、以下のような実験ならびに考察を行なった。

本報における実験条件は前報¹⁴⁾の結果に基づいて、石炭 20g, テトラリン 15g, α -メチルナフタレン 45g, 反応温度 435°C, 水素初圧 20kg/cm², 反応時間 30 分、と定めた。

3.1 水素化芳香族 およびヒドロキシル化合物の添加効果

α -メチルナフタレンを主溶剤とした大夕張炭の分解抽出反応において、水素化芳香族あるいはヒドロキシル化合物を添加物として加え、その添加効果を調べた。(Table 2) 水素化芳香族およびヒドロキシル化合物は、石炭の反応率に対して共に正の添加効果を与えた。水素化芳香族の効果はその水素供与性によるもので、この時、水素化芳香族はそれぞれの脱水素生成物になる。フェニルシクロヘキサンがテトラリンに比べて添加効果が小さいのは、添加物の回収量を見てもわかるとおり、水素供与性の強さの差によるものである。ヒドロキシル化合物の効果は、その溶解力および石炭粒子の細孔内への浸透性などによるものであろう。ここで注目されるのは、添加物およびその脱水素生成物・分解生成物を加えた回収率 (Total recovered additive) が、水素化芳香族では 100% 近いのに対して、ヒドロキシル化合物では低く、特に 2-ナフトールでは 70% にも満たないことである。

次に、水素化芳香族とヒドロキシル化合物を、同一分子内に共存、あるいは別分子に分かれた形で、同時に添加してその相乗効果を調べた。(Table 3) この相乗効果は、同一分子、別分子に無関係に極めて大きく、テトラリンのみを添加した時には石炭の反応率が

Table 2 Effect of alicyclic & hydroxyl compounds on the dissolution of Oyubari coal

Additives	Conversion of coal (wt%)	Recovered additives (wt%)	Total recovered additives* (wt%)
None	26.8	—	—
Tetralin	56.8	36.9	97.4
Phenylcyclohexane	41.0	85.9	99.4
Phenol	45.9	83.1	83.1
2-Naphthol	36.3	69.1	69.1

*Total recovered carbon from additive

Reaction conditions

Methylnaphthalene/Additive=3(weight ratio), Total solvent/Coal=3

Temp. 435°C, Initial H₂ Press. 20kg/cm², React. time 30min

Table 3 Synergistic effect of alicyclic & hydroxyl compounds on the dissolution of Oyubari coal

Additives	Conversion of coal (wt%)	Total recovered hydroxyl* compounds (wt%)	Reacted tetralin (wt%)
Tetralin	56.8	—	63.1
Cyclohexanol	89.9	59.7	—
o-Cyclohexylphenol	88.5	51.8	—
Tetrahydro-2-naphthol	99.8	49.4	—
Tetralin+2-Naphthol	96.0	68.6	71.3
Tetralin+Phenol	98.2	93.6	58.1

*Total recovered carbon from hydroxyl compound

Reaction conditions are the same as those of Table 2

Table 4 Effect of oxygenated compounds on the dissolution of Oyubari coal

Additives	Conversion of coal (wt%)	Recovered additives (wt%)	Reacted tetralin (wt%)
None	56.8	—	63.1
Phenol	89.5	93.9	65.6
Benzophenone	44.5	13.6	77.2
1,4-Naphthoquinone	47.6	0.0	85.0
Diphenylether	41.6	95.5	54.0

Reaction conditions

Methylnaphthalene 0.32mol, Tetralin 0.11mol, Additive 0.05mol

Solvent/Coal=3, Temp. 435°C, Initial H₂ Press. 20kg/cm², React. time 30min

57% 程度であったものが、両者を添加すると 90% 以上に増大した。この時、*o*-シクロヘキシルフェノールやテトラヒドロ-2-ナフトールはその脱水素生成物になるが、シクロヘキサノールは脱水反応によってベンゼンになり、フェノールの生成は微量である。なお、ここでもヒドロキシル化合物とその脱水素・分解生成物を加えた回収率は、フェノールを除いて極めて悪く、これは、石炭の抽出物や残渣と結合してしまったものであろう。また、フェノールの回収率が比較的良好なのは、ベンゼン核とナフタレン核の反応性の差によるものと思われる。なお、Table 2, Table 3 の実験におけるガス状生成物は大部分がメタンであり、添加物の種類には無関係で、石炭に対して 3wt% 前後であった。気相水素の吸収量もわずかで、差異は見られなかった。

