— 技 術 論 文 —

高圧液相水素化分解および水素化脱アルキル反応の組合わせによる石炭の化学原料化

(昭和 40 年 10 月 20 日 受理)

坂 部 孜・左 雨 六 郎・堀 江 典 郎^{*1}

著者らは、高圧液相水素化分解と水素化脱アルキルの組合わせによる石炭の芳香族化学原料化についての研究を行なってきた。三池炭の液相水素化分解についてはすでに報告したが、本報では生成中軽油から抽出した中性油および酸性油の水素化脱アルキルの結果について述べる。中性油の接触水素化脱アルキルは $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒、反応圧力 30 atm、反応温度触媒層上部 500 °C、底部 580 °C で行なった。無水無灰炭当たりのケミカルズの収量は、ベンゼン 1.6%、トルエン 3.0%、キシレンおよびエチルベンゼン 4.6%、ナフタリン 13.3%、またガス状炭化水素は 44.6% であった。また酸性油の熱水素化脱アルキルについては、Wells および Long の方法によったが、フェノールとクレゾールの収率は Donath の提案と比較してあまり高くなかった。

1 緒 言

石炭類の高圧水素分解法は周知のように、かつてドイツにおいてガソリンの製造法として I. G. Farbenindustrie A.-G. によって工業化されたが、1959 年 5 月に東ドイツの Leuna において褐炭を原料として操業していた最後のプラントが休止¹⁾されて以来、このプロセスを企業化しているところはない。しかし水素化分解法は石炭の新用途開拓のための有力な手段のひとつであり、特に米国において現在に至るまで大規模な開発研究が進められている。

例えば、U. S. Bur. of Mines では 1949 年から 1952 年にかけてガソリン日産 200~300 bbl のデモンストレーション・プラントの運転を行ない^{2~4)}、ガソリン製造のコストを改善し得る可能性を示したが、Koppers Co. の Donath はこの考え方を発展させ、I. G. のガソリン製造法とハイドロ・フォーミングまたはプラット・フォーミングを組合わせ、芳香族ケミカルズを製品の 50% 以上の収率で得る方法を提案した^{5,6)}。また Carbide & Carbon Chemicals Co. で一段の高圧液相水素化分解で石炭からケミカルズを製造する方法を開発し、1952 年にパイロット・プラント運転を行なった^{7,8)}。現在では Consolidation Coal Co. が Office of Coal research から研究費の支出を受けてガソリンなどを目的としたパイロット・プラントの研究を進めている⁹⁾。

著者らは資源技術試験所において、昭和 31 年度からベンチスケールの連続試験装置を用いて水素化分解法による石炭の化学原料化の研究を行なってきた。この研究を進めるにあたっては前述の Donath の方法および Carbide & Carbon Chemicals Co. の

方法の問題点¹⁰⁾を考慮して、第一段の液相水素化分解による石炭の低分子化の反応は I. G. の方法に準じ、その主生成物の中軽油からフェノール類、塩基類を分取し、残りの中性油分を比較的低圧で水素化脱アルキルして無側鎖または短側鎖の分離し易い、需要の多い芳香族ケミカルズを主製品とする方針をとり、第一段の液相水素化分解についてはすでに報告した^{11~14)}。本報では液相水素化分解生成油の水素化脱アルキルの実験結果について報告し、石炭からのケミカルズ等の収率について考察する。

アルキルベンゼンまたはアルキルナフタリンを多量に含む炭化水素油の水素化脱アルキル法としては HDA 法などの熱的方法および Hydeal 法、Litol 法などの接触法がすでに工業化されているが、著者らは松田の方法^{15,16)}を採用した。これは水素化分解法による三池炭の化学原料化の研究を開始するにあたって著者らが第一段の液相水素化分解の研究から着手したのに対し、松田らは旧三池合成工業株式会社において第二段の水素化脱アルキルの研究から着手し、密接な連絡を保ちながら両段階の研究を同時に進めてきた過去のいきさつにもとづくものである。しかし松田らは後に主原料として石油系の接触分解軽質循環油を選び、石炭の液相水素化分解生成油を原料にした場合の物質収支については十分な結果が得られていないので、これを求めることを目的とした。

