石 炭 液 化 の 化 学

太 田 裕 之*・神 谷 佳 男*

Chemistry of Coal Liquefaction.

Hiroyuki OHTA*, Yoshio KAMIYA*

The model compounds related to the fundamental coal structure are introduced and their chemical behavior under coal liquefaction condition is described. The selected structures are aryl ethers, aryl alkyl hydrocarbons, ketones, heterocycles, and tricyclic hydrocarbons. Effects of coal minerals on the reaction course and the role of tetralin are also briefly reviewed.

1. はじめに

1973年の石油危機以来、エネルギー、工業原料として石油一辺倒を改め、供給源の多角化をはかる研究が活発になされ始めている。固体の石炭を液化して原油の代替とする研究もその重要な一端をになっており、米国を中心として、すでに大型試験装置の段階に入っている¹⁾。本総説では、石炭を液化する条件下での基本的な化学反応を石炭構造モデル化合物を例にして概観してみたい。

石炭液化の基本は約 200 atm, 400~450℃において含有水素量の少い石炭を水素と反応させて液状生成物を得るという 1913 年の Bergius の特許である。

石炭は芳香族核を主体とした高分子化合物であるが、炭素および水素のほか相当量の酸素原子を含有している点に特徴があり、その元素組成および化学構造は炭化度により著しく相違することが認められている。一般的な石炭は、炭素 80%, 水素 6%, 酸素 12%, 窒素 2%, 硫黄 0.5~3% 程度の組成からなり、芳香族縮合環は 3~

Fig. 1 石炭構造モデルの一例²⁾

* 東京大学工学部反応化学科 ()

* Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo ()

4 環よりなっている。

石炭を熱分解する立場から見ると、どのような化学結合が開裂し易いかを知ることが重要であるが、石炭液化条件下で開裂する構造は主として脂肪族メチレン構造およびエーテル構造であると考えられている。提唱されている石炭構造モデルの一例を図1に示すが²⁾、エーテル、スルフィド結合やメチレン鎖によって芳香族や脂環式化合物が結ばれていることがわかり、また複素環の存在も示されている。

石炭中の酸素の多くはフェノール性水酸基として含まれていることが認められているが、最近エーテル型酸素の存在が提唱されている³⁾。表1は石炭中の酸素の帰属を示したものであるが、比較的熱分解し易いエーテル結合の割合が大きく、分解における寄与は大きいものと考えられる。

石炭中のこれらの結合は液化条件下において次の如く分解反応を行い低分子化するものと推定される。

(v)式は良い水素供与体が存在しないと(i)で生成した遊離基が低分子化せず、より高分子量物質になることを示しており、石炭液化には良い水素供与性溶媒の存在が重要であることがわかる。

Table 1 Analyses of oxygen functionality in coals. (wt % maf Coal Basis)

Coal	Burning Star (Bituminous)	Belle Ayr (Subbituminous)
Oxygen Content as :		
Hydroxylic (-OH)	2.4	5.6
Carboxylic (-COOH)	0.7	4.4
Carbonylic (=C=O)	0.4	1.0
Etheric (-O-)	2.8	0.9
Total	6.3	11.9
Oxygen by Difference :		
Ash Basis	5.9	16.2
Mineral Matter Basis	—	16.0

石炭構造モデル化合物を用いて基礎的な研究を行う際には、たとえば図1の基本骨格を有する化合物を選び、式(i)~(vi)を念頭におきながら、1. 石炭を低分子化する初期反応においてどういう結合や構造が切れやすいのか。2. 分子内や分子間でどういう反応が起きるのだろうか。3. 石炭中に存在する鉱物質の影響、特に分解を促進したり、反応形式を変えたり、脱硫、脱硝作用を示したりするのだろうか。4. 不均化、アルキル化、縮合反応等と石炭の溶解化との関連はどうか。5. 石炭構造モデル化合物や、実際にプロセスで使用される循環溶媒の水素供与性、水素授受能はどうかであろうか。等を石炭液化条件下-テトラリン等の水素供与性溶媒中、高温、高压水素雰囲気下での熱分解で検討することが必要である。なお、触媒による水素化、水素化分解反応も必然的に扱うべきものであるが、今回は省略させて頂くことにする。

