

氏 名	たかの はし とし まさ 鷹 紫 利 公
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 9 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 62 年 3 月 東北大学大学院工学研究科化学工学 専攻前期課程 修了
学 位 論 文 題 目	溶媒抽出法による石炭の化学構造に関する研究
論 文 審 査 委 員	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 1 章 緒 論

石油代替エネルギーとして、石炭はその埋蔵量の豊富さ、供給の安定性、および低価格の点で、今後さらに注目される資源であると思われるが、その一方で化石燃料使用におけるグローバルな地球環境問題が取り上げられ、石炭利用技術の開発においても、環境と調和した高効率な利用法の開発が望まれている。

石炭の研究は古くから行われているが、意外なことに石炭がいかなる構造からなるのかについては、現在に至るまで未だに解明されていない。石炭利用技術の開発を進めるためには、その石炭の構造が不明であるということは、その技術開発の大きな障害になっているように思われる。逆に言えば、原料である石炭の構造、性質がより解明されることによって、それに適合した利用法の選択があるように思われる。本研究では、石炭の室温での溶媒抽出法を構造解析に利用し、石炭、溶媒抽出物、抽出残渣の化学的性質、物理的性状を詳細に検討することにより、石炭の化学構造、特に架橋構造に関して明らかにすることを目的とした。

第 2 章 二硫化炭素－*N*-メチル-2-ピロリジノン混合溶媒を用いた石炭の溶媒抽出

二硫化炭素－*N*-メチル-2-ピロリジノン (CS₂-NMP, 容積比 ; 1:1) 混合溶媒を用いた室温における石炭の溶媒抽出を行ない、その混合溶媒の有効性および抽出機構について検討した。CS₂-NMP 混合溶媒抽出では、常温、常圧、短時間という温和な条件にもかかわらず、多くの瀝青炭に対して

40wt%～65wt% の高い抽出率を与えることが見いだされた。抽出前後の物質収支，抽出物・残渣の FT-IR 測定，抽出物の性状分析の結果などから，本抽出における石炭と溶媒間の反応，すなわち溶媒による石炭共有結合の解裂反応などによる可溶化反応は起きていないことが明らかとなった。本溶媒抽出での CS₂-NMP 混合溶媒の相乗効果の理由として，1) 石炭分子に対する溶解力が大きい，2) 石炭を大きく膨潤させる，3) 混合溶媒の粘度の低下により抽出物の拡散性が良い，という点から考察された。特に2)，3) の原因については，石炭の有する三次元構造に基づく物理的因子による効果と言うことができ，抽出における石炭内への溶媒の浸透の重要性について明らかにした。

瀝青炭の CS₂-NMP 混合溶媒抽出において，数種の石炭の抽出率とそのマセラルグループ組成の間に明確な相関は見られなかった。個々のマセラルの抽出挙動は異なっており，この混合溶媒抽出ではビトリニット，エグジニットに加えて，擬似ビトリニットおよびセミフジニットのイナーチニットグループの一部が室温において抽出されることが分かった。またフジニット，マクリニット，ミクリニットなどのイナーチニットは抽出されにくいことが分かった。

第3章 室温抽出から得られる抽出物および残渣のキャラクタリゼーション

CS₂-NMP 混合溶媒を用いた室温抽出で得られた抽出物（あるいはその溶媒分別後の各フラクション）と残渣のキャラクタリゼーションを詳細に行なった。この抽出物は石炭の共有結合の解裂を伴わない条件で得られたものであり，石炭中の有機質成分の約50%の成分の構造が初めて明らかにされた。本抽出法により確認された，プレアスファルテンより重質な溶媒可溶成分であるピリジン不溶成分 (PI) は，高い抽出率を与える石炭中に多く含まれることが分かった。抽出物中のフラクションを比較すると，フラクションの重質性の増加に従い，H%およびH/C比は減少し，ヘテロ原子含量（特にO%），水酸基量，芳香族炭素指数 f_a ，平均分子量，ラジカル濃度が増加する傾向が見られた。一方で芳香族縮合環数およびアルキル置換基鎖長はフラクションに関係なくほぼ一定であることが明らかとなった。