また液相水素化分解生成油は高沸点フェノール類を多く含んでおりこれを収率良くフェノール、クレゾールに変換できれば有利である。そのひとつの方法として前述の Donath は高沸点酸性油をペースト油に混合して再度液相水素化分解を行なう方法を提案した。その後アルキルフェノール類の水素化脱アルキルについて、いくつかの研究結果が発表され、そのうち Wells および Long の熱水素化脱アルキル法¹⁷⁾は脱ヒドロキシルに対する脱アルキル

*1 Tsutomu SAKABE, Rokuro SASSA, Michio HORIE 工業技術院資源技術試験所：川口市寿町。

- 1) H. H. Reif, *Chem. Technik.*, 12, 177 (1960).
- 2) J. A. Markovits et al., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 72, 349, 357, 365, 373, 379, 385 (1950).
- 3) E. A. Clarke et al., *Bur. Mines. Rept. Investigations*, No. 4944 (1953).
- 4) C. C. Chaffee, L. L. Hirst, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 822 (1953).
- 5) E. E. Donath, *Mining. Eng.*, 4, 381 (1952).
- 6) E. E. Donath, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 2032 (1954).
- 7) J. R. Collaham, *Chem. Eng.*, 59, 152 (1952).
- 8) S. D. Kirkpatrick, *ibid.*, 60, 180 (1953).
- 9) *Fuel*, 43, 69 (1964).

10) 森川, 化学工業, 6, 492 (1955).

11) 坂部, 小郷, 神林, 左雨, 鈴木, 堀江, 大久, 舟木, 工化, 63, 545 (1960).

12) 坂部, 小郷, 左雨, 堀江, 神林, 高橋, 大久, 舟木, 鈴木, 工化, 65, 297 (1962).

13) 坂部, 小郷, 左雨, 堀江, 神林, 高橋, 渡辺, 大久, 高橋, 舟木, 工化, 66, 735 (1963).

14) 坂部, 小郷, 左雨, 堀江, 神林, 高橋, 鈴木, 資源技術試験所報告, 第 61 号 (1965).

15) 松田, 高橋, 覚前, 茶島, 燃協誌, 41, 593 (1962).

16) 松田, 燃協誌, 41, 693 (1962).

17) G. L. Wells, R. Long, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 1, 73 (1962).

の選択性が高いと考えられたので、液相水素化分解により得られた高沸点酸性油を、この方法で処理した場合に Donath の方式と比較して有利な結果が得られるか否かの検討を試みた。

2 実 験

2.1 試料油

水素化脱アルキルの試料油としては、液相水素化分解連続試験装置運転 23 によって生成した中軽油（活性炭吸着油を含まず）を用いた。既報のようにこの中軽油中に当初ベース油として用いたクレオソート油の残存率は 5% 以下と考えられる。その組成は酸性油 15.3%, 塩基性油 5.5%, 中性油 79.2% であった。

2.1.1 中性油 中軽油を 15% カセイソーダ水溶液および 15% 硫酸水溶液で抽出し、残った中性油を水洗した後内径 25 mm, 長さ 900 mm, ナニワパック No. 2 を充填した精留管および内容積 3 l のステンレス鋼製フラスコを有する精留装置を用いて常圧 300°C まで精留し、この留出油を試料とした。その性状および組成は表 1 のようである。表中分子量はベンゼンの氷点降下、ヨウ素価は Wijs 法による値である。

表 1 試料とした中性油の性状および元素分析値

比重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	分子量	ヨウ素価	発熱量 (cal/g)
0.9219	1.5230	171	35.6	10.330
元素分析 (%)				
C	H	N	S	O(差)
88.79	10.34	0.18	0.08	0.61

試料油は微量の N, S, O を含むが、これらを無視すると平均分子式は $C_{12.6}H_{17.7}$ となる。また n-d-M 法による構造パラメーターは次のようになり、2 環成分、特にそのうちの 1 環が水素化されて脂環構造になっている 2 環成分を主とする点に特色がある。