2. 石炭構造モデル化合物の熱分解

2.1. エーテル系(C-O-C)化合物 石炭においては有機酸素の含量は0.5~20 wt.%であり、歴炭においてだいたい10~14%を示しており表1からわかる如く、エーテル系酸素もかなり多いと思われる。モデル化合物としては、 $\text{ArCH}_2\text{OCH}_2\text{Ar}$, $\text{ArCH}_2\text{OAr}'$, ArOR , ArOAr'' (Ar: 芳香環, R: アルキル基) 型のもの、それに環状エーテルが検討されている。

2.1.1. ビベンジルエーテルの熱分解 ビベンジルエーテル1を400℃、水素初圧15 kg/cm²、45分間テトラリン中で処理すると1は65%分解し、トルエン(100%)、ベンズアルデヒド、ベンゼン、ベンジルアルコールが生成する。この際、テトラリンの消費はわずか9%である⁴⁾。転化率は1の初期濃度に依存せず、一次速度式に良く適合し、分解の活性化エネルギーは36,440 cal/g·molと計算された⁵⁾。上述条件下で1はベンジル遊離基とベンジルオキシ遊離基に分解すると考えられるが、ベンズアルデヒドの生成に関して遊離基を経ないhydride transfer機構も提出されている⁶⁾。また、窒素雰囲気下の反応においてもトルエンやベンズアルデヒド生成量には変化なく、重水素中においてはトルエン、ベンズアルデヒドに6%のDが入る。この際、テトラリン中にはDが入らず、D-H交換のないことが示唆された。Dが38%供与可能である重水素化したテトラリン中の反応においてもトルエン中に12%、ベンズアルデヒドに3%しか入らない。これらのことは、C-O結合開裂後の水素供与はほとんど分子内で起ることを示している。おそらく次の如く進行するのであろう。

2.1.2. ベンジルフェニルエーテルの熱分解とフェノールの添加効果 ベンジルフェニルエーテル 2 は 1 に比べて分解し易く、400℃、45分間で100%反応し、生成物としてトルエン(71%)、フェノール(66%)、それにベンジルフェノール(α, β, 17%)を与える⁴⁾。反応条件によっては、(2)式の如くかなりの量のベンゾフェノンを与えるという報告もある⁶⁾。

いずれにしろ、石炭中に $\text{ArCH}_2-\text{O}-$ の結合があると、液化条件下ですみやかに開裂し、低分子化が進行するものと思われる。液化条件は隠やかな程、省エネプロセスとして望ましいわけであるが、2は320℃付近でもフェノールを添加してやると分解が促進されるという興味ある結果が得られている⁴⁾(表2)。添加物のフェノール

Table 2 Decomposition of phenyl benzyl ether.

Additive	Conversion of 2
1-Methylnaphthalene	31.4 %
<i>p</i> -Cresol	40.2
<i>p</i> -Methoxyphenol	44.1
1-Naphthol	43.1

at 320℃, 30 min.

ル自身は反応条件下で安定であるが、明らかに2の分解促進が認められる。促進効果の詳細は明らかではないがエーテル結合に対してフェノール性水酸基が水素結合して安定化し、分解の遷移状態が低くなり分解しやすくなると推察されている。このようなフェノールの添加効果は実際の石炭液化反応においても発現しており⁷⁾、モデル化合物を使用した実験との関連に興味を持たれる。

2.1.3. フェニルエチルエーテルの熱分解 フェニルエチルエーテル 3 を400℃、18時間、テトラリン中で反応させるとフェノールが主生成物として得られ37%、メチルナフタレン13%、トルエン7%、エチルベンゼン7%、それにメチルテトラリンが生成する^{8,9)}。¹⁴C ラベル

した3を使用した実験においては(3)式の如く同位体分布が得られた⁸⁾。

6, 7は分子間反応で生成したものであろうが、4, 5は分子内、分子間いずれの反応でも生成する可能性があり、(4)式の交差実験により分子内で進行することが確かめられた。

すなわち、3と3のメチル誘導体を1:1の比で混ぜて反応させると¹⁴Cはトリル体には入ってこず、分子間では反応が進行していないことが示された。反応はおそらく(5)式の如く進行すると思われる。

