石炭液化反応における分子量分布の動力学的解析

—— 一次液化油の低分子化過程 ——[†]

城 塚 正・尾 上 薫・野 々 村 著

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

従来より、石炭液化反応の速度論的解析は、溶剤抽出や蒸留分別に基づくランピングモデルにより行われてきた。しかし、これらのモデルは、反応機構や生成物を単純化して取り扱う断続的モデルであり、生成物分布、反応機構および操作条件との関係を詳細かつ定量的に把握するためには、液化反応における連続的取り扱いが必要である。そこで、本研究では、液化反応で得られた一次液化油の分子量分布をGPC法を用いて測定し、その経時変化を連続的低分子化モデルにより説明した。その結果、分子量 m が300以上の範囲では、初期の分子量分布、反応速度定数 k 、 m に対する反応次数 b が既知であれば、任意の反応時間での分子量分布が推算可能であること、また、 $m=300$ 付近を境にして低分子化速度の分子量に対する依存性が異なることを明らかにした。

緒 言

石炭液化反応は非常に多くの生成物と複雑な反応経路を有するため、従来より、速度論的解析は、溶剤抽出や蒸留分別に基づくランピングモデルにより行われてきた。この中で溶剤ランピングモデルは、Wellerら⁹⁾が最初に提唱して以後広く用いられており、生成物や反応機構を単純化していることから、反応速度に対する炭種や操作因子の影響などを議論するのに適したモデルである。しかし、単一成分として取り扱われている分別物は、実際には広い分布を示し、反応条件によっても変化することが報告されている^{4,7)}。こうしたことから、実装置の設計、最適化に際して生成物オイルの詳しい情報を必要とする場合には、蒸留分別モデルが採用されているが³⁾、生成物の量的変化を説明することを目的にして反応モデルを組み立てているため、反応機構との関連は薄いものとなっている。

以上から、生成物や反応機構の詳細な検討を行うためには、液化反応における連続的な取り扱いが不可欠であると思われる。そこで本研究では、生成物の分子量に基づく新しい速度論的解析法を石炭液化反応で得られた一次液化油の低分子化過程に適用した。実験は、石炭液化生成油を出発原料として反応温度673K, 688K, 703Kで所定の時間保持した後、ゲル浸透クロマトグラフィー（以

下GPC法）により生成物の分子量分布を測定した。そして、生成物の分子量分布が高分子量側から低分子量側へ移行するものとした連続的低分子化モデルによりクロマトグラムを解析し、速度論的知見を得たので報告する。

1. 理 論

1.1 連続的低分子化モデルの累積型物質収支式

石炭液化反応の分子量に基づく連続的低分子化モデルとして以下を導いた。

液化反応においては、昇温、降温中のみかけ反応時間が等温反応時間に比べ無視しうる場合、全反応時間は等温反応時間 t [h] として取り扱うことができる。そこで、 t における生成物分布を表す関数として、Fig. 1に示すように、分子量 m [-] である成分 W [kg] の全成分 W_0 [kg] に対する無次元重量 ω [-] を考える。

$$\omega(m, t) = W(m, t) / W_0 \quad (1)$$

次に、微小時間に m のものが M_S ($m > M_S$) に低分子化する速度 $r_P(M_S, m)$ は、 $\omega(m, t)$ に比例し、速度定数 k_P [h^{-1}] が M_S, m の関数であると仮定すると、

$$r_P(M_S, m) = k_P(M_S, m) \cdot \omega(m, t) \quad (2)$$

となる。したがって、 $M_L > m$ とすると、Eq.(2)を用いて物質収支式としてEq.(3)が求まる。

$$\frac{\partial \omega(m, t)}{\partial t} = \int_m^{M_{\max}} k_P(m, M_L) \cdot \omega(M_L, t) dM_L - \int_0^m k_P(M_S, m) \cdot \omega(m, t) dM_S \quad (3)$$