%C _A	%C _R	R _A	R _T
42.7	72.9	0.91	1.77

2.1.2 酸性油 前述の 15% カセイソーダ抽出液を中和して得られた酸性油を脱水した後前述の精留装置を用いて精留して 205~300°C 留分をとり試料油とした。アセトフェノンの氷点降下による分子量は 142, 元素分析値は表 2 に示したとおりで、微量の窒素, イオウを無視すると平均分子式は $C_{9.4}H_{12.1}O$ となる。

表 2 試料とした酸性油の元素分析値 (%)

C	H	N	S	O(差)
79.66	8.59	0.40	0.08	11.27

なお水素ガスは市販ボンベ入りのものをガスタンクに貯え使用した。

2.2 水素化脱アルキルの連続試験装置

水素化脱アルキルの実験には図 1 にフローシートを示した連続試験装置を使用した。反応筒は内径 60 mm, 外径 110 mm, 有効長さ 730 mm, 材質は SEH 5 で、上部カバーは自緊式のシールとした。外部より 3 kW の電熱器 2 個で加熱し、中心部には全長にわたって内径 6 mm, 外径 12 mm の温度計さやを通し、これに触媒充填層のかごをとりつけた。固定触媒層の高さは 450 mm とし、触媒層の上部にはステンレス鋼製のリングを充填し加熱層とした。

原料油は高圧油ポンプで圧入され、予熱器の直前で水素と混合

図 1 水素化脱アルキル連続試験装置のフローシート

1: ガスメーター, 2: 3 Nm³ 水素圧縮機, 3: レシプロ型油圧送機, 4: バイパス用スロットルバルブ, 5: 蓄圧器, 6: 予熱器, 7: 反応筒, 8: 温水冷却器, 9: 第 1 分離器, 10: 第 1 受器, 11: 常圧受器, 12: 冷水冷却器, 13: 第 2 分離器, 14: 第 2 受器, 15: 自動圧力調整器, 16: 活性炭吸着筒, 17: 1 m³ ガスホルダー

し、予熱器（反応筒と同一構造、内部にステンレス鋼製リングを充填、内部温度 450°C）内で蒸発し、設定温度に保たれた反応筒へ導かれ、触媒層で反応した後、温水冷却器、第 1 分離器をへて液状生成物は第 1 受器に貯えられる。第 1 分離器および受器はナフタリンの結晶化を防ぐため 80°C 前後に加熱されており、ここで分離したガス状物質は冷水冷却器で冷却され、液化した低沸点生成物は第 2 分離器をへて第 2 受器に貯えられる。ガスは自動圧力調整器を通して減圧され、活性炭吸着筒を通過した後計量され、廃ガス用タンクへ導かれる。

数時間の運転の後、第 1, 第 2 受器ともバルブによって反応系から切りはなされ、内部のガスは小型ガスタンクへ放出され、液状生成物は常圧受器をへて抜き出される。

2.3 実験方法

2.3.1 中性油分の接触水素化脱アルキル 反応条件の設定に

際しては松田ら^{15,16)}の実験結果を参照し、反応圧力 30 atm, 反応温度は図 2 に示したように 500~580°C の温度傾斜法とした。松田らのメチルテトラリンによる実験の結果によると、液空間速度が一定のとき水素対原料油モル比が大であればナフタリンの収率は大きくなり、水素対原料油モル比が一定のときは液空間速度が大であればナフタリンの収率は減少する。液空間速度とモル比の組合わせと収率との関係を知るために、液相水素化分解運転 11 の中軽油（本実験に使用した試料油の量に限りがあったので）から中性油を分離し、これを試料として予備実験を行なった結果を表 3 に示した。

この結果にもとづいてナフタ

図 2 反応筒断面図、触媒層位置および温度測定位置
触媒容積 900 ml

表3 予 備 実 験

	P1	P2	P3
水素対原料油モル比	15.3	11.7	8.0
液空間速度(kg/kg触媒/hr)	0.63	0.54	0.45
ナフタリン収率(wt%)	12.4	19.4	17.3