遊離基中間体で酸素から炭素上への1,2フェニル転位は以前にも想定されていたが¹⁰⁾、今回、同位体を使用して確認されたわけで興味深い。実際の石炭溶解の際にも上述のような分解、転位反応が複雑に入り混じって併発しているのであろう。

2.1.4. 2,2'-ジナフチルエーテルの分解 2,2'-ジナフチルエーテル **8** は 437°C, 60 分で 13% 分解し、2-ナフトール (84%) を与える¹¹⁾。このエーテルの分解も **3** と同様にフェノール系化合物の添加効果を受け、1-メチルナフタレン添加では転化率が 12% なのに、*p*-メトキシフェノールを加えると 50% に、ヒドロキノンは 63% にまで増加する (表3)。しかし、転化率が大きくなっても2-ナフトールの生成は増加せず、また添加物も効果の大きな *p*-メトキシフェノールの場合には余り良く回収されず、他の反応も複合していることが示唆される。

Table 3 Decomposition of 2,2'-dinaphthyl ether.

Additive	Conversion
1-Methylnaphthalene	12 %
Phenol	17
<i>p</i> -Methoxyphenol	50
<i>p</i> -Phenylphenol	34
<i>p</i> -Hydroxyphenol	64

at 450°C, 60 min.

2.1.5. その他エーテル系化合物の反応 ジフェニルエーテル **9** やその誘導体 **10** は液化条件下で分解しないので回収される^{9,11)}。

ところが、*p*-ヒドロキシ誘導体 **11** は興味ある挙動を示し、テトラヒドロキノリン¹²⁾中でかなり分解 (50%)

することが認められた¹³⁾。

(6)

テトラリン中では **11** の転化率が 7% と低いが、無置換体 **9** は全く分解しないことを考えると **11** における OH 基の効果、およびテトラヒドロキノリン溶媒による分解促進が顕著に起ったことがわかる。この促進効果がなぜ現われるのか、現在のところ不明であるが、キノリン窒素原子と OH 基の相互作用による遷移状態の安定化等が考えられる。なお、テトラヒドロキノリンだけでも **8** の分解促進に効果のあることは認められている¹¹⁾。石炭中には芳香環数の大きいエーテル化合物が存在すると想像されるが、モデル化合物においては、フェニル-9-フェナチルエーテル > フェニルナフチルエーテル $\geq$ 2,2'-ジナフチルエーテルの順に分解しやすくなり、ジフェニルエーテルは全く安定であり環が大きくなると分解しやすくなるようである¹¹⁾。

2.2. アルキル芳香族 (Ar-R) 化合物の反応

2.2.1. ビベンジルの熱分解 アルキル芳香族炭化水素のうちで、モデル化合物として最も良く研究されているのは、ビベンジル **12** であろう^{4,6,14-17)}。 **12** は 450°C, 60 分で 54% 分解し、トルエン 194% を与える⁴⁾。分解は一次プロットに良く適合するが、直線の傾斜として算出される一次速度定数はテトラリン/ビベンジル比に従って低下する傾向を示した^{14,15)}。しかし、テトラリン/ビベンジルがモル比で 9 以上では一定値になる。

$$\text{Ph}\overset{\bullet}{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph} \rightleftharpoons \text{PhCH}_3 + \text{PhCH}_2\overset{\bullet}{\text{CH}}_3 + \text{1-methylphenanthrene} \quad (10)$$
$$\begin{array}{l}
 \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph} \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot + \cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Ph} \\
 \\
 \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot + \text{Naphthalene} \longrightarrow \text{PhCH}_3 + \text{Naphthalene} \\
 \\
 \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot + \text{Naphthalene} \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{Naphthalene} \\
 \\
 \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot + \text{Naphthalene} \longrightarrow \text{Naphthalene-1-}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Ph} \\
 \\
 \text{Naphthalene-1-}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Ph} \longrightarrow \text{Naphthalene-1-}\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot + \cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph} \\
 \\
 \text{Naphthalene-1-}\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot \longrightarrow \text{Naphthalene-1-}\dot{\text{C}}\text{H}_3 \quad \alpha, \beta
 \end{array}$$