瀝青炭の抽出物フラクションと抽出残渣の構造を比較したところ，H/C比，O/C比は不連続的に変化せず，また揮発分量にも抽出物と残渣の間で大きな差は見られなかった。さらにFT-IRのピーク位置などにも両者に違いは見られなかった。以上の点から抽出物と残渣において各成分の特性に多くの類似性が有り，構造特性の連続性を示す結果であると考えた。

第4章 石炭の架橋構造特性

瀝青炭の原炭は種々の有機溶媒に対してほとんど膨潤しないのに対して，その CS₂-NMP 混合溶媒抽出後に得られる抽出物および抽出残渣は，それぞれ大きく膨潤し，特に残渣の膨脹値は，抽出率の増加に伴ない向上することが分かった。このことは原炭の架橋構造が，抽出可能成分と残渣成分との非共有結合を介した比較的整然とした物理的架橋構造を形成しているために，その膨潤値が低いのに対して，抽出により抽出成分が除かれて架橋密度が減少するために，その残渣の膨潤値が増加するものと考えた。また溶媒可溶の抽出物が貧溶媒中で膨潤することから，抽出物では主に非

共有結合の集まりが局所的に物理架橋を形成し、これが架橋点として働いているものと考えた。

石炭架橋構造に関する研究の新しい手法として、石炭抽出残渣をカラムに充填したインバース液体クロマトグラフィー法を開発し、炭種の影響、抽出の影響について検討した。その結果分子サイズの異なる標準ポリスチレンが分子量の違い、すなわち石炭架橋とマイクロポアによるサイズ排除の機構で分離されることが明らかとなった。同じ石炭では抽出率が高い時の残渣が、より高分子量域の標準ポリスチレンを分離することが分かった。これは石炭からより抽出成分を除くことにより、抽出残渣の架橋密度が低くなるためと推定された。

石炭のアセチル化、メチル化処理では、石炭内の水酸基の減少により抽出率が高くなるという正の効果の他に、単なるピリジンなどの溶媒処理により抽出率が減少するという負の効果との兼合いで、その効果が決まることが明らかとなった。このように石炭の高分子構造は、従来考えられていた変化を容易に受けられないような強固な架橋というイメージではなく、これまで述べてきた室温での高い抽出率、あるいは温和な溶媒処理による化学的・物理的構造の変化から考えると、溶媒、試薬と相互作用するサイトを構造内に有する高分子架橋構造を有していると推定される。またそうした高分子架橋構造における非共有結合性の二次的架橋の役割が大きいことを明らかにした。

第5章 石炭の非共有結合構造

CS₂-NMP 混合溶媒抽出から得られる抽出物は、抽出後同じ混合溶媒にすべて再溶解するものの、その溶媒分別から得られるピリジン不溶 (PI) 成分は、再溶解でこの混合溶媒に約50%が不溶となることが分かった。この PI 成分の混合溶媒への再溶解において、分別で除かれたピリジン可溶 (PS) 成分、アセトン可溶 (AS) 成分を添加することにより、溶解性が大きく回復した。またテトラシアノエチレン (TCNE)、テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、*p*-フェニレンジアミン (PDA) などの電子受容体、供与体の添加により、溶解性が増加することを見いだした。その他臭化リチウム (LiBr)、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの添加でも溶解性は向上した。以上の不溶化ならびに添加物による溶解性向上の機構は、石炭中の電荷移動相互作用、静電相互作用、 π - π 相互作用による会合形成、および添加物による会合形成の抑制によるものと考えた。原炭の CS₂-NMP 混合溶媒による抽出の際に TCNE などの添加物を加えたところ、添加しない場合に比べて可溶成分が増加し、室温で85wt%という極めて高い抽出率が得られる石炭が存在することを見いだした。この結果はこれまでの石炭の構造概念であった二相構造の考えが、少なくとも一部の石炭に対して否定されることを意味している。また LiBr あるいはアントラセンを移動相に添加したサイズ排除クロマトグラフィーにより、可溶成分の分子量分布の高分子量域が、低分子量域にシフトすることが分かった。これは上記の溶解性に対する添加物の効果と同じく、石炭分子会合の解裂によるものであると考えた。