リン収率の多いP2に近い条件をとり、本実験では液空間速度を0.5 kg/kg 触媒/hr、水素対原料油モル比を10とした。

触媒は市販の球形活性アルミナ（商品名ネオビード C-5、径3.5～5.0 mm）を600℃で6時間加熱し、デシケーター中で放冷した後Cr₂O₃ 10%、K₂O 1%、Al₂O₃ 89% になるように計算された無水クロム酸および硝酸カリウムの水溶液を含浸させ、乾燥後600℃において空気を通じつつ6時間加熱し、放冷したものをを用いた。

反応温度の調節は on-off 型の温度調節計によったが、実測値の一例を示すと図3のようであった。

図3 触媒層上部および下部の温度測定値

本実験では6回の運転を行ない、毎回の 整定運転時間は3～5時間とした。運転終了後第1受器からの生成油、第2受器からの生成油（きわめて少量）および活性炭吸着筒を水蒸気脱着して得られた油を合わせ、分離する生成水を除いた後、前述の精留装置で精留して、～75℃、75～150℃、150～210℃、210～230℃、230～290℃、290～300℃の6留分をとり、75～150℃ および 210～230℃ 留分を目的とする 生成油留分とした。290～300℃ 留分は17℃ に保って晶出してくる粗フルオレンを吸引口過してその液状部と分離した。

運転 N1 および N2 の原料油としては、試料油のみを用いた。この生成油のうち 150～210℃、230～290℃ および 290～300℃ 留分の液状部は未反応油として再度分解させるために循環原料とした。運転 N3 の原料油としては運転 N1 および N2 の生成油から分離した循環原料と試料油を混合して用い、循環原料の混入割合が運転 N1～N2 における原料油に対する循環原料の生成率の平均値と同一になるようにした。同一の方法で運転 N3 からの循環原料は運転 N4 に、運転 N4 からの循環原料は運転 N5 に、運転 N5 からの循環原料は運転 N6 に用いた。

2.3.2 酸性油の熱水素化脱アルキル 反応装置は中性油の接触水素化脱アルキルに用いたものと同じで、触媒のかわりに径2.8～5.5 mm のコークスの粒を540 g (900 ml) つめて熱媒とした。反応条件は Wells らの報文の高沸点キシレノールを試料とした場合に準じ、試料油の分子式を考慮して水素対原料油モル比を若干大きくとった。

2.4 分析法

分析はガスクロマトグラフで行なった。ガス状炭化水素、水素および生成油のうちの中性成分には島津 GC2A 型を、また酸性

成分には島津 GC1B 型を使用した。キャリアガスとしては水素については窒素を、他の成分には水素を使用した。油分の定量には追加法を用いた。

2.4.1 ガス状炭化水素および水素 ガス状炭化水素はメタンをモレキュラーシーブ 5A、4 mmφ×2 m、30℃ で、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、*n*- および *i*-ブタンを2% スクアラン-アルミナ、5 mmφ×5 m、65℃ で、水素はモレキュラーシーブ 5A、4 mmφ×2 m、30℃ で定量した。

2.4.2 ベンゼン、トルエン、およびキシレン*2 中性油、高沸点酸性油ともに脱アルキル生成油を精留し、75～150℃ 留分をベンジルジフェニル、4 mmφ×3 m、90℃ で定量した。

2.4.3 ナフタリン、メチルナフタリン、およびフルオレン 中性油の脱アルキル生成油の210～230℃ 留分をサーモル 2、4 mmφ×3 m、190℃ でナフタリン、メチルナフタリンを、また 290～300℃ 留分中の粗結晶をポリエチレングリコール 6000、4 mmφ×5 m、190℃ でフルオレンを定量した。

2.4.4 フェノールおよびクレゾール 酸性油の熱水素化脱アルキル生成油のうち 150～205℃ 留分をシリコン DC-550、6 mmφ×9 m、180℃ で定量した。

