

氏名	村上賢治
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成9年12月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成5年3月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程 前期2年の課程 修了
学位論文題目	褐炭のイオン交換特性とその応用に関する研究
論文審査委員	主査 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 奥脇 昭嗣

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

エネルギーは人類の発展のために必要不可欠である。しかし、その発展を担ってきた石油は近い将来枯渇しようとしている。従って化石燃料の中で最も豊富に存在する石炭を有効利用することは現在の我々の最重要課題である。また、オーストラリア、ビクトリア州には巨大な褐炭の炭鉱があるが、ここで産出する褐炭はこれまではその一部が発電や固形燃料に使用されているに過ぎなかった。しかしながら、ビクトリア褐炭は炭化度が低いことから化学原料として有用な成分を多量に含有しており、且つ、灰分や硫黄分が極めて少ないためクリーンな燃料源としても高い潜在価値を持っており、利用法の開発が望まれている。

褐炭の最大の特徴はその表面に含酸素官能基(カルボキシル基、フェノール性水酸基)を多く持つことにある。これらの含酸素官能基は溶液中の金属イオンとイオン交換反応をすることが知られている。褐炭のイオン交換特性については現在までに多くの研究が行われているが、そのいずれもが化学的な側面からの検討にとどまっている。しかし褐炭の場合、その構造の複雑さのために化学的因子だけでは説明できない事実もある。このことは褐炭と金属イオンとの間の物理的な相互作用も考慮しなければならないことを示唆しているが、現在までにこのような観点から研究した例はない。

また、イオン交換褐炭の応用としてガス化、液化、燃焼などがある。石炭を熱的に変換するこれらの反応の第一段階では熱分解反応が必ず進行する。熱分解反応は昇温速度や、石炭の粒径、雰囲気ガスなどの種々の因子により影響を受けるが特にイオン交換金属の存在により生成物分布は大きく異なることが分かっている。また、液化においては触媒の存在は必要不可欠であり、有効な触媒担持法の一つにイオン交換法がある。イオン交換法で担持された金属触媒は石炭表面上に微分散しており、更に石炭との接触性が良いために有効な触媒となり得る。しかしながら、熱分解反応及び液化反応に及ぼすイオン交換金属触媒の役割についての詳細はよく分かっていないのが現状である。

本研究はエネルギー源、化学原料源として魅力的であるビクトリア褐炭を原料石炭に用い、その有効利用を目標とした。本論文は2部より構成され、第1部では褐炭のイオン交換特性を検討し、褐炭の構造とイオン交換特性の関係についての知見を得ることを目的とした。また、第2部では褐炭のイオン交換の応用として熱分解と液化を検討し、これらの反応におけるイオン交換金属の役割を明らかにすることを目的とした。

### <第1部 褐炭のイオン交換特性>

#### 第2章 カルボキシル基の定量

熱処理を施した褐炭のカルボキシル基量を3種類の方法(ナトリウム滴定法、バリウム交換法及び赤外分光法)を用いて定量した。熱重量分析や元素分析の結果から、熱処理により含酸素官能基が分解していることが分かった。熱処理炭のカルボキシル基の定量においては3種類の方法で異なった値が得られた。ナトリウム滴定法では300℃で熱処理した試料の場合、原炭の約70%のカルボキシル基が分解せずに残存していることが分かった。しかしながら、バリウム交換法及び赤外分光法では同一試料

でもそれぞれ約 20、50%のカルボキシル基しか定量できなかつた。これはバリウム交換法の場合、バリウムイオンは熱処理炭内部のカルボキシル基にまで接近できないが、ナトリウム滴定法ではフミン酸の抽出が起こり構造が壊れたため、全てのカルボキシル基の定量が可能となったと考えられる。従って、3種類の定量法の中ではナトリウム滴定法が最も適切な値を与えることを明らかにした。また、ナトリウム滴定法の結果からカルボキシル基の酸解離平衡には分布が存在することが確認された。ここでガウス分布を仮定することにより理論的な酸解離平衡の式を導出し、非線型最小二乗法を用いてカルボキシル基の酸強度分布を求めた。得られたカルボキシル基の酸強度分布は非常に幅広いものとなった。以上の検討からカルボキシル基等の含酸素官能基は局所的に密集しているという褐炭の構造モデルを推察した。

