石炭系アスファルテンの化学 (Ⅲ)

—1981.5.29 受理—

北海道工業開発試験所 吉田 諒 一

5. アスファルテンの反応性

5.1 アスファルテンの高圧水素化分解

アスファルテンの反応性に関する研究の一環としてアスファルテンの高圧水素化分解について検討がなされている^{10)12)81)~86)}。著者ら^{82)~84)}は、アスファルテンの調製を内容積12ℓの回転式オートクレーブを使用して行った。反応温度400℃、反応圧194~259kg/cm²、反応時間123~124分の反応条件下で赤泥—硫黄触媒の存在下で高圧水素化分解を行った結果、太平洋炭では原炭基準で24.8%、大夕張炭では33.1%のアスファルテンが得られた。これらのアスファルテンについて内容積500mℓの振盪式オートクレーブを用い、反応温度400℃、水素初圧100kg/cm²、反応時間10~123分の反応条件下並びに赤泥—硫黄触媒の存在下で高圧水素化分解特性を検討した。

反応生成物分布の経時変化を図29⁸²⁾に示した。大夕張炭アスファルテンの場合に比べて太平洋炭アスファルテンにおいて転化率が高く、オイルの収率も多いが、ガスの生成量は両アスファルテンの場合においてほぼ等しい。反応時間とともにオイルは増加し、未反応アスファルテンは減少している。しかしながらガス収率の経時変化は僅かである。

図30⁸²⁾は未反応アスファルテンと反応時間との関係を一次反応として図示したものである。両アスファルテンともに直線となり、一次反応として表現できることを示している。図30の傾きより計算した速度定数を他の石炭より調製したアスファルテンの文献値¹⁰⁾¹²⁾とともに表16⁸²⁾に示した。速度定数はアスファルテンの炭素含量の増加とともに減少する傾向にあり、また著者らの研究で用いられた炭素含量の多い大夕張炭アスファルテンの構造単位の芳香族縮合環が太平洋炭アスファルテンのそれより大きいことなどを併せ考えるとアスファルテンの高圧水素化分解特性はその化学構造によって大きく支配されていることが推察される。北

図29 北海道炭アスファルテンの高圧水素化分解反応生成物分布の経時変化(反応温度: 400℃)⁸²⁾

図30 一次反応としてプロットした未反応アスファルテンと反応時間との関係⁸²⁾

表16 アスファルテンの高圧水素化分解反応速度定数 (反応温度: 400°C) および元素分析値⁸²⁾

Sample	Rate constant (min. ⁻¹)	Ultimate analysis(%d. a. f.)		
		C	H	O + N + S
Sumiyoshi coal asphaltene ¹²⁾	0.0066	81.5 ₃	6.7 ₆	11.7 ₁
Taiheliyo coal asphaltene	0.0049	86.9	6.7	6.4
Oyubari coal asphaltene	0.0044	88.6	6.6	4.8
Bruceton coal asphaltene ¹⁰⁾	0.0010 ₇	88.3 ₄	6.4 ₄	5.2 ₂

表 17 アスファルテン含量の異なる石炭液化油の高圧水素化分解反応⁸⁶⁾

Substrate*	Experiment	Reaction conditions			Solvent analysis, daf			
		Temp. (°C)	Time (min)	Catalyst	Toluene insoluble	Asphalt- enes	Oil	Conver- sion**
FB44-99	—	—	—	—	6.7	19.2	74.1	—
	1	400	60	Yes	1.3	10.2	88.5	0.56
	2	450	60	No	5.3	13.0	81.7	0.29
	3	450	1	Yes	3.1	12.7	84.2	0.39
	4	450	30	Yes	1.5	6.7	91.8	0.68
FB45-3	5	450	60	Yes	1.1	6.9	92.0	0.69
	—	—	—	—	7.3	15.0	77.7	—
	6	450	60	Yes	2.9	6.5	90.6	0.58
FB45-57	—	—	—	—	12.5	19.6	68.0	—
	7	450	60	Yes	7.1	7.8	85.1	0.54
	8	450	360	Yes	3.1	3.8	93.1	0.79
FB53-59	—	—	—	—	4.4	31.7	63.8	—
	9	450	1	Yes	3.2	20.5	76.3	0.34
	10	450	20	No	2.1	21.3	76.6	0.35
	11	450	20	Yes	1.7	8.7	89.6	0.71

*Run and batch number of centrifuged liquid product produced in 1/2 TPD PDU.