3 実験結果および考察

3.1 中性油の接触水素化脱アルキル

連続試験装置の運転結果を1時間当りの物質収支として表4に示した。表5は目的とした生成油留分の、表6は生成した炭化水素ガスの分析結果である。

表4 中性油接触水素化脱アルキルの運転結果

運 転 番 号	N1	N2	N3	N4	N5	N6
原料油圧送量 (g/hr)	502	514	502	520	518	505
試 料 油	502	514	336	341	326	315
循 環 原 料	0	0	166	179	192	190
水素圧送量 (Nl/hr)	636	675	698	724	743	810
水素対原料油モル比	9.7	10.0	—	9.8	9.9	10.6
生成油量 (g/hr)	366	376	376	404	406	393
75℃ 以下留分	9	9	6	6	7	6
75～150℃	72	70	66	69	69	66
150～210℃	59	57	57	65	66	65
210～230℃	87	93	96	100	104	96
230～290℃	95	88	104	115	116	118
290～300℃	20	30	21	20	21	19
油 分	14	23	12	12	13	10
粗 結 晶	6	7	9	8	8	9
300℃ 以上	24	29	26	29	23	23
炭化水素ガス (g/hr)	122	126	119	113	108	110
水+損失 (g/hr)	18	16	10	9	9	7
水素消費量 (g/hr)	4	4	3	6	5	5

表5 75～150℃、210～230℃ 留分 および 290～300℃ 留分からの粗結晶の組成 (wt%)

運 転 番 号	N1	N2	N3	N4	N5	N6
75～150℃ 留分						
ベ ン ゼ ン	26.6	20.4	12.8	16.2	16.3	16.6
ト ル エ ン	33.9	35.1	33.2	33.4	30.1	29.7
キ シ レ ン	36.8	41.7	45.9	42.6	46.2	46.0
そ の 他	2.7	2.8	8.1	7.8	7.4	7.7
210～230℃ 留分						
ナ フ タ リ ン	91.0	90.6	90.5	91.5	89.3	90.5
メチルナフタリン	1.9	2.2	4.8	2.1	5.2	4.0
そ の 他	7.1	7.2	4.7	6.4	5.5	5.5
290～300℃ 留分からの粗結晶						
フル オ レ ン	90.8	91.0	91.0	91.0	89.7	90.6
そ の 他	9.2	9.0	9.0	9.0	10.3	9.4

*2 エチルベンゼンはキシレンに含まれる。

表 6 炭化水素ガスの組成 (wt%)

運 転 番 号	N1	N2	N3	N4	N5	N6
メ タ ン	23.2	23.1	24.3	26.1	27.3	29.6
エ タ ン	32.9	32.8	39.2	38.0	37.9	37.4
エ チ レ ン	0.6	0.9	1.1	1.4	0.5	0.7
プ ロ パ ン	28.1	28.0	24.1	23.0	23.0	22.4
プ ロ ピ レ ン	1.1	1.1	1.8	1.7	1.3	1.3
ブ タ ン	14.1	14.1	9.5	9.8	10.0	8.6

表 7 に循環原料を使用した運転 N3~N6 における各生成物の生成率を試料油当たりの値として示した。

表 7 試料油に対する各生成物の生成率と水素消費率 (wt%)

運 転 番 号	N3	N4	N5	N6
生 成 率				
~75°C 留 分	1.8	1.8	2.1	2.1
75~150°C 留分	19.5	20.2	21.1	20.9
210~230°C 留分	28.6	29.4	32.0	30.5
粗フルオレン	2.6	2.3	2.4	2.7
循環油留分 ^{a)}	2.2	3.8	1.0	0.9
重 質 油	7.7	8.5	7.0	7.4
炭化水素ガス	35.2	33.1	33.2	34.8
水 素 消 費 率	0.7	1.6	1.5	1.7

^{a)} 原料油中の循環油を差引いた値

表 5, 6, 7 において, 運転 N5 と N6 の結果は, 運転 N1 および N2 に見られる実験の再現性を考慮すると, きわめてよい一致を示しており, 循環原料の再分解を無限にくりかえす連続運転の場合に相当する収率が得られていると考え, 両者の平均値をとって個々のケミカルズ, 炭化水素ガスおよび副生油の試料油当たりの生成率を算出し, 表 8 に示した。