### 第3章 種々の処理を施した褐炭のイオン交換特性

熱処理や水熱処理などの処理を施した褐炭のイオン交換挙動を観察することによりこれらの処理が褐炭の構造に及ぼす影響について検討した。原炭のイオン交換挙動から褐炭のイオン交換特性は主にカルボキシル基の酸解離平衡に支配されていることを明らかにした。一方、熱処理炭のイオン交換量はナトリウム滴定法により定量されたカルボキシル基量よりもかなり少なかった。このことから、熱処理により褐炭の構造は収縮し、褐炭の内部に存在するカルボキシル基まで金属イオンが進入できないことを明らかにした。水熱処理炭のイオン交換量を同温で処理された熱処理炭と比較すると、水熱処理炭の方が多くなった。これは水熱処理により新たに含酸素官能基が生成したためと考えられる。また、鉄(Ⅱ、Ⅲ)のように沈殿し易くイオン交換させにくい遷移金属でも褐炭に硫酸処理や硝酸処理などの酸化処理を施したり、カルボキシル基を他のカチオンで予備交換させておくことにより交換を容易に進行させられることを新しく見出した。参照実験として瀝青炭のイオン交換特性についても検討した。瀝青炭の場合、表面に含酸素官能基は殆ど存在しないためイオン交換量は少ない。しかしながら、褐炭の時と同様に適当な酸化処理を施すことによりイオン交換量を増大させられることを見出した。

### 第4章 有機溶媒共存下での褐炭のイオン交換特性

熱処理を施した試料の有機溶媒共存下でのイオン交換挙動を観察した。有機溶媒を添加することにより褐炭は膨潤した。この膨潤度は有機溶媒の添加量の増大に伴い増加した。それとともにイオン交換量も増加した。この膨潤度とイオン交換量の間には直線関係が見られ、さらに水和イオン半径の異なると考えられるコバルトとマグネシウムのイオン交換挙動の違いから褐炭のイオン交換特性は褐炭の構造と密接な関係があることを新しく見出した。

## <第2部 褐炭のイオン交換の応用>

### 第5章 イオン交換した褐炭の熱分解生成物と金属の状態

種々の金属イオンを担持した褐炭の熱分解を行い、熱分解速度、熱分解生成物収率に金属がどのような影響を及ぼしているかを検討した。ナトリウムやカルシウムの場合には低温での一酸化炭素の生成量が抑制されていた。一方、ニッケル交換炭の場合、低温での放出が促進された。このことはイオン交換金属種により表面官能基の安定化の度合いが異なることを示唆している。更にナトリウムでは900℃で生成したチャーの表面積が極端に小さくなっていた。SEM 観察からこのナトリウム交換炭のチャーの場合、他の試料と比べ、表面が滑らかになっていた。これは熱分解過程において熔融状態を経ているためと考えられた。また、低 pH 溶液から含浸法で担持した試料の熱分解挙動はイオン交換炭の熱分解挙動とかなり異なっていることから金属触媒の褐炭表面上での存在状態が熱分解の反応性に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。熱分解時のイオン交換金属(ニッケル)の状態についても X 線吸収広域微細構造解析(EXAFS)や赤外分光法を用いて検討した。その結果、交換量によってイオン交換したニッケルの凝集温度と C<sub>1</sub> ガスの生成挙動は異なり、高担持量炭ほど低温でニッケルクラスターの生成及び CO 生成の促進が認められた。これは交換量によりカルボキシレートの分解温度が異なるためか、またはニッケルが移動中にその他のニッケルに出会う確立が異なるためと考えられた。

### 第6章 赤外分光法による褐炭の熱分解挙動の観察

褐炭の熱分解時の赤外吸収をその場測定できる IR セルを作成し、褐炭の構造変化に及ぼす金属の影

響について調べた。その結果、金属イオンが結合することによりカルボキシル基は安定化し、分解しにくくなった。一方、直接結合していないその他の含酸素官能基の分解及び生成が促進された。その変化の挙動はイオン交換された金属の価数により異なった。2 価のカチオンの場合、孤立 OH 基の分解が促進され、エーテル及びエステル生成が促進された。このことは 2 価のカチオンが分子間架橋結合の生成を促進していることを示唆している。また、芳香環の骨格振動に帰因する吸収はカチオン種とは無関係であったことから、イオン交換金属は炭素骨格には殆ど影響を及ぼさないと考えられる。さらに熱分解生成物と構造との対応について考察した。

