

氏 名	い と 賢 広
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	石炭・ピッチ類の超臨界ガス抽出による高度 利用に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 斎藤正三郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 飯野 雅 東北大学教授 富田 彰 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第一章 緒 論

石炭の高度利用によりエネルギーおよび化学原料資源の脱石油化を図ることは将来的に極めて重要である。

ところで石炭は固体であり、そのハンドリング性は液体である石油に比較して低いため、石油を対象とした既存のエネルギー消費形態に組み込むためには石炭の流体化処理が必要となる。しかしながら、石炭の流体化に要する処理コストを考慮すると、単位エネルギー当りの価格は石炭の直接燃焼あるいは石油から得られるエネルギーに比べて著しく高価なものとならざるを得ない。したがって、石炭をエネルギー資源とする場合に、その経済性を向上させるためには、石炭の有する有機質資源としての特質を最大限に引き出し、高価なケミカルズの併産を図ることが有効となる。そのための一つの方法として、石炭から付加価値の高い化学原料源となる液状成分を効率良く抜き出し、その後残渣をエネルギーに変換することが考えられる。

そこで本研究では、超臨界ガス抽出法により石炭から液状成分を分離し、その残渣炭をガス化する液化・ガス化複合変換プロセスを想定し、そのプロセスの工学的基礎を確立することを目的とした。

第二章 既往の研究

本章では、本研究に関する既往の研究を調査し、本研究の立場を明確にした。

従来、石炭の超臨界ガス抽出に関して比較的多くの研究がなされているが、そのほとんどのものは、何種類かの石炭を超臨界ガスにより種々の条件下において抽出した場合の抽出率を報告したものであり、様々な操作因子と抽出率との関係を抽出機構という点から系統的に扱おうとした研究は極めて少ない。

抽出率に及ぼす操作因子の影響を明確にすることを意図した研究としては、超臨界ガスの溶解度パラメータを用いた相関例がいくつか報告されており、その相関性は比較的良好である。しかしながら、高温高圧下での抽出過程における物理現象を正しく把握するためには、石炭の熱分解反応も考慮すべきであり、この点で超臨界ガスの溶解力のみに着目した抽出率と操作条件との相関法は不十分であると考えられる。

一方、多くの総説において超臨界ガス抽出残渣炭のガス化速度は原炭に比較して大きくなることが述べられているが、実際に残渣炭のガス化反応特性を検討した例は極めて少ない。僅かに Tomkow らが、5種類の褐炭とそれらの超臨界トルエン抽出残渣炭の水蒸気ガス化を行い、残渣炭のガス化反応速度が原炭に比較して大きいこと、ならびにその原因は抽出による残渣炭の細孔構造の発達にあることを報告している。しかしながら、炭種の違いによる影響などを明確にするには至っていない。

以上のことより、超臨界ガス抽出法を用いた液化・ガス化複合変換プロセスの工学的基礎を明確にするためには、抽出過程における物理現象を把握したうえで、超臨界ガスによる石炭の抽出機構を明らかにすることが重要であること、ならびに広い範囲の抽出条件で得られた抽出残渣炭のガス化反応特性を検討し、抽出条件と残渣炭のガス化特性との関係を明確にすることが必要であることを指摘した。

第三章 石炭の超臨界ガス抽出に及ぼす操作因子の影響

本章では石炭の超臨界ガス抽出における操作因子が抽出率と抽出物および残渣炭の質に及ぼす影響について検討を加え、超臨界ガス抽出法の石炭変換プロセスへの適用性を明確にした。

超臨界ガス抽出は内容積 53ml の抽出セルを有する半回分式装置を用い、温度 300~380℃、圧力 5~30MPa の条件下で行った。石炭試料としては、褐炭から瀝青炭までの 11 炭種（炭素含有量 67wt%~82wt%）を用いた。溶媒は主としてトルエン、70vol%トルエン-30vol%テトラリン混合溶媒および 50vol%エタノール-50vol%トルエン混合溶媒を用いた。