表 8 ケミカルズ, 炭化水素ガスおよび副生油の生成率

	wt%	mol%
ケ ミ カ ル ズ	51.2	76.4
ベ ン ゼ ン	3.4	7.5
ト ル エ ン	6.3	11.7
キ シ レ ン	9.7	15.6
ナ フ タ リ ン	28.1	37.5
メチルナフタリン	1.4	1.7
フルオレン	2.3	2.4
炭化水素ガス	34.0	218.8
メ タ ン	9.7	103.7
エ タ ン	12.8	73.0
エ チ レ ン	0.2	1.2
プ ロ パ ン	7.7	29.9
プ ロ ピ レ ン	0.4	1.6
ブ タ ン	3.2	9.4
副 生 油	13.8	—
揮 発 油 ^{a)}	3.7	—
中 油 ^{b)}	2.9	—
重 質 油	7.2	—
損 失	2.6	—

^{a)} ~75°C 留分と 75~150°C 留分中のベンゼン, トルエン, キシレン以外の油

^{b)} 過剰の循環油, 210~230°C 留分のナフタリン, メチルナフタリン以外の油と粗フルオレン結晶に含まれた油分

芳香族ケミカルズとしてナフタリン系 39 mol% という生成率は, 先の試料油の n-d-M 法による構造パラメーターから期待された値より小さい。松田らの実験において, テトラリンからナフタリン収率 87 mol% に対しメチルテトラリンでは 81 mol% と低くなっており, さらに複雑な構造を有する本実験の試料油の場合は 2 環成分の開環率はかなり高くなるものと考えられる。

また水素化脱アルキルの反応において脱アルキルのみがおこり, その結果として炭化水素ガスが生成したとすると生成ガスのモル数と消費水素のモル数はひとしくなり, 開環反応が起れば水素消費はさらに増加するはずであるが, 本実験の場合は逆に消費水素のモル数は生成ガスのモル数より少ない。これは脂環構造の脱水

表 9 炭化水素ガス生成量と水素消費量

運 転 番 号	N1	N2	N5	N6
炭化水素ガス生成量 (mol/hr)	4.24	4.35	4.02	4.18
水 素 消 費 量 (")	1.77	1.81	2.47	2.60
試料油からの水素 ^{a)} (mol/mol)	0.94	0.94	0.91	0.96

^{a)} 元素分析値から酸素, 窒素, イオウの脱離のため消費された水素の量を 0.1 mol/mol とした。

素による水素が生成したことを示すものと考えられる。運転 N1 N2 および N5, N6 において生成した炭化水素ガスおよび消費水素のモル数を比較すると表 9 に示したように差は約 0.94 mol/mol 試料油となる。先に述べたように 2 環構造の開環がかなり行なわれたと考えられるので, 脂環構造の脱水素による水素生成はもっと多いはずである。第一段の液相水素化分解で消費された水素の一部が, ここで回収され, 活用されていると考えることができる。

3.2 酸性油の熱水素化脱アルキル

連続試験装置の運転結果を表 10 に示した。

表 10 高沸点酸性油熱水素化脱アルキルの運転条件と bp 205°C 以下への分解率および各生成物の生成率

運 転 番 号	A1	A2	A3	A4
運 転 条 件				
反応圧力 (atm)	30	30	30	30
反応温度 (°C)	600	600	600	600
液空回速度 (kg/kg コークス/hr)	2.57	1.37	0.98	0.74
水素対原料油モル比	5.5	5.5	5.8	5.9
分解率 (wt%)	36.4	48.3	53.1	65.6
生成率 (wt%)				
フ ェ ノ ール	2.7	4.7	6.3	8.7
ク レ ズ ール	11.8	14.2	15.0	14.0
ベ ン ゼ ン	0.1	0.8	1.2	3.0
ト ル エ ン	0.7	1.7	2.5	4.8
キ シ レ ン	1.5	3.1	2.7	3.5
ナ フ サ	2.7	3.8	4.0	2.7
メ タ ン	3.4	5.8	7.4	10.1
エ タ ン	4.1	6.8	7.9	10.7
エ チ レ ン	0.7	0.4	0.3	0.4
プ ロ パ ン	1.4	1.7	1.7	1.9
プ ロ ピ レ ン	0.5	0.2	0.3	0.2
ブ タ ン	0.2	0.2	0.2	0.2
水	1.3	1.9	2.4	3.1