3.2 その他の含酸素化合物の添加効果

大タ張炭の分解抽出反応において、 α -メチルナフタレンとテトラリンの 3:1 の割合の混合溶剤に、各種含酸素化合物を添加し、その添加効果を調べた。

Table 4 に見られるように、ヒドロキシル化合物の添加効果が高い正の添加効果を示し、ケトン・キノン・エー

テルなどの含酸素化合物は逆に負の効果を示した。負の効果が現われたもののうち、ベンゾフェノン、1,4-ナフトキノンは、自身が還元されて、それぞれジフェニルメタン、ナフタレンに変化した。この反応によって、テトラリンが脱水素により消費されたため、石炭に供与される水素が相対的に少なくなり、反応率が減少したものと考えられる。ジフェニルエーテルの場合は、テトラリンの反応量が少ないことから、テトラリンから石炭への水素供与が阻害されている可能性がある。

現在、石炭の分解抽出に有効な添加物として見出された含酸素化合物は、ヒドロキシル化合物のみである。ヒドロキシル化合物は、水素の消費量を増すことなしに石炭の反応率を増大させ、特に、フェノール系化合物は回収率が高いことから有用と思われる。また、溶剤抽出プロセスにおいて“Recycle solvent”⁶⁾が、その低い水素供与性にもかかわらず、好収率で石炭の抽出物を与えるのも、ヒドロキシル化合物の効果によるところが大きいのと思われる。

3.3 各種石炭に対するフェノール系化合物の添加効果とその作用機構

	Phenol	p-Cresol
Oyubari	○	●
Liddell	□	
Taiheiyō	△	
Coal	20 g	
Methylnaphthalene	0.32 mol	
Tetralin	0.11 mol	
Temperature	435 °C	
Initial H ₂ press	20 Kg/cm ²	
React. time	30 min	

Fig. 1 Effect of phenol & p-cresol on the dissolution of coal

	Tetralin	Phenol
Oyubari	●	○
Liddell	■	□
Taiheiyō	▲	△

Reaction conditions are the same as those of Fig. 1

Fig. 2 Recoveries of tetralin & phenol

○ Oyubari, □ Liddell, △ Taiheiyō
Reaction conditions are the same as those of Fig. 1

Fig. 3 Reacted tetralin/Dissolved coal

石炭の分解抽出において、溶剤中にテトラリンのような水素供与体が十分量存在するような条件で、フェノール系化合物の添加量を変えて実験を行なった結

果、Fig. 1 に見られるように、炭種によって添加効果にかなりの程度の差異が見られた。大夕張炭では、フェノールの添加量 0.02~0.05mol にかけて石炭の反応率が急激に増大し、98% にも達した。*p*-クレゾールを用いた場合もほぼ同様の結果を得た。一方、Liddell 炭や太平洋炭では、石炭の反応率は大夕張炭ほど急激な上昇を示さず緩やかに増大した。また、Fig. 2 はこの時のテトラリンとフェノールの回収率を示したものであるが、フェノールの添加によって石炭の反応率が大きく増大しているにもかかわらず、テトラリンの反応量がほとんど変わらないことは注目に値する結果である。Fig. 3 は、この時溶解した石炭量に対する反応したテトラリン量の比をとったものであるが、フェノールの添加によって、少量のテトラリン(水素)で効率よく SRC が得られることを示している。このことは大夕張で最も顕著であった。

また、フェノールの添加効果があまり大きくなかった Liddell 炭について、フェノールの添加量を 0.05

Table 6 Elemental analyses of the SRC derived from Oyubari coal with and without phenol and the residue.

	without phenol		with phenol	
	SRC	residue	SRC	residue
C	87.7	87.6	87.9	84.0
H	6.0	5.5	5.5	5.3
O (diff.)	4.6	4.9	4.8	8.1
N	1.5	1.9	1.6	2.3
org. S	0.2	0.1	0.2	0.3
inorg. S	—	0.2	—	0.4
Ash	0.1	12.3	0.2	42.7
H/C	0.82	0.67	0.75	0.64

C, H, O, N, org. S: daf base, inorg. S, ash: dry base, H/C: atom ratio

Table 7 Effect of phenol on the hydrogen distribution and aromaticity of SRC

Additive	Ha	H α	H β	H γ	fa ^b
None	0.301	0.312	0.190	0.063	0.768
Phenol ^a	0.316	0.291	0.154	0.060	0.811

a) 0.16mol in tetralin-methylnaphthalene solvent

b) x=y=2

のは大きな差異は見られなかった。しかし、吸収の弱い 400nm の波長でとるとかなり異なった形状を示した。

Fig. 4 UV spectrum of SRC (solvent; THF)