[†] 1986年5月10日受理；化学工学協会第51年会(大阪, 1986年3月)にて一部発表。

^{††} 〒160 新宿区大久保3-4-1

Fig.1 Continuous coal liquefaction model based on molecular weight distribution

ここで、 $M_{\max}$ は液化生成物の最大分子量を表す。Eq. (3) はかなり複雑な形を示しているが、特定の分子量範囲における累積を考えることにより式の簡略化が可能となる。すなわち、Eq.(3)の両辺を分子量 0 から m まで積分すれば、Eqs. (4), (5) が得られる。

$$\text{左辺} = \int_0^m \frac{\partial \omega(M_s, t)}{\partial t} dM_s = \frac{\partial D(m, t)}{\partial t} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{右辺} = & \int_0^m \int_m^{M_{\max}} k_P(M_s, M_L) \cdot \omega(M_L, t) dM_L dM_s \\ & - \int_0^m \int_0^m k_P(M_{s1}, M_{s2}) \cdot \omega(M_{s2}, t) dM_{s1} dM_{s2} \end{aligned} \quad (5)$$

Eq.(4) における $D[-]$ は全成分に対する m 以下の成分の無次元重量を表し、 D と ω の関係は Eq.(6) で示される。

$$\omega(m, t) = \left[\frac{\partial D(m, t)}{\partial m} \right] dm \quad (6)$$

さらに、 M_i の成分が m 以下の成分になる速度定数 k_T [h^{-1}] を考えれば、 k_P と k_T の関係は Eq.(7) で示される。(Appendix 参照)

$$k_T(m, M_i) = \int_0^m k_P(M, M_i) dM \quad (7)$$

Eqs. (4) ~ (7) を用いることにより、Eq.(3) が Eq.(8) として得られる。

$$\frac{\partial D(m, t)}{\partial t} = \int_m^{M_{\max}} k_T(m, M_L) \left[\frac{\partial D(M_L, t)}{\partial M_L} \right] dM_L \quad (8)$$

Eq.(8) を t について 0 から τ まで積分すれば、

$$\begin{aligned} D(m, \tau) = & D(m, 0) \\ & + \int_0^\tau \int_m^{M_{\max}} k_T(m, M_L) \left[\frac{\partial D(M_L, t)}{\partial M_L} \right] dM_L dt \end{aligned} \quad (9)$$

となる。Eq.(9) の右辺第一項は、 $\tau = 0$ における m 以下の成分の無次元重量であり、第二項は $t = 0$ で $M_{\max}$ から m までの間に存在した成分のうち、 $t = \tau$ において m 以下に転化した成分の無次元重量を示す。

ここで、 $k_P(m, M_L)$ の分子量依存性を示す式として、

べき関数表示を仮定すると、

$$k_P(m, M_L) = k \cdot M_L^a \cdot m^b \quad (10)$$

Eq.(7) より、 k_T は Eq.(11) と求まることから、

$$k_T(m, M_L) = k_b \cdot M_L^a \cdot m^{b+1} \quad (11)$$

$$k_b = k / (b + 1) \quad (12)$$

連続的低分子化モデル式として以下の累積型物質収支式を得る。

$$\begin{aligned} D(m, \tau) = & D(m, 0) \\ & + k_b \cdot m^{b+1} \int_0^\tau \int_m^{M_{\max}} M_L^a \left[\frac{\partial D(M_L, t)}{\partial M_L} \right] dM_L dt \end{aligned} \quad (13)$$

1.2 連続的低分子化モデルと溶剤ランピングモデルとの対応

Eq.(10) において、異なった M_L が m に低分子化する速度定数が常に等しい場合を考える。すなわち、

$$a = 0 \quad (14)$$

となる時には、Eq.(13) より次の微分方程式を得る。

$$\frac{\partial D(m, \tau)}{\partial \tau} = k_b \cdot m^{b+1} [1 - D(m, \tau)] \quad (15)$$

さらに、

$$C(m, \tau) = 1 - D(m, \tau) \quad (16)$$

とおけば、Eq.(17) が得られる。

$$\frac{\partial C(m, \tau)}{\partial \tau} = -k_b \cdot m^{b+1} \cdot C(m, \tau) \quad (17)$$