**Conversion of organic pentane insolubles to oil.

海道炭アスファルテンの高圧水素化分解には赤泥—硫黄触媒¹²⁾⁸²⁾⁸³⁾, Bruceton coal アスファルテンについては硫化錫—塩化アンモニウム¹⁰⁾が触媒として用いられたが, これらのアスファルテンの速度定数は石炭の高圧水素化分解の初期段階の速度定数⁸⁷⁾に比較して1桁小さな値であり, 石炭よりもアスファルテンの方が高圧水素化分解に対してより高い抵抗性を有することを示している。またBruceton coal アスファルテンの高圧水素化分解の430~440°Cでの活性化エネルギーは35.8kcal¹⁰⁾, 住吉炭アスファルテンの400~450°Cでの活性化エネルギーは25.9kcal¹²⁾であり, いずれも化学反応律速であることを示している。

Bockrath ら⁸⁰⁾は, PETC の1/2t/dの PDU を用いて West Virginia coal と Kentucky coal から調製されたアスファルテン含量の異なる種々の石炭液化生

成物の高圧水素化分解を Co-Mo/Al₂O₃ を触媒として行い, その際のアスファルテンの挙動について検討した。その結果を表 17⁸⁶⁾に示した。実験9および10の比較から, アスファルテンの初期の速度は Co-Mo/Al₂O₃ の添加によって増加する, つまり, 同等の転化率を得るのに Co-Mo/Al₂O₃ の使用により反応時間を20分から1分に短縮できる。また反応温度にして Co-Mo/Al₂O₃ の使用は50°C高めたと同じ効果がある(実験1と2との比較)。しかしながら, 著者ら¹²⁾⁸²⁾および Weller ら¹⁰⁾の実験では媒体油無しでアスファルテン単独を, Bockrath ら⁸⁰⁾の実験ではアスファルテンを含む石炭液化液状生成物の全体を試料としており, 反応系におけるアスファルテン濃度あるいは媒体油効果などに大きな相違があり, 厳密な比較は困難であろう。表18⁸¹⁾および表19⁸¹⁾はアスファルテンに対

表 18 ハライド触媒を用いたアスファルテン^{a)}の高圧水素化分解反応 (アスファルテン: 50g, 触媒^{b)}: 50g, 4000psi, 1 時間)⁸¹⁾

Exp. No.	Catalyst	Yields, wt pct of moisture-free asphaltene charged							Per cent reduction of insols. plus asphaltene
		Organic Benzene insols.	Asphal-tene	Heavy Oil	Light Oil	Hydro-carbon gases	Acid gases and CO	Net water	
15	None	5	67	20	2	5	1	1	22
16	NiI ₂ . 6H ₂ O	7	1	37	43	10	1	3	91
17	NiBr ₂	3	5	48	31	11	2	3	91
18	ZnI ₂	6	2	22	50	14	3	4	91
19	I ₂	4	5	25	58	13	2	2	90
20	ZnBr ₂	8	2	20	57	10	1	3	89
21	ZnCl ₂	4	7	31	37	14	1	4	88
22	SnCl ₂ . 2H ₂ O	6	10	50	21	8	1	0	83
23	CdI ₂	4	14	63	18	7	<1	3	80
25	SnI ₂	5	23	48	19	6	1	3	70

a. The asphaltene feed composition was 0.9 per cent moisture, 7.6 per cent organic benzene insolubles, 83.6 per cent asphaltene, and 7.9 per cent oil on a weight basis.

b. Does not include water of hydration.

表 19 ZnCl₂ 触媒を用いたアスファルテンの高圧水素化分解反応 (アスファルテン: 50g)⁸¹⁾

Exp. No.	ZnCl ₂ -to-asphal. weight ratio	Press. psi	Temp. °C	Time min	Yields, wt pct of moisture-free asphaltene charged					Per cent reduct. of insols. plus asph.
					Organic benzene insols.	As-phal-tene	Heavy oil	Light oil	Hydro-carbon gases	
26	1.0	2,000	425	60	5	9	29	39	13	83
21	1.0	4,000	425	60	4	7	31	37	14	88
27	1.0	8,000	425	60	2	3	45	34	15	95
28	1.0	4,000	400	60	4	9	43	36	12	86
29	1.0	4,000	450	60	6	1	23	45	19	92
30	1.0	4,000	425	15	5	8	37	30	10	86
31	1.0	4,000	425	30	4	6	39	34	11	89
32	1.0	4,000	425	120	3	4	42	38	16	92
15	0.0	4,000	425	60	5	67	20	2	5	22
33	0.01	4,000	425	60	2	41	44	7	6	53
34	0.5	4,000	425	60	4	7	52	26	11	88
35	2.0	4,000	425	60	7	2	14	48	28	90