Fig.5は 260nm の波長でとった3種の石炭から得られた SRC の GPC である。これらの SRC は、435℃, 20kg/cm²(H₂), 30分の条件で得られたもので、THF には 100% 溶解した。また、分子量はポリスチレンの標準試料で近似したものである。溶出量 36付近のピークは溶剤や添加物ではなく、ピレンなどの分子量200以上の化合物である。SRC の分子量は、主に300~2,000の範囲に分布し、なだらかな形状を示している。大夕張炭に比べて Liddell 炭の SRC は高分子量の成分が多く、太平洋炭の SRC は低分子量の成分が多いが、その差はあまり大きくはない。

4. 結 言

α -メチルナフタレンを主溶剤とし、テトラリンを

Fig. 5 Gel permeation chromatograms of SRC

Detector; UV (260 nm)
Column ; HSG-15,30
Carrier ; THF
M.W. ; approximated by polystyrene

水素供与体とする、石炭の分解抽出反応における含酸素化合物の添加効果を検討し、その作用機構を考察した。

(1) 含酸素化合物の中ではヒドロキシル化合物のみが大きな添加効果を示した。また、この効果は炭種によって大きな差異が見られた。

(2) フェノール類の添加効果は、その溶解力および細孔内への浸透性のほかに、フェノール類による溶媒和、水素結合、水素供与によって、エーテル結合の熱分解開裂が著しく促進されることによるものと考えられる。

(3) ヒドロキシル化合物は、水素の消費量を増大させずに石炭の反応率を増大させることが可能で、特にフェノール系化合物は回収率が高いので実用上有用と思われる。

(4) GPC は、SRC の構成を分子量分布 という直接的な形で見ることができ、低濃度分析も可能で、SRC の分析には有力な手法である。

謝 辞

研究費の援助を頂いた、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。

文 献

- 1) C. A. Johnson, et al., *World petrol. congress. proceeding*, **4**, 55 (1971)
- 2) C. A. Johnson, et al., *Chem. Eng. Progress*, **69**, (3), 52 (1973)
- 3) S. Akhter, P. M. Yavorsky et al., 67th AIChE Meeting (1974)
- 4) S. Akhter, P. M. Yavorsky et al., 4th Synthetic Fuel from Coal Conference (1974)
- 5) C. H. Wright, et al., OCR R & D Report No. 53
- 6) R. P. Anderson & C. H. Wright, *Amer. Chem. Soc., Division of Fuel Chem.*, **20**, (1) 2 (1975)
- 7) R. P. Anderson, *Chem. Eng. Progress*, **71**, (4), 72 (1975)
- 8) B. K. Schmid, *ibid.*, **71**, (4), 75 (1975)
- 9) G. R. Pastor et al., *ibid.*, Aug., 67 (1976)
- 10) E. Gorin, OCR R & D Report No. 39
- 11) E. Gorin, et al., *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* **16**, (1), 95 (1977)
- 12) E. Gorin, et al., *ibid.*, **16**, (1), 102 (1977)
- 13) L. E. Furlong, et al., *Chem. Eng. Progress*, Aug. 69 (1976)
- 14) 佐藤, 神谷, 燃料協会誌, **56**, 103 (1977)
- 15) M. Orchin & H. H. Storch, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, (8), 1385 (1948)
- 16) 矢尾, 佐藤, 神谷, 第44回燃料協会大会予稿集 16 (1977)
- 17) E. S. Huyser & R. M. Van Scoy, *J. Org. Chem.* **33**, 3524 (1968)
- 18) L. R. Mahoney & M. A. Da Rooge, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5619 (1967)
- 19) K. U. Ingold, *Advan. Chem. Series*, **75**, 296 (1968)
- 20) J. A. Howard & E. Furimsky, *Can. J. Chem.* **51**, 3739 (1973)
- 21) D. L. Wooton, W. M. Coleman et al., *Fuel*, **55**, 224 (1976)
- 22) W. M. Coleman, D. L. Wooton et al., *J. Chromatography*, **123**, 419 (1976)
- 23) D. L. Wooton, W. M. Coleman et al., *Amer. Chem. Soc., Division of Petrol. Chem.* **22**, (2), 634 (1977)

Dissolution Reaction of Coal by Hydrogen-donating Aromatic Solvents (II)

The Effect of Phenolic Compounds

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

SYNOPSIS:—In order to clarify the effect of oxygen-containing compounds on the liquefaction of coal, four kinds of coal were treated with a mixture of tetralin and 1-methylnaphthalene at 435°C and initial hydrogen pressure of 20kg/cm² for 30mins.

It was found that phenolic compounds have a remarkable accelerating effect on the coal conversion depending on the coal charactor. The effect of phenols can be ascribed to the promotion of the scission of ether linkage according to the solvation and hydrogen donation to phenoxy radical, although some physical effect such as solvation or solubility of the coal matrix can not be discarded. Phenolic compounds increase the coal conversion without increasing consumption of hydrogen and phenols, suggesting that very selective hydrogen donation is occuring.