スチルベン生成に関しては詳しい検討はされていないが、水素供与性溶剤が不足の際に生成することより、(9)式の如く進行するのであろう。

$$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph} \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$$

$13-1-^{14}\text{C}$

+

1,1-ジフェニルメタン **14** は液化条件下で安定であるが、1,4-ジフェニルブタン **15** は一次式に従って分解し (半減期 64.8 分, 450 °C), エチルベンゼン, トルエン, メタン, ブタン等を与える⁵⁾。

PhCH₂Ph **14** PhCH₂CH₂CH₂CH₂Ph **15**

一般に芳香族アルキル炭化水素の分解は生成する遊離基 ArC• の共鳴安定化エネルギーが大きい程、分解が速く、低温でも起こるようであり、単純 HMO 計算による結果と良く一致している¹⁸⁾。ただ、生成物に関する情報

在しなくとも脱水反応を起こす⁵⁾。これは、ケト-エノール互変異性を経て起ると考えられる。

フェニルベンジルケトン **21** は 450℃, 30 分で 25% 分解し下記の生成物を与える⁴⁾。

水素化と分解が同時に起っていることがわかるが, 1, 1-ジフェニルメタンもかなり生成しており, その生成機構に興味を持たれる^{6, 19)}。

キノン類としてたとえば, フェナントラキノン **22**, アントラキノン **23**, ナフトキノン **24** 等の分解も簡単に調べられており, 次の如く反応するという^{6, 19)}。

カルボン酸として安息香酸, フェニル酢酸 **25** はステンレス製オートクレーブ中では脱カルボキシル化が起こり, それぞれベンゼン, ジベンジルケトンを与えるが, ガラスで内張りしたオートクレーブでは起らない¹⁷⁾。これは金属塩の触媒作用によるものと解釈されている。石炭液化反応において, 反応容器壁の影響は小さいもの

と一般に考えられているが, ある種の構造に対してはかなり影響のあることがわかる。反応は次の如く進むと考えられる。

2.4. 複素環化合物の分解 複素環化合物は芳香族, 非芳香族を問わず石炭中に存在するが, 特にクリーンエネルギーを考慮した場合の脱窒, 脱硫反応に実用的な興味を持たれ, 触媒との関連も含めて活発に検討されているが, 今回は簡単に紹介したい²¹⁾。

ジベンゾ体 **26**~**28** はテトラリン中, 400℃ で 18 時間処理しても変化せず, 475℃ でも安定であるという^{5, 19)}。

しかしベンゾ体 **29**, **30** になると (21) の如く反応し^{6, 19)}, テトラヒドロフラン, ジオキサン等も分解するというが, 詳しい生成物等の検討はなされていない⁶⁾。

2.5. 環状炭化水素の分解 環状炭化水素と石炭基本骨格構造モデルの関連が Chakrabarty らによって主張された²²⁻²⁵⁾。彼らは各種有機化合物を次亜塩素酸ソーダで酸化すると sp^3 混成炭素と sp^2 炭素の反応性の差がはっきり現われ, ヘテロアトムの α -炭素を除き, sp^3 炭素のみが酸化されて CO_2 を与えることを見出し, 石炭中の炭素の原子価を推定する有用な方法であると考え

た²⁵⁾。この方法によると石炭中の全炭素は55~60% sp^3 状態で存在することになり、一般に良く知られている石炭の芳香族性を考えると非常に高い値である。この高い sp^3 炭素構造を説明するのに石炭はトリシクロ炭化水素-アダマンタン骨格-を主体としていると推察した。事実、夕張炭などに微量であるが、アダマンタンの存在が確認されている²⁶⁾。もちろん、アダマンタン構造に対する反論もあり^{27, 28)}、たとえば、Ghosh らはナフトール-ホルムアルデヒドポリマー **31** を次亜塩素酸酸化し、次の結果を得た²⁷⁾。

31 では単位構造で 11 の炭素のうち 1 つが sp^3 で残りは sp^2 であるが、それでも CO_2 発生量は多く、 sp^3 炭素のみならず sp^2 炭素もかなり反応しており選択性が必ずしも良くないことが示されている。また、Illinois No.6 石炭とテトラリンを 1:2 に混ぜて 400°C , 130 分反応させると 60% がシクロヘキサン可溶になるが、Chakrabarty らの主張する基本骨格アダマンタン **32** を同様の条件下で処理しても殆ど転化せず、石炭中にはアダマンタン骨格を有するものは少ないのではないかとと思われる。