まず、石炭からの抽出率と操作因子との関係を明確にするため、試料として太平洋炭（炭素 77wt%）を選定し、抽出率に及ぼす温度、圧力、溶媒種の影響について検討した。その結果、20MPa 以上の圧力領域では溶解力の増加率が小さくなり、さらに 380℃程度の温度で、熱分解によるガスの発生が活発になるため抽出率が頭打ちになること、混合溶媒を用いた場合にはトルエンを用いた場合に比較して 2 種類の溶媒に対して約 2 倍程度の抽出率が得られることがわかった。また、抽出物の平均的な構造は 2~3 個の芳香環と 1 個程度のナフテン環および炭素数 4 程度までのアル

キル側鎖がついていること、抽出条件が苛酷になるほど側鎖が短くなり、芳香族性が大きくなることがわかった。一方、残渣炭には原炭に比較して多数のクラックや細孔が認められ、それらに起因する表面積の増大が期待できるため、ガス化原料として適しているものと考えられた。

さらに、380℃、20MPaの抽出条件において他の10炭種の抽出を行った結果、最低でも10wt%程度の抽出率が得られることを示し、そのなかの4炭種について迅速熱分解法によるタール収率と比較して量的にはほぼ同等の液状成分の取得が可能であることを示した。また、混合溶媒の場合には本研究で使用したすべての炭種に対して、どちらの溶媒でもトルエンのみの場合に比較して約2倍の抽出率が得られることがわかった。

第四章 超臨界ガスによる石炭の抽出機構の解明

本章では、抽出過程の高効率化あるいは抽出条件の最適設定を行ううえで基礎的知見となる超臨界ガスによる抽出機構に関して検討を加えた。まず、前章において検討したトルエン-テトラリンおよびトルエン-エタノール混合溶媒による抽出率の向上の原因について検討した。その結果、テトラリンは生成した熱分解ラジカルに水素原子を供与し安定化させること、およびエタノールは、その熱分解により生成するメチルラジカルがラジカル反応の開始剤的な役割をし、熱分解を促進させていることが推測された。

さらに、トルエンを溶媒とした場合の抽出機構について検討した結果、超臨界ガス抽出による抽出物は熱分解生成物であること、ならびに超臨界ガス抽出過程では石炭の熱分解により生成したラジカルは、条件に応じて、超臨界ガス相中への溶解拡散、分解および再結合反応の何れかの過程を経ていることが示唆された。すなわち、高圧で超臨界ガスの溶解力が大きい場合には、生成したラジカルの多くは溶解拡散し、その結果、ラジカル濃度の希釈が起り再結合反応は抑制され、かつ高圧の条件下では系内のモル数の増加する反応である分解反応も抑制されるものと考えられた。また、テトラリンのような水素供与性溶媒が存在する場合は、水素移動反応によるラジカルの安定化により、再結合反応および分解反応が抑制され、低圧においても抽出率の向上が図れることがわかった。

第五章 抽出残渣炭のガス化反応性に関する検討

本章では、超臨界ガス抽出残渣炭のガス化反応性について、抽出条件の影響ならびに炭種の影響を検討した。その結果、抽出により残渣炭のガス化反応速度はほとんどすべての炭種について原炭より大きくなることを示した。この原因について検討した結果、太平洋炭では、抽出前後においてガス化反応性（窒素ガス吸着によるBET法による単位表面積当りのガス化速度）に明確な差異は認められず、太平洋炭に関しては、抽出前後のガス化反応速度の変化は抽出過程における石炭の表面積変化で記述できることを示した。さらに他の10炭種について、同様に抽出前後のガス化反応性を検討したところ、原炭の炭素含有量が77wt%を境界として、それ以下の石炭では太平洋炭の場合と同様に、表面積の変化のみでガス化反応速度の変化が記述でき、それ以上の炭種では抽出前後においてガス化反応性まで変化していることを明らかにした。