してハライド触媒を多量に添加した場合の Kawaらの結果を示したものである⁸¹⁾。表18はアスファルテン50gに対して触媒50gを加え、4000psi (272atm), 425°C, 1時間の条件下で反応を行った結果を示したものである。無触媒ではアスファルテンの転化率は22%であるが、ハライド触媒の添加により70~91%の転化率が達成されている。特に Ni 系および Zn 系において高い転化率が達成されている。表19は ZnCl₂ を触媒として反応条件の影響を検討したものである。反応圧・

反応温度および反応時間の増加に伴いアスファルテンの転化率は増加するが、触媒濃度の増加による転化率の増加が最も著しい。しかしながら、触媒を50%以上も添加しなければ80%以上の転化率が達成されず、この結果もアスファルテンの低分子化の困難さを示している。これらのいずれの触媒^{10)12)81)~88)}もアスファルテンの高圧水素化分解に対する活性は充分とは言えず、より高活性な触媒の開発が望まれる。

また、アスファルテンの高圧水素化分解過程におけ

図31 種々の石炭液化油から得られたアスファルテンの原子比 H/C-O/C 線図⁸⁸⁾ 図32 アスファルテンの TG 曲線⁸⁸⁾

るアスファルテンとオイルの化学構造の変化についても検討がなされている^{82)~86)}。元素分析値からみると、アスファルテンからのオイル, Oil (S_2), では高圧水素化分解の進行とともにアスファルテンに比べ H/C が増加, O/C が減少し (図11)⁸⁰⁾, 水素添加とヘテロ原子の除去が同時に進行している。アスファルテンでは, 反応の進行とともに H/C および O/C ともに減少し (図31)⁸⁶⁾, 次第に芳香族構造に富んだものとなり, さらにクロマト分析および GPC 分析によれば極性官能基が除去され, 分子サイズも幾分小さくなる。図17⁸⁰⁾に示したように2環よりも大きい芳香族環系を有するアスファルテン(大タ張炭アスファルテン)では比較的容易に2環程度まで水素添加されるが, 2環程度の芳香族環系を有するアスファルテン(太平洋炭アスファルテン)では容易には水素添加されず, アスファルテンと同程度の芳香族環系を有するオイル, Oil(S_2)

を生成する。Oil (S_2) とアスファルテンとの化学構造上における主要な相違は, 原子比 H/C および O/C (図11)⁸⁰⁾, 芳香族性 fa (図17)⁸⁰⁾, 分子量 (図21)⁸⁰⁾ および平均的重合度 M_v/M_n (表 15)⁸⁰⁾において認められる。つまり, アスファルテンの高圧水素化分解においては, 3量体程度のアスファルテンが水素添加, ヘテロ原子の除去, 架橋構造あるいは部分的に飽和された芳香族環構造の開裂により単量体であるオイル Oil (S_2) に低分子化していくものと考えられる。

5.2 アスファルテンの熱的挙動

著者らはアスファルテンの有効利用あるいは新しい材料開発といった観点から, その基礎的知見を得るために5.1で調製したアスファルテンを試料としてその熱的挙動を検討した⁸⁸⁾⁸⁹⁾。図32⁸⁸⁾は窒素気流中で600℃まで加熱した場合の重量減少を示している。すべてのアスファルテンにおいて300℃から500℃までの重量

表 20 600°C まで熱処理した北海道炭およびアスファルテンの結晶子パラメーター⁸⁸⁾

Sample	$d_{(002)}$ (Å)	$L_{C(002)}$ (Å)
Soya coal asphaltene	3.46	17.5
Haboro coal asphaltene	3.44	16.2
Taiheiyo original coal	3.49	10.6
{ coal asphaltene	3.45	15.3
	3.44	18.5
Horonai coal asphaltene	3.46	16.4
Oyubari original coal	3.41	10.8
{ coal asphaltene	3.44	15.4
	3.42	19.1

* Hydrogenation was carried out by using a 12 liter rotating-type autoclave.

- : 宗谷炭アスファルテン
 ▲ : 羽幌炭アスファルテン
 ■ : 幌内炭アスファルテン
 ▲ : 太平洋炭アスファルテン
 ■ : 大夕張炭アスファルテン
 △ : 太平洋炭アスファルテン
 □ : 大夕張炭アスファルテン
- 400°C, 5~31分
 400°C, 123~124分