Eq.(17) は、ある特定の分子量 m に注目すれば、反応速度が無次元残渣重量に対して一次と仮定した従来の反応モデル式¹⁾と一致する。

そこで、連続的低分子化モデルにおいて、Eq.(17) の成立する操作範囲の検討を行うべく、以下の解析を試みた。

1.3 k_b, b の算出法

Eq.(17) を初期条件

$$\tau = 0: C(m, \tau) = C(m, 0) \quad (18)$$

のもとで解くと、Eq.(19) が得られる。

$$-\frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1 - D(m, \tau)}{1 - D(m, 0)} = k_b \cdot m^{b+1} \quad (19)$$

解析法としては、Eq.(19) において $D(m, 0)$ の関数のみを仮定して、 k_b および b の値をパラメータとしたシュミレーションから両者を決定する方法と、 $D(m, \tau)$ も関数形で表し両対数整理を行いグラフより求める方法が考えられる。ここで、本解析では、速度定数が容易に算出可能であり、さらにモデルの適用範囲を明確に示すことができる後者の方法を採用した。すなわち、Fig. 2 に示すように、反応温度 T [K] が一定の下で、 $D(m, 0)$ と $D(m, \tau)$ の m に対する相関曲線を描く。そして、任意の

Fig. 2 Analytical method of k_b and k

分子量における直線PQと曲線との交点をR,Sとすると, Eq.(19)の左辺における真数は QS/QR となり, k_b, b が求まる. 同様の操作を分子量, 反応時間, 反応温度が異なる場合に関して行った.

2. 実験方法

2.1 出発原料の調製

使用した実験装置および太平洋炭の分析値は前報⁶⁾と同様である. 実験に際しては, まず最初に, 反応に供する出発原料の調製を行った. ここで, 本実験における分子量分布の測定試料は, 溶媒であるテトラヒドロフラン(以下 THF)に完全に溶解しうるものであることを考慮して, 出発物質は液化生成物のテトラリン可溶分としたが, この調製手順を示したものがFig. 3である. すなわち, 150 meshバスの太平洋炭0.01kgと0.1kgのテトリンを内容積500mlの電磁攪拌式オートクレーブ中で十分攪拌し(500rpm), 反応温度673K, 水素初圧5.0MPa, 昇温速度15K $\cdot$ min⁻¹, 等温反応時間40min, 降温速度50K $\cdot$ min⁻¹の条件下で得られた生成物から固体残渣を除去したものであり, 収率は38.0%(d.a.f.基準)であった. ここで, 既往研究では, 灰分とイオウの低分子化反応に与える触媒作用が報告されているが^{2,8)}, 得られたテトラリン可溶分は, これらが除かれた状態となっており, 本来の低分子化速度と著しく異なる可能性がある. そこで, このテトラリン可溶分に, 分離後の固体残渣を燃焼して得られた灰分および燃焼過程で失われたイオウを捕うためにこの灰分量に対して重量比で1/10の粉末イオウを添加して出発原料とした*.

2.2 分子量測定用試料の調製

出発原料を2.1と同様の条件で昇温し, 673K, 688K, 703Kにて所定の時間反応させた. 反応後の生成油は, ろ過して灰分を除いた後に, 減圧蒸留によりテトラリンを除去して分子量分布測定用の試料とした.

* テトラリンより低沸点の軽質油も除去されるが, 出発原料であるテトラリン可溶分に対しては微量であった.

Fig. 3 Flow chart of experimental procedure

2.3 分子量分布の測定

1) GPC法の測定条件 生成物の分子量分布は, GPC法により測定した. 測定条件は, 次のとおりである. 充填剤はポアサイズの異なるポリスチレンゲル(10 nm, 50nm, 100nm)を3本のステンレスカラム(長さ300mm, 内径7.8mm)に各々充填し, ポアサイズの小さい順に直列に接続して分離カラムとした. 溶出試料の濃度は, 紫外線吸光分析計で測定した. 測定に用いた波長は254nmである. 溶媒はTHFを用い, 流量は1.0ml $\cdot$ min⁻¹である. また, カラムへの注入量は, 濃度が0.2 wt%の試料2~5 μ lとした.