また、**33**, **34** は液化条件下で反応し、**32** として回収されるがジアダマンタン **35** は安定である^{28b)}。

上述の実験結果はアダマンタン構造に否定的であるが、実際、マジックアングルを使用した ^{13}C NMR による粉末石炭の直接測定による sp^2 炭素と sp^3 炭素比を求める試みによると、かなりの量の芳香族炭素の存在が示されており²⁹⁾、アダマンタン構造の主張も弱くなったようである。

2.6. 液化条件下における協奏反応について 今まで述べたのは液化条件下における遊離基反応が主体であったが、Woodward-Hoffman 則により熱的に許容された周辺環状反応も起っているのではないかという主張もある^{30, 31)}。たとえば、ビベンジルの Δ^1 -ジアリン中における熱分解は i) 転位, ii) 水素移動, iii) 分解 (retro-ene) により説明できるという³⁰⁾。すなわち、ビベンジルから (23) 式の如く、i, ii, iii の経路を通して最終的にはトルエンとナフタレンが生成するという。同様にフェニルベンジルエーテルの分解も協奏的分解を経てフェノールとトルエンを与えることを考察しているが (i) の経路は高いエネルギーを必要とし、生成するジエンも熱力学的に基質より不安定であると考えられ、単なる机上の理論かも知れない。しかし、興味ある結果も得られている³¹⁾。

表 5 に示すように、実際にフェナントレン、アントラセンをジヒドロナフタレン中で反応させると、 Δ^1 -ジアリンはアントラセンに対してフェナントレンよりも転化率が 3 倍近く多い。ところが、 Δ^2 -ジアリン中ではフェナ

Table 5

Coal Model
Solvent	% Conv. to 9,10-Dihydroderivative
5% (X)	16 (O)
58% (O)	10 (X)

(O) thermally allowed hydrogen transfer

(X) thermally forbidden hydrogen transfer

* at 300°C, 2 hr, ** at 400°C, 2 hr

ントレンの方がはるかに早く反応し、溶媒の反応性が逆転することが示された。すなわち、Woodward-Hoffman 則で許容の方がより早く進行することが示され、実際の液化反応でも、石炭は芳香族成分が多いのでこのような協奏的周辺環状反応が含まれている可能性も否定できないのかも知れない。

3. 触媒存在下モデル化合物の反応

石炭液化において、反応をより温和、かつ低分子化を促進するような触媒の探索は非常に重要であり活発に研究されている。また、石炭中には鉱物質（灰分）が含まれており、これら鉱物質の触媒作用の検討も重要である。

3.1. 塩化亜鉛存在下、エーテル系化合物の分解

塩化亜鉛存在下、ジベンジルエーテル **1** は比較的低温で (24) 式に示す如く分解する³²⁾。

すなわち、(1)式で示した如く、**1**は分解してトルエン等を生成していたのが(24)では塩化亜鉛存在により、全く異なる挙動をすることがわかる。ベンゼン中におけるジフェニルメタン、テトラリン中においてベンジルテトラリンが得られたことは、ベンジルカルボニウムイオンが生成して芳香環を攻撃していくというフリーデルクラフツ型反応が起きていることを示唆する。塩化亜鉛はルイス酸としてエーテル酸素に作用しているものと思われる。たとえば(25)式の如く考えられる。

また、ベンジルカルボニウムイオンが生成しているとすると、シクロヘキサン中では攻撃する芳香環は基質 **1** だけであり、次の如く高分子化していき、生成物が tar 状になることも説明される。

Table 6 Effect of coal ash on the thermal treatment of aromatic compound.