図33 アスファルテンの分子量と600°Cまでの熱重量減少との関係⁸⁸⁾

減少はきわめて急速に進行し、一方、500°C 以上では緩やかな減少を示している。図 33⁸⁸⁾は600°Cまでの重量減少と分子量(表15および図21)との関係を示したものである。分子量が小さい程、重量減少の程度が大きいことが伴る。表20⁸⁸⁾は600°Cまで処理した後の残渣の層間距離 d_{002} と積み重なるの厚さ L_{C002} とを示している。アスファルテン残渣の d_{002} は 3.42~3.46Å の範囲、 L_{C002} は 15~19Å の範囲にあり、原炭の残渣に比べて小さな d_{002} および大きな L_{C002} を有し、より緻密な乱層構造を呈している。一方、700~2900kg/cm²、800~1400°Cの高圧、高温でアスファルテンを処

理すると⁸⁹⁾、 d_{002} は 3.39~3.44Å、 L_{C002} は 21~66Å となり、 L_{C002} は著しく増加する。また L_{C002} の増加にともない、脱水素および脱ヘテロ原子が進行していることが明らかとなった。

6. むすび

石炭を液化してオイルを得ようとする場合、その中間生成物としてアスファルテンは存在し、アスファルテンは石炭液化生成物の物性に大きな影響を与える。そこで本稿では、アスファルテンの定義および分離方法について述べ、次いでアスファルテンの化学構造と反応性とを対比しつつ考察を進めてきたが、アスファルテンの反応性、特に液化反応性は原炭のそれに比べて乏しく、アスファルテンの低分子化に対して高活性な触媒の開発が必要であることが明らかになった。またアスファルテンの有効利用という観点からその熱的挙動についても言及した。

文 献

- W. Kawa, H. F. Feldmann, R. W. Hiteshue, ACS Div. Fuel Chem., Preprints, **14** (4), 19 (1970)
- 吉田諒一, 前河涌典, 真壁正孝, 武谷愿, 燃協誌, **55**, 322 (1976)
- R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Ishii, G. Takeya, *Fuel*, **55**, 337, 341 (1976)
- R. Yoshida, Y. Yoshida, D. M. Bodily, G. Takeya, Fourth Rocky Mountain Fuel Symposium, Salt Lake City, Feb. 9~10, 1979
- N. Kanda, H. Itoh, S. Yokoyama, K. Ouchi

- Fuel*, **57**, 676 (1978)
- 86) B. C. Bockrath, R. P. Noceti, *Fuel Processing Technology*, **2**, 143 (1979)
- 87) 吉田諒一, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷愿, 日化, **1972**, 1885
- 88) 吉田諒一, 武田詔平, 寺本信一, 松下徹, 武谷愿, 日本化学会第35秋季年会講演 (1976)
- 89) 吉田諒一, 中田善徳, 奥谷猛, 上田成, 小平紘平, 前河涌典, 吉田雄次, 第 17 回 高圧討論会講演 (1976)
- 石炭系アスファルテンなどの石炭液化生成物を取り扱った成書で最近出版されたものとしては次のようなものがある:
- 90) C. Karr, Jr. Ed., "Analytical Methods for Coal and Coal Products" Vol. I & II, Academic Press, 1978
- 91) J. W. Larsen Ed., "Organic Chemistry of Coal" ACS Symposium Series No. 71, ACS, Washington, D. C., 1978
- 92) P. C. Uden, S. Siggia, H. B. Jensen Ed., "Analytical Chemistry of Liquid Fuel Sources" ACS Advances in Chemistry Series No. 170, ACS, Washington, D. C., 1978
- 93) C. Y. Wen, E. S. Lee Ed., "Coal Conversion Technology" Addison-Wesley Pub. Co., 1979
- 94) M. L. Gorbaty, B. M. Harney Ed., "Refining of Synthetic Crudes" ACS Advances in Chemistry Series No. 179, ACS, Washington, D. C., 1979
- 95) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, "石炭と重質油—その化学と応用" 講談社, 1979
- 96) D. D. Whitehurst Ed., "Coal Liquefaction Fundamentals" ACS Symposium Series No. 139, ACS, Washington, D. C., 1980
- 97) D. D. Whitehurst, T. O. Mitchell, M. Farcasiu, "Coal Liquefaction" Academic Press, 1980
- 98) M. L. Gorbaty, K. Ouchi Ed., "Coal Structure" ACS Advances in Chemistry Series No. 192, ACS, Washington, D. C., 1981

Chemistry of Coal-Derived Asphaltenes (III)

Ryoichi YOSHIDA

(Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

SYNOPSIS:—Asphaltene is an intermediate product in coal hydroliquefaction. The properties of asphaltene exert a considerable influence on the various aspects of the primary coal hydroliquefaction products and on the reactivity of the primary product in further processing. In Part I the definition of asphaltene and methods for its separation and in Part II the chemical structure of asphaltenes were reviewed. In Part III the reactivity of asphaltenes to thermal treatment and hydrogenation are reviewed in the light of the structures of the products of these two reactions.