2) クロマトグラムから分子量分布への変換 クロマトグラムから分子量分布曲線への変換は, 以下のように行った. まず, 変換に必要な検量線を作成する際に用いた標準物質は, 残渣および液化生成物を溶解力の近い溶剤の組み合わせで抽出したものを減圧蒸留により抽出溶剤を除去して使用した. これは, 蒸気圧平衡法(以下VPO法)による測定結果から, 溶解度パラメータの近い溶剤を組み合わせることにより, ごく狭い分子量範囲を有する分別物を得ることが可能なためである⁷⁾. 具体的には, ベンゼン-トルエン, テトラリン-ベンゼン, キシレン-エチルベンゼン, シクロヘキサノン-クメン, ヘキサノン-ヘプタン, ペンタン-ヘキサンの組み合わせにおいて, 前者での抽出後の残渣に対し後者での抽出を行い, 得られた抽出物をさらに熱天秤を用いてHe気流中で軽質成分を除いた. そして, これらの標準物質に関してVPO法で得られた平均分子量と, GPC法で得られた最大溶出容量を基に, 両者の関係を導いた. さらに,

Fig. 4 GPC chromatograms of products

分子量が526から10300までの8種類のポリスチレンを使用して、検量線の比較検討も行った。その結果、保持容量が大きな範囲では、ポリスチレンと比較して、標準物質の方が分子量が大きく、また保持容量が小さな範囲では、逆の傾向が見られた。こうして得られた検量線をもとにクロマトグラムの保持容量を分子量に変換し、クロマトグラムの高さを ω に対応させたものを分子量分布とした。

3. 結果および考察

3.1 分子量分布の多項式近似

Fig. 4に $T=673\text{K}$ で反応時間を変化させた場合のGPC法で得られたクロマトグラムを示す。また、 $\tau=0$ のクロマトグラムを2.3の手法により分子量分布に変換したものがFig. 5である。ここで、分子量分布のモデル解析に際しては、各分子量分布を規格化し(面積を1とする)、さらに任意の m における D を求める上で取り扱いが容易なことから、定量化の手法として多項式近似の適用を検討した。ここで、Figs. 4, 5より明らかなどおり、分子量分布は $M=200\sim 250$ の範囲にピレンなどからなる鋭いピーク⁵⁾が出現し^{*}、液化反応の進行に伴い、その量も増加するが、全量に対しては微少であり(分子量分布における面積比で2.8%)、分子量分布全体に対する影響は無視できるため、簡単のため分子量200から250のピークの部分は除外してなめらかな曲線で表した。近似式は二次から四次までを検討したが、波形は単一の多項式では分子量の全領域を整理できないため、ピークの前後で二つの近似式に分けて解析を行った。Table 1に各反応温度、各等温反応時間に適用した多項式を示したが、673Kの高分子量領域を除く範囲に対しては、相関係数

* phenanthrene, pyrene, benzopyrene等の3~5環の芳香族化合物の溶出容量はピークの溶出容量と一致した。

Fig. 5 Comparison between experimental and polynomial approximation curve

が次数によらず1に近い値が得られたので、二次式を採用した。Fig. 5における実線は多項式近似した分子量分布曲線を描いたものであり、実験値と非常に良い一致を示した。

3.2 生成物の分子量分布の経時変化

Fig. 6に $T=673\text{K}$ における分子量分布の経時変化を、また、Fig. 7に $\tau=3\text{h}$ における各温度での生成物の分子量分布を示した。これより反応初期の生成物の分子量は、およそ100から3000の範囲にあることが明らかとなった。この分子量分布は時間とともに低分子側に移動し、温度が高いほど低分子化が促進されることがわかる。