Aromatic compounds	Ash	Temp. (°C)	Time (min)	Conv. (%)	Products Yield (mole% based on the reacted model compound)
Dibenzyl ether	—	400	30	67.4	PhCH ₃ 84.6, PhCHO 79.9, PhH 14.5, CO 15.1
	+	400	30	100	PhCH ₃ 2.8, PhCH ₂ - 135.0
Benzyl phenyl ether	—	400	30	100	PhCH ₃ 60.3, PhOH 66.2, PhCH ₂ PhOH 26.5
	+	400	30	100	PhCH ₃ 39.7, PhOH 58.1, PhCH ₂ PhOH 39.0, PhCH ₂ - 13.6
	—	300	30	4.4	PhCH ₃ tr., PhOH tr., PhCH ₂ PhOH tr.
	+	300	30	62.8	PhCH ₃ 4.7, PhOH 52.3, PhCH ₂ PhOH 42.1, PhCH ₂ - 33.0
Diphenyl ether	—	437	120	0	
	+	437	120	0	
1-Phenoxynaphthalene	—	437	120	27.6	PhOH 60.0, PhH 9.6
	+	437	120	28.8	PhOH 61.4, PhH 4.6
9-Phenoxyphenanthrene	—	437	120	44.8	PhOH 47.9, PhH 1.8, 13.3, tr.
	+	437	120	52.3	PhOH 46.1, PhH 5.7, 13.5, tr.
	—	450	120	8.4	PhCH ₂ Ph 93.5
	+	450	120	17.6	PhCH ₂ Ph 90.2
Diphenylmethane	—	450	120	0	
	+	450	120	0	
Bibenzyl	—	450	120	76.9	PhCH ₃ 164.5, PhH 5.4, PhCH ₂ CH ₃ 5.0
	+	450	120	76.5	PhCH ₃ 158.6, PhH 4.0, PhCH ₂ CH ₃ 6.1
<i>trans</i> -Stilbene	—	450	30	65.3	PhCH ₂ CH ₂ Ph 60.2, PhCH ₃ 21.2
	+	450	30	78.5	PhCH ₂ CH ₂ Ph 46.4, PhCH ₂ - 5.2, PhCH ₃ 28.0,

* model compound 1 g, tetralin 5 g, coal ash 50 mg

ベンジルフェニルエーテル 2 の場合には、ジフェニルメタンとフェノールが主生成物として得られる。

脂環式エーテルの場合には 1, 2 に比べて生成物が複雑であり、同定できるものは少ないが、テトラヒドロフランはベンゼン中において *sec*-ブチルベンゼンを与え、テトラヒドロピランは *sec*-ペンチルベンゼン等を与える。いずれもエーテル酸素が塩化亜鉛に配位、環開裂して反応が進行するものと考えられる。なお、ジフェニルエーテル、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフランは塩化亜鉛存在下、350 °C で 30 分間処理しても安定であった。

3.2. 石炭中の灰分存在下、モデル化合物の分解

石炭には、S₁O₂, Al₂O₃, FeS_x 等を主成分とする鉱物質が含まれていて、石炭液化反応において触媒作用を示すことも認められている¹⁾、石炭の構造のどのような部分に対して作用を示すか明らかでない。各種モデル化合

物を灰分³³⁾存在下、テトラリン中、水素雰囲気下で処理した結果を表 6 に示す^{4, 11, 34)}。

表 6 より化合物によって、灰分的作用が明らかに認められるものと、何ら変化を受けないもののあることがわかる。ジベンジルエーテルでは分解が促進され、また生成物分布にも大きな変化が認められる。すなわち、灰分存在により、トルエンの収量が減少し、ベンジルテトラリンが主生成物として得られるようになる。この効果は、塩化亜鉛添加の実験と同様な結果を示している。また、ベンジルフェニルエーテルでは、液化条件より低い 300 °C においても灰分添加により分解がかなり起こることが認められる。これは石炭中に類似の構造があるならば、同様に触媒効果で開裂することが予想され、重要な知見である。

灰分の効果が塩化亜鉛同様にルイス酸として作用する

ならば、塩基性化合物によって阻害されるはずであるが、事実、系中にキノリンを添加していくと、ベンジルテトラリンの収率が減少し、トルエンやベンズアルデヒド生成が増加してくることより確められた。

この灰分の効果も1-フェノキシフェナントレンや9-フェノキシフェナントレンでは殆ど観測されないが、これは開裂して生成するカルボニウムイオンが安定でないで、イオンの開裂は起こり難くその効果はほとんど現われないのだろうと考えられる。