以上の結果から数種の瀝青炭では、その多くが非共有結合性相互作用を介した分子会合体から形成されているものと考えられ、溶媒抽出率、溶解性のほかにも多くの化学的反応性、物理的性質に影響していることが考えられる。こうした非共有結合は、共有結合よりはるかに弱いので解裂が容易であり、このような非共有結合による架橋構造の効率的解放と制御に立脚した新たな石炭変換ブ

プロセスの開発が期待できる。すなわち石炭の非共有結合特性は、こうした石炭分解反応の制御による収率の向上のほかに、石炭スラリー粘度などの化学的性質に影響し、今後こうした構造特性に適応した石炭のハンドリング、石炭の改質、低分子化反応の設計、技術開発へ進展するものと期待される。

第6章 石炭架橋構造モデルの構築

計算機支援分子設計法を利用して、抽出物フラクションの構造モデルに対して三次元の最小エネルギー構造を決定した。その結果、分子間相互作用により会合構造を形成することで大きな安定化エネルギーが得られ、そうした非共有結合性会合構造が最小エネルギー構造であることが分かった。分子間相互作用ではファンデルワールス相互作用の寄与が最も大きく、一方で水素結合は石炭分子間で形成されるものの、その寄与は小さいことが分かった。これはこのモデルの対象が高石炭化度の瀝青炭であるため、水素結合の寄与に比べて主にファンデルワールス相互作用が支配的になっていることから説明された。以上の安定化構造の決定でも、石炭構造における非共有結合性相互作用の寄与の重要性が示され、石炭構造が本研究で提案する分子会合構造からなることを示す結論となった。

抽出物フラクションと抽出残渣のモデルから、もとの瀝青炭原炭の構造モデルを構築した。この時本研究で行った抽出と分別操作が、すべて結合解裂を伴わないものであるため、原炭の構造を構築する際に共有結合による架橋の生成は必要ない。すなわちそれぞれのフラクションの石炭分子が原炭中で互いに他のフラクションと相互作用することで原炭の構造が形成され、本論文で行ってきたすべての実験結果がこの構造概念で説明されるものとなった。以上高石炭化度の瀝青炭に対して、これまでの構造の考え方とは異なる新たな石炭の分子集合体構造を提案した。

第7章 本論文の総括

本論文の研究結果ならびに研究成果をまとめた。

審 査 結 果 の 要 旨

石炭の有効利用は、石油代替資源としてのエネルギー問題および炭酸ガス排出による環境問題と関連した重要な課題である。しかし石炭の化学構造は未だに不明の点が多く、これが石炭の利用技術の開発において大きな障害になっている。この論文は、石炭を二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジノン混合溶媒を用いて室温で抽出し、得られた抽出物と残渣の種々の化学的性質と物理的特性の解析により、石炭の化学構造に関する研究成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、石炭の室温抽出における二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジノン混合溶媒の有効性とその抽出機構について述べ、石炭の溶媒抽出と溶媒膨潤の関連性および微細組織成分分布の抽出に与える影響について明らかにしている。

第3章では、石炭の結合解裂を伴わない室温抽出で得られた石炭中の有機質成分の化学構造の特徴について明らかにしている。また抽出物と残渣の化学構造の違いを明らかにしている。

第4章では、原炭、抽出物および抽出残渣の架橋構造の特性について述べ、抽出に伴う架橋構造の変化と石炭の非共有結合性相互作用による物理架橋の重要性について明らかにしている。

第5章では、テトラシアノエチレンなどの種々の添加物により石炭の溶解性と抽出率が大きく向上することを見だし、その機構が石炭分子間の非共有結合の解放によるものであることを示唆している。石炭構造として、これまで受け入れられてきた三次元網目架橋を主成分とした構造に対して、有限の分子量を有する石炭分子の集合体から形成される会合構造を提案している。

第6章では、石炭分子同士がファンデルワールス相互作用などの非共有結合により会合した構造が最も安定な構造であることを示している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、石炭の結合解裂を伴わない室温での溶媒抽出から得られた抽出物と抽出残渣の種々の構造解析から、石炭の化学構造と架橋構造について調べ、石炭構造における非共有結合性相互作用の役割を明らかにしたものである。この結果は石炭の化学構造を解明するための基礎的な知見を提供したものであり、石炭化学並びに有機工業化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）学位論文として合格と認める。