試料油 1 mol 当たりの各生成物の生成モル数と反応時間の関係は図 4 および図 5 のようになり, 本実験の試料油の場合も脱アルキルの選択性はかなり高い。しかしフェノールおよびクレゾール

図 4 フェノール, クレゾール, BTX の生成量と反応時間の関係

図5 炭化水素ガス、水の生成量と反応時間の関係

表 11 bp 205°C 以下に分解した試料油当たりのフェノール、クレゾールの生成率 (wt%)

運転番号	A 1	A 2	A 3	A 4
フェノール	7.3	9.7	11.9	13.3
クレゾール	32.4	29.4	28.3	21.3
計	39.7	39.1	40.2	34.6

の生成率を分解した試料油当たりにとっても表 11 に示したように 40% 以下にすぎないので、Donath の推定した値が正しければ、高沸点酸性油はペースト油に混合して再び液相水素化分解の反応工程にもとめた方が有利であると考えられた。

4 高圧液相水素化分解および水素化脱アルキル両反応工程を組合わせたときの物質収支

既報のように、高圧液相水素化分解の反応条件としては、最終的に反応圧力 300 atm、反応温度：第 1 反応筒 445°C、第 2 反応筒 465°C、ペースト圧送量 0.6~0.7 kg/l 反応筒/hr、水素対ペースト比 1.9~2.3 Nm³/kg が設定された。物質収支の考察に必要な原料炭（無水無灰基）当たり的高圧液相水素化分解の各生成物の生成率、水素消費および重質油再生率を一括して示すと表 12 のようになる。

表 12 液相水素化分解の運転結果

運転番号	17	18	19	20	21	22	23
生成率 (%daf)							
未反応炭質分	3.2	3.0	3.6	3.4	3.6	3.6	3.8
中軽油	61.0	56.4	57.4	63.1	59.8	61.3	60.7
内活性炭吸着油	3.0	2.2	3.3	4.6	4.6	4.9	4.9
炭化水素ガス	26.7	28.4	28.8	28.9	29.8	27.2	27.1
一酸化炭素	0.7	0.6	0.7	0.7	0.5	0.6	0.9
硫化水素	0.8	1.1	1.0	1.1	1.2	0.9	1.0
アンモニア	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
水	4.7	5.5	4.7	5.1	4.9	4.9	5.6
水素消費率 (%daf)	6.1	6.3	7.2	8.0	7.6	7.8	7.6
重質油再生率 (%)	103.8	107.9	107.7	101.8	104.2	103.0	102.4

なお、工業的な重質油回収工程について Leuna における実例を参照すると、重質油再生率 103.8% のときに必要な量のペースト油を回収し得ると考えられた。無水無灰炭に対するペースト油の重量比は平均 1.57 であったから、重質回収工程における重質油の損失は無水無灰炭当たり 5.8% となり、このとき約 1% の中軽油が副生するものと推定された。また表 12 の中軽油、炭化水素ガスの生成率および水素消費率と重質油再生率との関係は、図

図 6 高圧液相水素化分解の反応工程における中軽油、炭化水素ガス生成率および水素消費率と重質油再生率の関係

6 に示したように、ほぼ直線的であると考えられるので、中性中軽油を水素化脱アルキルしたとき生ずる bp 300°C 以上の重質油はペースト油として使用し得ると仮定し、液相水素化分解および生成中軽油の中性油分の水素化脱アルキルを組合わせたときの物質収支を求めると図 7 のようになる。ただし、表 12 の活性炭吸着油(図 7 には揮発油として記載)、水その他の生成率は重質油再生率と一定の関係になく、生成量も少ないので平均値をとった。また炭化水素ガスの組成にはペースト油のくり返し使用にともなう変化が見られなかったので運転 17~23 の平均値をとり、メタン 26.8%、エタン 25.9%、エチレン 0.3%、プロパン 28.9%、プロピレン 0.9%、ブタン 17.1% とした。さらに著者らの実験

