テトラヒドロキノリン を用いた配合炭の液化

—1983. 1. 27 受理—

東京理科大学* 河井 隆伸, 池嶋 昭一, 江角 邦男,

目黒謙次郎, 本田 英昌

九州工業技術試験所** 山田 泰弘

1. 緒 言

キノリン, 7,8-ベンゾキノリン, 1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (THQ) などのN-ヘテロ原子を含むイリス塩基¹⁾は, 石炭に対する浸漬, 膨潤, 溶解の能力が大きい。とくに THQ は, 水素供与性も高いことから, 石炭液化用の水素供与性ビヒクルとしてそのまま²⁾³⁾,あるいは他の溶剤⁴⁾や石油減圧残渣²⁾⁴⁾と組み合わせたり, さらにまた重質油やピッチの軽質化用⁵⁾としての利用が挙げられる。

近い将来, 石炭液化が実用化されるにあたり, 二銘柄以上の石炭を配合した配合炭の使用される可能性は大きく, 石炭液化におよぼす配合炭の影響を検討する意味で数件の報告⁵⁾⁶⁾があるが, その数はまだ少なく, さらに多くの方法で試みる必要があると思われる。

ここでは THQ を用い, 種々の石炭化度の微粉炭二銘柄をさまざまな割合で配合し, 液化処理したときのベンゼン可溶分 (BS) への転化率に対する影響について研究を行った結果を報告する。

2. 実 験

各種微粉炭の元素分析値および工業分析値を Table 1 に示した。元素分析は, JIS M8813 にしたがって 60 mesh 以下のものを用い, 工業分析は, JIS M8812 に準じて実際に実験に供した 60~100 mesh のものについて行った。

また液化処理は, THQ 3.0 g と, 微粉炭二種をさまざまな割合で配合し, 1.5 g としたものを tubing-bomb⁴⁾に充填した後, 前報³⁾と同様の方法で行った。配合炭の BS への転化率は, 灰分測定により, 次式に代入して求めた。

$$\text{CONVERSION TO BS} = \frac{(A-a) \times 10^4}{A \times (100-a)}$$

(wt% of daf coal)

a ; ash in dry feed coal (wt%)

A ; ash in residue (wt%)

3. 結果および考察

Fig. 1 に, 太平洋炭 (亜瀝青炭), ヤルーン炭 (褐

Table 1 Analysis of coal used

Coal	Ultimate Analysis*			Proximate Analysis**		
	C (wt% daf)	H (wt% daf)	M (wt%)	A	VM (wt% dry basis)	FC
Yallourn	61.5	4.6	12.2	0.9	45.1	54.0
Tenpoku	68.1	5.5	14.3	22.9	48.6	28.0
Taiheiyo	74.8	6.0	6.6	8.4	49.3	42.3
Wandoan	80.2	6.6	9.3	8.0	49.5	42.5
Miike	85.2	6.5	1.2	7.8	43.2	49.0

* ; by JIS M 8813

** ; by JIS M 8812, 60-100 mesh

*理学部応用化学科 東京都新宿区神楽坂1-3

**化学部 佐賀県鳥栖市宿町

Fig. 1 Conversion to BS of Taiheiyō, Yallourn, and Taiheiyō 50% + Yallourn 50% mixture in THQ at 400°C autogenous

Fig. 2 Conversion to BS of Miike, Taiheiyō, and Miike 50% + Taiheiyō 50% mixture in THQ at 400°C autogenous

炭), およびこれらの等量配合物を, 400°C 自生圧下で THQ により液化処理したときの反応時間に対する BS への転化率の変化を示す。太平洋炭, ヤルーン炭それぞれ単独の場合, BS への転化は, 最初急激であり, 10 分間の反応でほぼ BS 80% となり, その後は徐々に増加している。配合炭においても, これと類似した液化曲線が得られ, 石炭を配合したことによる影響は認められなかった。

Fig. 2 は, 三池炭(瀝青炭), 太平洋炭, およびこれらの等量配合物について行った結果である。配合炭の

液化曲線は, それぞれの石炭単独の場合の液化曲線の間に位置しているが, 反応時間が 30 分になると, 配合炭の BS への転化率は, 太平洋炭のみのときの転化率とほとんど差が無くなる。以上の結果から, 反応時間の長い領域では, 石炭の配合により BS への液化反応が促進され, 転化率に対する正の効果があるようにも思われる。