第六章 石炭系重質炭化水素からの超臨界ガス抽出による炭素材原料の調製

本章では、超臨界ガス抽出法をコールタールピッチからの炭素材原料の調製法として適用した結果を述べた。

まず、トルエンを溶媒として抽出率および抽出物組成と抽出圧力との関係を明らかにし、次いで抽出ピッチを炭素化し、そのメソフェーズ組織構造を調べることで、その炭素材原料としての性能を評価した。その結果、抽出ピッチからのメソフェーズ組織の構造は抽出ピッチ中の β -resin成分（トルエン不溶-キノリン可溶成分）の『質』（分子量分布など）および『濃度』を指標として評価できることを示した。そしてこれらの二つの因子を超臨界ガス抽出法により調製することを目的として抽出過程における β -resin成分の挙動と抽出機構について検討した。その結果、常圧での沸点トルエンに不溶な β -resin成分の抽出はトルエンとピッチ中のTS（トルエン可溶分）成分との共溶媒効果によることを明らかにし、さらに抽出セル内 β -resin成分は抽出に伴うTS成分濃度の減少と共に凝集し、QI（キノリン不溶分）成分に移行する現象を見出した。この移行反応は可逆的であり、TS成分の添加によって再び β -resin成分に分散することも確認した。この現象を利用すれば、凝集性の違いに基づく β -resin成分の分画が可能になる。

以上の知見を基に、抽出相の多段階減圧操作により抽出ピッチ中の β -resin成分の『濃度』を調整し、一方、回収TS成分の抽出セル内への還流により β -resin成分からQI成分への移行反応を制御し、抽出ピッチ中の β -resin成分の『質』を調整するプロセスを提案した。

第七章 総 括

第一章から第六章までの内容を総括した。

審査結果の要旨

石炭をエネルギー資源として考える場合、その経済性を向上させるためには、石炭の有する有機質資源としての特質を最大限に引き出すことが必要となる。そのための一つの方法として、石炭から付加価値の高い化学原料源となる液状成分を効率良く抜き出し、その後残渣をエネルギーに変換することが考えられる。

本論文は、石炭の高度利用を図るために超臨界ガス抽出法を基礎技術とする液化・ガス化複合変換プロセスの開発を目的とし、その工学的基礎を実験的に明確にしたもので、全編7章からなっている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を明らかにした。

第2章では、本研究に関連する既往の研究について調査し、本研究の立場を明確にした。

第3章では、石炭の超臨界ガス抽出の抽出率に及ぼす操作因子の影響を明らかにし、その結果、本法が石炭変換プロセスの要素技術として将来性のあることを示した。

第4章では、超臨界ガスによる石炭の抽出機構を検討し、抽出過程が、熱分解による低分子量成分の生成反応により支配されていることを示した。また、超臨界ガスの存在が熱分解による生成ラジカルの反応過程に影響を及ぼし、その結果生成物分布が変化することを明らかにした。

第5章では、超臨界ガス抽出残渣炭のガス化特性を検討し、残渣炭のガス化速度は原炭に比較して大きいこと、それは主として抽出による比表面積の増加が原因であることを明らかにした。

第6章では、コールタールピッチからの炭素材原料の調製方法として超臨界ガス抽出法を適用した結果について述べている。抽出物の炭素化物のメソフェーズ組織が、抽出物中の β -resin成分の質と濃度により評価できることを明らかにし、 β -resin成分の抽出機構を明らかにすると共に、超臨界ガス抽出による β -resin成分の質と濃度の制御プロセスを提案した。

第7章では、以上の結果を総括した。

以上要するに本論文は、超臨界ガス抽出法による石炭の高度利用プロセスの構築の可能性を抽出機構の考察から明らかにしたもので、石炭変換工学並びに化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。