図 7 高圧液相水素化分解および水素化脱アルキル反応の組合わせによる石炭の化学原料化の物質収支

では液相水素化分解生成粗油の減圧蒸留による中軽油の留出に際する分離精度が悪く、表 12 の中軽油には bp 300°C 以上の化合物が含まれており、水素化脱アルキルにかける前にはこれを除いたが、液相水素化反応工程の蒸留の精度を上げて bp 300°C における分離を精密にしても物質収支は変わらないと仮定してある。

低沸点フェノール類¹⁸⁾、芳香族炭化水素の内訳は表 13 および表 14 に示したとおりである。表中には比較のため、U. S. Bur. of Mines の石炭の水素化分解による ガソリンを主とする液状製品 30,000 bbl/day 生産計画¹⁹⁾の物質収支を参照して Donath 提案の芳香族化合物の収量を求めて記載した*3。フェノール類はいずれも液相水素化分解生成油から分離されるので、その収量が近似しているのは当然であるが、芳香族炭化水素の収量については両法の差がはっきりと示されている。なお Donath 提案にあるように酸性油の高沸点留分をペースト油に混入して再度水素化分解すれば、フェノール等の増収ばかりでなく、重質油再生率を低下させることができ、全般的に収量がやや向上するものと期待される。

表 13 低沸点フェノール類の内訳 (%daf)

	著者らの実験	Donath 提案
フェノール	1.1	1.2
クレゾール	1.9	1.6
エチルフェノール	0.8	1.1
キシレノール	0.5	
計	4.3	3.9

表 14 芳香族炭化水素の内訳 (%daf)

	著者らの実験	Donath 提案
ベンゼン	1.6	5.1
トルエン	3.0	8.7
エチルベンゼン	4.6	1.7
キシレン		9.6
ナフタリン	13.3	2.3
メチルナフタリン	0.7	—
フルオレン	1.1	—

*3 Donath 提案では無水無灰炭として 5980 t が 1 日に水素化分解されることになる。

18) 坂部, 高橋, 工化, 69, 1140 (1966).

19) L. L. Hirst, J. A. Markovits, L. C. Skinner, R. W. Dougherty, E. E. Donath, *Bur. Mines, Rept. Investigations*, No. 4564 (1949).

表 15 炭化水素ガスの内訳 (%daf)

	液相水素化分解	水素化脱アルキル	両反応工程の和
メタン	7.6	4.6	12.2
エタン	7.4	6.1	13.5
エチレン	0.1	0.1	0.2
プロパン	8.2	3.6	11.8
プロピレン	0.3	0.2	0.5
ブタン	4.9	1.5	6.4

炭化水素ガスの生成量は両反応工程を合わせると無水無灰炭の 44.6% となる。その内訳は表 15 に示したとおりである。前述の U. S. Bur. of Mines の“30,000 bbl/day 生産計画”の物質収支表にならって C₁, C₂ 炭化水素のコンバージョンによる水素製造の際の収率を理論収率の 75% とすると, C₁, C₂ 炭化水素から無水無灰炭に対して 9.4% の水素が得られることになり, これは両反応で消費される水素をまかなうに十分な量である。また表 14 から明らかのように, LPG がこのプロセスにおける主要な製品のひとつとなる。

6 結 言

水素化分解法は多量の石炭に新しい用途を開拓し得る可能性のある技術のひとつである。また, この方法では, 反応条件の選び方いかんによって主製品の種類を変えることができる。本報では, オーソドックスな方式といえる I. G. 法の高圧液相水素化分解を水素化脱アルキルと組合わせたときの製品の種類と収量について述べたが, Hill らのように, 石炭構造のうち液化しにくい部分まで完全に水素化分解する I. G. の方式は経済的でないとする意見²⁰⁾もあって, 第一段の石炭の液化についてもさらに検討すべき問題が残されており, また液化生成物の処理法および最終製品として何を選んだときももっとも有利であるかという点についても今後多角的な検討が必要になると考えている。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

本報の実験に使用した水素化脱アルキルの連続試験装置の設計, 製作に際しては, 資源技術試験所前工務課長品川涼治氏の御指導を頂いた。深く感謝の意を表する。

20) G. R. Hill, L. B. Lyon, *Ind. Eng. Chem.*, 54, No. 6, 37 (1962).