ジフェニルメタン、ビベンジル、ジフェニルエーテルに対しては効果が認められないが、ベンゾフェノンに対しては水素化触媒として作用し、転化率の向上が見られた。トランススチルベン 36 の場合には、ベンジルテトラリンが生成するが、これはビベンジルの分解生成物中には認められないので、(27)式に示す如くフリーデルクラフツ反応生成物よりの2次生成物と思われる。

その他、モデル化合物と触媒系で、脱硝、脱硫に関する興味深い報告もあるが、文献を引用するに留めたい(35~37)。

4. 液化条件下でのテトラリンの挙動

今までは、モデル化合物の反応について述べてきて、同じ反応系内に水素供与剤として存在するテトラリンが液化条件下でどのように変化するかについては触れなかったが、これも重要な問題である。

テトラリンは、系内で生成した遊離基捕捉剤として、また水素供与体としての2つの大きな働きがあると考えられるが、テトラリン自身の異性化も知られている^{15, 38, 39)}。この異性化は温度が高いと起こりやすくなるが、異性化物は水素供与能に乏しく、好ましい変換ではない。

kの活性化エネルギーは32,000 cal/g·molであるが、ビベンジル存在下(ベンジル遊離基として作用する)では26,300 cal/g·molと加速されることがわかり¹⁵⁾、遊離基が存在する場合とそうでない時には異なる機構で異性化が進むことを示唆する。

また、実際の石炭を使用して、溶媒と石炭間の水素移動を調べた研究がある⁴⁰⁾。それによると、たとえばテトラリン D₁₂(97.2%-D)は反応後、Dは17.2%交換し、その交換した位置は、H_α:H_β:H_{aromatic}=66:23:11となり、α位がより早く交換することがわかった。

共鳴エネルギーにより、α-遊離基がβ-遊離基より生成しやすいことを考えると前述の結果を説明できる。

溶媒としては(30)のサイクルが良く回ることが理想的であり、触媒系、各種水素化芳香族の水素供与能評価の研究が盛んに行われている^{37, 41, 42)}。

5. おわりに

以上、石炭液化の化学と題して、石炭構造モデル化合物の液化条件下での化学反応を概観してきたが、4.は重要な問題であるのかにかかわらず、紙面の都合で大幅に省

略せざるを得なかった。

石炭液化の研究は米国においては、化学の色々な分野、特に触媒、物理化学、有機反応、分析化学の人々が大学においても活発に基礎的な研究を進めている。実際、数多くの興味ある問題が残されているように思える。本小論が参考になって、石炭の化学に興味を持たれる人々が増えることを期待する次第である。

(昭和55年5月13日受理)