すでに報告した通り, THQ を用いて 400°C 自生圧下で 10 分間の反応を行った結果, daf C %80 以下の石炭に対し, BS への転化率は約 80% で一定値が得られた。したがって, THQ をビヒクルとして選べば, daf C %80 以下の炭種についての配合炭を液化するとき, その配合割合に無関係に約 80% の BS への転化率が与えられるものと推測できる。そこで次に反応時間を 10 分で一定とし, daf C %80 以下である 4 炭種のうちから 2 炭種ずつ選び, その割合をいろいろと変えて配合し, THQ による液化を試みた。その結果を Fig. 3 に示す。いずれの場合も, その配合割合に関係なく, 各石炭単独の場合と同じく, ほぼ BS 80% 程度の転化

Fig. 3 Conversion to BS of mixture of sub-bituminous and/or brown coals with various mixing ratios at 400°C for 10 minutes

Fig. 4 Conversion to BS of mixture of Miike + Taiheiyō or Yallourn with various mixing ratios at 400°C for 10 minutes

率が得られていることがわかる。

次に、daf C%80以上の値を持ち、THQによる10分間の反応で43.9%の転化率しか得られない三池炭と、daf C%が80以下である石炭を組み合わせで液化を行った結果を Fig.4 に示す。daf C%80以下の石炭の配合割合の増加にしたがって配合炭のBSへの転化率も上昇していき、これら両者の間には加成性が成立しているものと思われる。

Fig.1~4の結果をもとに、BSへの転化率80%を挙げることを目安とし、三池炭と太平洋炭の組み合わせで、配合割合を変え、BS80%の転化率を確保するのに必要な反応時間を確認した。その結果を Fig.5 に示す。Fig.5において、たとえば三池炭75%・太平洋炭

Fig. 5 Relation among mixing ratio, residence time, and conversion to BS of Miike + Taiheiyō mixture at 400°C autogenous

25%の配合炭では、反応時間を25分かければBS80%に達することを示している。Fig.5より、BSへの転化効果の低調な三池炭 (Fig.2) を液化する際には、その配合割合に応じて反応時間を調節すれば良好な結果が得られることがわかる。

文 献

- 1) Spencer, D., *EPRI JOURNAL*, May, 31 (1982)
- 2) 本田英昌, 燃協誌, **60**, 751 (1981)
- 3) 河井隆伸, 川島徳道, 目黒謙次郎, 本田英昌, 山田泰弘, 燃協誌, **61**, 390 (1982)
- 4) 河井隆伸, 横内 敦, 江角邦男, 目黒謙次郎, 本田英昌, 山田泰弘, 燃協誌, **61**, 746 (1982)
- 5) Sato, Y., *Fuel*, **61**, 875 (1982)
- 6) 中田善徳, 上田 成, 前河涌典, 第19回石炭科学会議前刷集, p. 218 (1982)

Liquefaction of Mixture of Different Coals by Using 1, 2, 3, 4-Tetrahydroquinoline

Takanobu KAWAI, Shoichi IKEJIMA, Kunio ESUMI, Kenjiro MEGURO
Hidemasa HONDA, and Yasuhiro YAMADA*

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science,
Science University of Tokyo
*Government Industrial Research Institute of Kyushu)

SYNOPSIS:—One bituminous, two sub-bituminous, and two brown coals were combined with various mixing ratios each other. To elucidate an effect of coal mixture on liquefaction, direct liquefactions of these coal mixtures were carried out by using 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline (THQ) as a hydrogen donor vehicle at 400°C, autogenous in tubing-bomb reactor.

Between mixing ratios and conversion to benzene soluble matter, an additive property came into existence when the residence time was 10 minutes. Particularly, in any case of the mixture made of only sub-bituminous and/or brown coals, the conversion was about 80% constantly.

Key Words

Mixture of different coals, 1, 2, 3, 4-Tetrahydroquinoline (THQ),

Direct liquefaction, Tubing-bomb reactor