3.3 連続的低分子化モデルによる生成物の分子量分布の解析

τ , T を変化させた場合のEq. (19)の関係を m について整理したものがFig. 8である。この結果より、 $m \geq 300$ では、 τ , T によらず、

$$b = 0.75 \quad (20)$$

と求まった。さらに、3.4に示すとおり、求められた k のアレニウスプロットに直線性が見られることから、 $m \geq 300$ における低分子化のメカニズムは T が673Kから703Kの範囲では同一であることが予測できる。一方、 $m=300$ を境にして、 k_p の m に対する依存性が変化した。これは、低分子化反応が分子量0まで進行するとした本モデルを全分子量範囲に適用したのに対し、実際の液化反応では、反応成分の低分子化傾向が異なり、生成物は分子量80から200に収束するためであると考えられる。そこで、反応機構を定量的に評価する手がかりとなる関数 R_p を新たに導入し、以下に本モデルによる統一の整理を行った。

k_p はEq. (21)に示すように M_L の成分が低分子化する速度定数 $S_p(M_L)$ と低分子化した成分が m になる確率 $R_p(m, M_L)$ に分けて考えることが可能である。

$$k_p = S_p(M_L) \cdot R_p(m, M_L) \quad (21)$$

Table 1 Coefficients of polynomial approximation
applied to molecular weight distribution

T [K]	τ [h]	α	β	γ	δ
673	0 ($m \leq 770$)	-2.243×10^{-4}	3.595×10^{-6}	-3.122×10^{-9}	
	0 ($m \geq 770$)	1.271×10^{-3}	-8.345×10^{-7}	1.417×10^{-10}	
	1 ($m \leq 770$)	-2.064×10^{-4}	3.813×10^{-6}	-3.636×10^{-9}	
	1 ($m \geq 770$)	1.370×10^{-3}	-9.588×10^{-7}	1.711×10^{-10}	
	3 ($m \leq 590$)	-2.617×10^{-4}	5.256×10^{-6}	-5.555×10^{-9}	
	3 ($m \geq 590$)	1.649×10^{-3}	-1.454×10^{-6}	4.143×10^{-10}	-3.678×10^{-14}
	7 ($m \leq 590$)	-3.255×10^{-4}	6.200×10^{-6}	-6.624×10^{-9}	
	7 ($m \geq 590$)	2.184×10^{-3}	-2.494×10^{-6}	9.777×10^{-10}	-1.300×10^{-13}
688	0 ($m \leq 770$)	-1.169×10^{-4}	3.132×10^{-6}	-2.655×10^{-9}	
	0 ($m \geq 770$)	1.310×10^{-3}	-8.567×10^{-7}	1.412×10^{-10}	
	3 ($m \leq 500$)	-3.607×10^{-4}	7.855×10^{-6}	-1.036×10^{-8}	
	3 ($m \geq 500$)	1.565×10^{-3}	-1.300×10^{-6}	2.700×10^{-8}	
703	0 ($m \leq 680$)	-1.198×10^{-4}	3.575×10^{-6}	-3.421×10^{-9}	
	0 ($m \geq 680$)	1.205×10^{-3}	-7.658×10^{-7}	1.222×10^{-10}	
	3 ($m \leq 340$)	-1.133×10^{-3}	1.764×10^{-5}	-3.030×10^{-8}	
	3 ($m \geq 340$)	2.095×10^{-3}	-2.195×10^{-6}	5.686×10^{-10}	

$$\partial D / \partial m = \alpha + \beta \times m + \gamma \times m^2 + \delta \times m^3$$

Fig.6 Time course of molecular weight distribution

Fig.7 Effect of temperature on molecular weight distribution

Eq. (10) に示すように、 k_p にベキ関数を仮定した場合には、 k_p は Eq. (22) と変形可能であり、 S_p, R_p は Eqs. (23), (24) となる。

$$k_p = k \cdot M_L^a \cdot m^b$$

$$= k \cdot M_L^{a+c} \cdot (m^b / M_L^c) \quad (22)$$

$$S_p(M_L) = k \cdot M_L^{a+c} \quad (23)$$

$$R_p(m, M_L) = m^b / M_L^c \quad (24)$$

ここで、3.3 の解析より $a = 0$, $b = 0.75$ であり、また、次数 c は M_L のものが m に低分子化する現象を m が M_L に対する相対比の値に依存するものとして無次元化をはかるために $c = 0.75$ と設定した。以上から、 S_p, R_p は Eqs. (25), (26) と求められる。