## 第 7 章 褐炭の液化反応に及ぼすイオン交換金属の影響

鉄をイオン交換担持した褐炭及びその他の方法で鉄触媒を担持した褐炭の液化反応を行い、イオン交換鉄の有用性について検討した。なお、液化反応は主に小型オートクレーブを用いた簡易試験法により行った。更にビクトリア褐炭以外の石炭の液化活性と比較することにより、イオン交換金属の役割について考察した。その結果、カルボキシル基の豊富なビクトリア褐炭(ヤルーン炭)の場合にはイオン交換法で担持した鉄触媒は非常に高活性を示したが、その他の石炭の場合にはイオン交換の効果は現われなかった。さらにヤルーン炭の場合、370°Cの低温でも炭素転化率は高いことを見出した。イオン交換された鉄が液化に活性な化学種へと変換されるためには 2 つの段階があると考えられる。第一段階で官能基が分解し、次に金属触媒の凝集及び硫化を経て液化活性種へと変換していくプロセスである。これらのプロセスは石炭の表面構造に依存すると考えられる。すなわち、表面官能基の豊富なビクトリア褐炭の場合には液化活性種へと変換され易く、反応性は高いと考えられる。また、2 元系触媒の液化反応への活性についても検討し、鉄-ニッケル系の場合には少量でも非常に高活性を示すことを明らかにした。

## 第 8 章 総括

第 1 部では褐炭のイオン交換特性と構造の間には密接な関係があることを示した。即ち、褐炭に熱処理を施すことにより褐炭の構造は収縮し、イオン交換量は存在するカルボキシル基量よりもかなり少なくなる。一方、有機溶媒共存下では褐炭は膨潤し、イオン交換量は水溶液中よりも増加した。このことを利用することで、褐炭はイオン交換選択性を持つ材料へと変換できると考えられる。また、含酸素官能基が局所的に密集しているという構造は多価カチオンのイオン交換には有利である。以上のことは褐炭がイオン交換材として多くの可能性を持っていることを示唆している。

第 2 部では褐炭のイオン交換の応用として熱分解及び液化を取り扱った。結果としてイオン交換金属はまず、官能基の分解速度に影響を及ぼしていることが分かった。その後、金属クラスターを形成し、炭素骨格に影響を及ぼしていると考えられる。ビクトリア褐炭のように比較的表面官能基を多く持つ石炭の場合にはイオン交換法による金属担持は非常に有効であると考えられる。

## 審査結果の要旨

褐炭は世界各地に多量に存在し、その新しい利用法の開発が望まれている。褐炭の最大の特長はイオン交換性の含酸素官能基を多く持つことにある。著者はその特質を生かした利用法を開発することを目的とし、広範な研究を展開している。本論文はその成果をまとめたもので全編2部8章よりなる。

第1章は序論である。

第1部（第2章から第4章まで）では褐炭のイオン交換特性を検討している。

第2章では、イオン交換に寄与するカルボキシル基の定量を行っている。本章で提案されたナトリウム滴定法により従来のバリウム交換法では定量できなかった褐炭内部のカルボキシル基も定量されることを実証している。さらにカルボキシル基の酸強度の分布を調べ、褐炭の構造を論じている。

第3章では、褐炭のイオン交換特性について検討し、交換特性はカルボキシル基の酸解離平衡及び金属イオンとの結合性だけではなく、褐炭の構造にも支配されることを実証している。また、カルシウムのような金属イオンの予備交換で鉄のような難交換性イオンの交換も円滑に進むことを見出している。

第4章では、熱処理を施した褐炭の有機溶媒共存下でのイオン交換特性を検討し、熱処理により収縮した褐炭は、有機溶媒の添加で膨潤し、これに対応してイオン交換量も変化することを見出している。これは褐炭の新しいイオン交換体としての可能性を示す興味ある成果である。

第2部（第5章から第7章まで）ではイオン交換の応用として褐炭の熱分解と液化を検討している。

第5章では、褐炭の熱分解に対するイオン交換金属の影響を検討し、金属の種類により、ガス生成速度、生成物分布及びチャーの表面積が異なることを見出している。また、含浸担持された金属とは挙動が異なることから、金属の影響が初期の存在状態に大きく依存することを示唆しており、注目される。

第6章では、熱分解過程に及ぼす金属イオンの影響をその場赤外測定により検討し、金属イオンの結合によるカルボキシル基の安定化、フェノール性水酸基の分解促進や新しい官能基の生成を確認している。また、熱分解生成物と構造との対応について考察している。

第7章では、数種の石炭について担持法による液化活性を比較し、液化反応に及ぼすイオン交換金属の影響を検討している。イオン交換法で担持された金属触媒は高度に分散し褐炭の液化に有効に作用することを実証している。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は褐炭のイオン交換特性を解明し、更に、応用として褐炭の熱分解及び液化におけるイオン交換金属の役割を明らかにしたもので、材料化学ならびに石炭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)の学位論文として合格と認める。