文 献

- 1) この方面の最近の総説として、神谷佳男、化学の領域, **34**, 2 (1980) とその引用文献
- 2) G. R. Hill, L. B. Lyon, *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 37 (1962)
- 3) R. G. Ruberto, D. C. Cronauer, *Am. Chem. Soc., Sym. Ser.*, **71**, 50 (1978)
- 4) T. Yao, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 492 (1979)
- 5) D. C. Cronauer, D. H. Jewell, Y. T. Shah, R. J. Modi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 153 (1979)
- 6) D. D. Whitehurst, M. Farcasiu, T. D. Mitchel, EPRI-AF-480, Annual Report, (July) 1977
- 7a) 佐藤寛樹, 神谷佳男, 燃協誌, **57**, 21 (1978)
- b) Y. Kamiya, H. Sato, T. Yao, *Fuel*, **57**, 681 (1978)
- 8) C. J. Collins, W. H. Roark, V. F. Raaen, B. M. Benjamin, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1877 (1979)
- 9) C. J. Collins, V. F. Raaen, B. M. Benjamin, P. H. Maupin, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5009 (1979)
- 10) J. W. Wilt, "Free Radicals", J. K. Kochi, Ed., Wiley, New York, (1973), Chapter 8
- 11) Y. Kamiya, T. Yao, S. Oikawa, *Preprint, Am. Chem. Soc., Fuel Div.*, **24** (2), 116 (1979)
- 12) テトラヒドロキノリンは、テトラリンと同様に水素供与性溶剤として使用される。
- 13) B. Ignasiak, D. Carson, A. J. Szladow, N. Berkowitz, *Preprint, Am. Chem. Soc., Fuel Div.*, **24** (2), 40 (1979)
- 14) 佐藤芳樹, 山川敏雄, 大西良三, 亀山 紘, 天野 晃, 石化誌, **21**, 110 (1978)
- 15) D. C. Cronauer, D. M. Jewell, Y. T. Shah, K. A. Kueser, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 291 (1978)
- 16) B. M. Benjamin, *Fuel*, **57**, 378 (1978)
- 17) K. R. Brower, *Fuel*, **56**, 245 (1977)
- 18) Y. Sato, *Fuel*, **58**, 318 (1979)
- 19) B. M. Benjamin, V. F. Raaen, P. H. Maupin, L. L. Brown, C. J. Collins, *Fuel*, **57**, 650 (1978)
- 20) V. F. Raaen, W. H. Roark, *Fuel*, **57**, 650 (1978)
- 21) 詳しくは、たとえば、Y. T. Shah, D. C. Cronauer, *Catl. Rev., Sci. Eng.*, **20** (2), 209 (1979) とその引用文献
- 22) S. K. Chakrabartty, H. O. Kretschmer, *Fuel*, **51**, 160 (1972)
- 23) S. K. Chakrabartty, H. O. Kretschmer, *Fuel*, **53**, 132 (1974)
- 24) S. K. Chakrabartty, N. Kerkowitz, *Fuel*, **53**, 240 (1974)
- 25) S. K. Chakrabartty, H. O. Kretschmer, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1974**, 222
- 26) K. Imuta, K. Ouchi, *Fuel*, **52**, 301 (1973)
- 27) G. Ghosh, A. Bnerjee, B. K. Mazumdar, *Fuel*, **54**, 294 (1975)
- 28a) T. Aczel, M. L. Gorbaty, P. S. Maa, R. H. Schlossberg, *Fuel*, **54**, 295 (1975)
- b) *Idem, ibid.*, **58**, 228 (1979)
- 29) G. E. Maciel, V. J. Bartsuka, F. P. Miknis, *Fuel*, **58**, 391 (1979)
- 30) P. S. Virk, *Fuel*, **58**, 149 (1979)
- 31) P. S. Virk, D. H. Bass, C. P. Epping, D. J. Ekpenyong, *Preprints, Am. Chem. Soc., Fuel Div.*, **24** (2) 144 (1979)
- 32) D. P. Mobley, A. T. Bell, *Fuel*, **58**, 661 (1979)
- 33) 使用した鉱物質は、低温灰化法による Illinois No. 6 炭からのものであり、その組成は P_2O_5 0.34, Fe_2O_3 18.66, Al_2O_3 18.15, TiO_2 0.87, CaO 4.25, MgO 0.86, SO_3 3.29, K_2O 1.92, Na_2O 1.17, 未決定 0.24 (wt %) である。
- 34) 及川信一, 矢尾 正, 神谷佳男, 第16回石炭科学会議発表論文集, p. 48 (1979) 札幌
- 35) T. M. Ignasiak, O. P. Strausz, *Fuel*, **57**, 617 (1978)
- 36) R. B. Ohlbaum, K. C. Pratt, D. L. Trimm, *Fuel*, **58**, 309 (1979)
- 37) J. A. Guin, A. R. Tarrer, J. M. Lee, L. Lo, C. W. Curtis, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Div.*, **18**, 371 (1979)
- 38) R. J. Hooper, H. A. J. Battaerd, D. G. Evans, *Fuel*, **58**, 132 (1979)
- 39) D. C. Cronauer, D. M. Jewell, Y. T. Shah, R. J. Modi, K. S. Seshadri, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 368 (1979)
- 40) J. J. Ratto, L. A. Heredy, R. P. Skowronski, *Preprint, Am. Chem. Soc., Fuel Div.*, **24** (2), 155 (1979)
- 41) Z. Dziewiecki, M. Ijnatowicz, A. Makowski, *Fuel*, **58**, 737 (1979)
- 42) C. J. Collins, H. P. Hombach, B. M. Benjamin, W. H. Roark, B. Maxwell, V. F. Raaen, *Preprint, Am. Chem. Soc., Fuel Div.*, **24** (2), 191 (1979)