$$S_p(M_L) = k \cdot M_L^{0.75} \quad (25)$$

$$R_p(m, M_L) = (m / M_L)^{0.75} \quad (26)$$

そこで、得られた S_p, R_p を基に $m \leq 300$ における低分子化傾向を評価した。すなわち、 k が全分子量領域において一定の下では、 $m \leq 300$ における b は m の低下に伴い 0.75 から 0.35 まで減少することが確認された。この傾向は、Eqs. (27), (28) に示すように、 M_L のものが特定分子量に低下する確率が小さくなることに相当すると考えられる。

$$R_p(m, M_L) = m^B / M_L^{0.75} \quad (27)$$

$$0.35 < B < 0.75 \quad (28)$$

B が減少し始める分子量が 300 付近であることは、定性的には、多量体成分が分解や解裂して単量体となる確率に対し、単量体がさらに低分子量成分に変化する確率が低くなり、生成物の分子量の影響を受けやすいためであると思われる¹⁰⁾。また、分子量が 300 付近で次数が変

Fig.8 Confirmation of Eq.(19)

化する傾向は、反応温度を変化させた場合にも同様であった。

3.4 k の温度依存性

Fig. 9 に k のアレニウスプロットを示したが、活性化エネルギー ΔE は $165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求まった。従来の溶剤ランピングモデルにおける ΔE の値は、反応機構により異なるが、およそ $60 \sim 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲にある^{1,9)}。 ΔE が高い温度依存性を示した理由としては、石炭を出発原料とした場合には、ランピングモデルにおける速度定数の ΔE は、多数の反応過程での平均値を示しており、熱分解などで素反応の ΔE が液化生成油の低分子化反応の ΔE に比べ小さいためであると思われる。

結 言

石炭液化反応における新しい速度論的解析法として、生成物の分子量に基づく連続的低分子化モデルを提唱し、これを一次液化油の低分子化過程に適用し、以下の点を明らかにした。

- 1) 分子量 M_L のものが m に低分子化する速度 r_P を仮定した累積型物質収支式により、連続的な分子量分布を有する液化生成油が低分子化する過程をモデル的に説明できる。
- 2) 異なった M_L が m に低分子化する速度定数がみかけ上 m のみのべき関数表示で表せる場合、従来提出されている残渣重量基準の反応モデルとの対応が可能である。
- 3) $m \geq 300$ の範囲では、初期の分子量分布、反応速度定数 k, m に対する次数 b が既知であれば、任意の反応

Fig.9 Arrhenius plots of k

時間での分子量分布が推算可能である。

- 4) $m = 300$ 付近を境にして低分子化速度の分子量に対する依存性が異なるが、この傾向を生成確率 R_P を用いて説明した。

Appendix

Eq. (7) の誘導は以下のとおりである。

Eq. (5) の第 1 項を I_1 とし、積分の順序交換を行うと、

$$I_1 = \int_m^{M_{\max}} \int_0^m k_P(M_S, M_L) \cdot \omega(M_L, t) dM_S dM_L \\ = \int_m^{M_{\max}} \{ \omega(M_L, t) \int_0^m k_P(M_S, M_L) dM_S \} dM_L$$

となるので、

$$k_{T1}(m, M_L) = \int_0^m k_P(M_S, M_L) dM_S \quad (\text{a})$$

と定義すれば、

$$I_1 = \int_m^{M_{\max}} k_{T1}(m, M_L) \cdot \omega(M_L, t) dM_L$$

となる。同様にして、Eq. (5) の第二項では、

$$k_{T2}(m, M_{S2}) = \int_0^m k_P(M_{S1}, M_{S2}) dM_{S1} \quad (\text{b})$$

となり、Eqs. (a), (b) より、一般的な k_T と k_P の関係として Eq. (7) が得られる。

$$k_T(m, M_i) = \int_0^m k_P(M, M_i) dM \quad (7)$$

Nomenclature

- a = order in Eq. (10) [—]
 B = order in Eq. (27) [—]
 b = order in Eq. (10) [—]
 c = order in Eq. (22) [—]
 $C(m, t)$ = dimensionless weight distribution of residue [—]
 $D(m, t)$ = distribution function [—]
 ΔE = activation energy [kJ·mol⁻¹]
 k = rate constant in Eq. (10) [h⁻¹]

k_b = rate constant in Eq.(11)	[h ⁻¹]
k_p = rate constant in Eq.(2)	[h ⁻¹]
k_T = rate constant in Eq.(7)	[h ⁻¹]
$M, M_i, M_L, M_S, M_{S1}, M_{S2}, m$ = molecular weight	[-]
$M_{\max}$ = maximum of molecular weight	[-]
$R_P(m, M_L)$ = probability of changes from M_L to m	[-]
$r_P(M_S, m)$ = partial decomposition rate of m to M_S	[h ⁻¹]
$r_T(m, M_L)$ = total decomposition rate of M_L to molecules below m	[h ⁻¹]
$S_P(M_L)$ = rate constant in Eq.(21)	[h ⁻¹]
T = temperature	[K]
t = time	[min], [h]
$W(m, t)$ = weight function	[kg]
W_0 = total weight	[kg]
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = coefficient of multinominal	
τ = reaction time	[h]
$\omega(m, t)$ = dimensionless weight function	[-]

Literature cited

- 1) Chiba, T. and Y.Sanada: *Nenryo Kyokai-shi*, **57**, 259 (1978)
- 2) Guin, J.A., A.R.Tarrer, J.W.Prather, D.R.Jhonson and J.M.Lee: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **17**, 118 (1978)
- 3) Ito, H., K.Mikami, T.Shiozaki, S.Ikumi, K.Murata and M.Ueda: Preprints of the 21th Coal Science Conference, Japan, p.171 (1984)
- 4) Maekawa, Y., S.Ueda, S.Yokoyama, Y. Hasegawa, Y.Nakata and Y.Yoshida: *Nenryo Kyokai-shi*, **53**, 987 (1974)
- 5) Sato, H. and Y.Kamiya: *ibid.*, **57**, 21 (1978)
- 6) Shiotsuka, T., K.Onoe and Y.Muramatsu: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 569 (1986)
- 7) Shiotsuka, T., K. Onoe, S. Yumitori and A.Nonomura: Preprints of the 50th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, p.330 (1985)
- 8) Ueda, S., Y.Maekawa, T.Ishida, G.Takeya: *Nenryo Kyokai-shi*, **50**, 938 (1971)
- 9) Weller, S., M.G.Pelipetz and S.Friedman: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1572 (1951)
- 10) Yokoyama, S., D.M.Bodily and W.H.Wiser: *ACS. Div. Fuel Chem.*, **21**, 77 (1976)

Kinetic Analysis of Molecular Weight Distribution in Coal Liquefaction

—Lowering of molecular weight of coal-derived liquid—

Tadashi Shiotsuka, Kaoru Onoe and Akira Nonomura

Dept. of Applied Chem., Waseda Univ., Tokyo 160

Key Words: Chemical Reaction, Molecular Weight, Distribution, Coal Liquefaction, Gel Chromatography, Dynamical Analysis, Donor Solvent

Lumping models have been employed for kinetic analysis of coal liquefaction based on extraction with solvent or fractional distillation.

Recently, however, considerable attention has been paid to techniques for controlling the liquefied products. Moreover, the influence of reaction conditions on distribution of the products in terms of molecular weight has not been quantitatively understood.

In this study, a continuous model based on molecular weight mass balance was applied to the lowering of molecular weight of the coal liquefaction products derived by hydrogenolysis, and it was demonstrated that: 1) Time course of molecular weight distribution of the products can be represented by the continuous model; 2) The effect of reaction temperature on molecular weight distribution was clarified; 3) The dependence of rate constant on molecular weight varies markedly in the vicinity of a molecular weight of 300.