

氏 名 ^{しん}進 ^{どう}藤 ^{たか}隆 ^よ世 ^し志

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭 和 63 年 2 月 10 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 57 年 3 月

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

前期 2 年の課程修了

学 位 論 文 題 目 石炭およびその関連物質と水素原子との反応

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 天野 杲 東北大学教授 荻野 義定

東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 飯野 雅

論 文 内 容 要 旨

本論文は、石炭およびその関連物質と水素原子との反応を 6 章に分けて記述したものである。

第 1 章 緒 論

はじめに、水素原子によって誘起される分解反応を概説し、本研究の基礎を示した。すなわち、炭化水素と水素原子との反応は基質分子の二重結合性炭素への水素原子の付加、および水素原子による基質分子からの水素の引き抜きの 2 種類の反応によって開始すること、また有機硫黄化合物と水素原子との反応は水素原子の硫黄への直接攻撃によって開始することを指摘した。次いで、石炭中には二重結合性炭素や硫黄が存在することを挙げ、水素原子による石炭の低分子化の可能性を示した。そして、本研究の背景にある各種石炭液化プロセスを概観し、液化プロセスに共通する化学的原理は 450℃前後の温度における熱分解と水素化の組み合わせであり、活性な水素と石炭の反応が基本となることを示した。さらに、既往の文献に散見される石炭と水素原子との研究を概説し、それらの研究が、結果的には石炭と水素プラズマとの反応を取り扱っており、石炭と水素原子との反応とはいえないことを指摘したうえで、新規に、水素原子と石炭との反応を正しく検討できる実験法を提案した。最後に、以上の調査に基づいて、石炭およびその関連物質の水素原子受容能の原因を追求し、石炭の構造的な特徴と関連させつつ、それが水素原子と石炭の反応におよぼす影響を検討する、という本研究の目的を示した。

第2章 合成高分子化合物と水素原子との反応

ここでは、石炭と水素原子との反応を検討する前に、構造既知の4種類の合成高分子化合物と水素原子との反応を行ない、高分子の構造が反応性、および生成物分布におよぼす影響を検討した。

高分子化合物は、水素原子照射によって、高温ほど、また主鎖にC-S結合、C-O結合を有する高分子ほど容易に分解する傾向を示した。また高分子化合物は、三量体程度のオリゴマーに分解され、その後、図1に示すポリフェニレンスルフィドの例のように、モノマー、その水素化物、あるいは水素化分解物に変換されることが確認された。その際、水素原子は高分子化合物、あるいはオリゴマーからの水素の引き抜き、または二重結合性炭素や硫黄などへの選択的付加を通して、それぞれの分解反応を開始することが示唆された。このような水素原子による開始過程は、気相における低分子化合物と水素原子との反応でも提案されており、本章の研究結果は、水素原子に対する高分子化合物の反応性が、水素原子に対する高分子を構成する要素の反応性で理解されることを明らかにした。

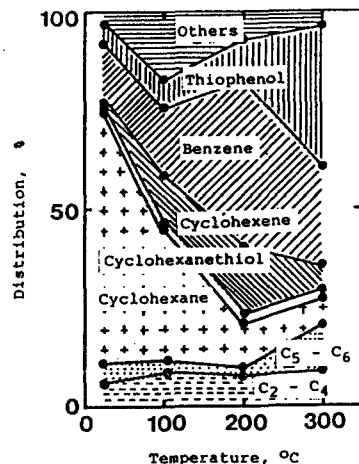


図1 ポリフェニレンスルフィドからの反応生成物

第3章 低温での石炭と水素原子との反応

ここでは、確立された実験手法を用いて、水素原子に対する各種の石炭の反応性を石炭構造が熱的に影響されない低温において比較した。さらに、生成物の詳細な分析を行ない、石炭構造と主生成物との関係を検討した。

水素原子照射によって油分とはほぼ等量の水が生成した。油分の留出速度は熱だけによる場合の約1000倍であり、石炭化度が低いほど、また石炭の酸素含有率が高いほど大きいことが明らかになった。また、石炭の水素原子に対する反応性は、溶剤抽出によって低下し、高温処理によって著しく低下することが認められた。

図2に本研究で得られた液化油の電界電離質量スペクトルを示す。

200℃で太平洋炭に水素原子を照射して得られた油分の7割を占める液化油には、酸素、窒素、および硫黄がほとんど含まれず、その主成分は炭素数5ないし25の範囲の単環から三環程度のシクロアルカンであり、これに同一沸点範囲の相当量のアルカンおよび少量のアルケンならびに芳香族炭化水素が含まれていることを明らかにした。水素原子との反応では、石炭を構成する炭素の骨格構造は保

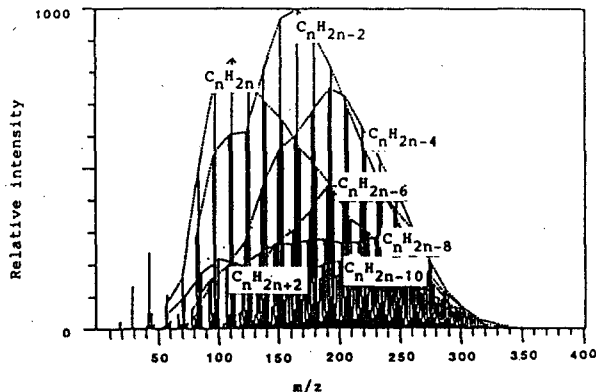


図2 電界電離質量スペクトル

存されるものの、芳香核の水素化が徹底的に進行すると考察された。また本研究の液化油は、通常の石炭液化油とは著しく異なり、はるかに軽質で清浄なものであると評価された。

油分の3割を占める気体状炭化水素の主成分はメタンであり、プラズマ分解生成物であるアセチレンは全く含まれていないことを明らかにした。このことは、放電位置から試料を十分に遠ざけることで、プラズマの影響を完全に回避できることを意味する。

石炭化度の低い石炭ほど反応性が高いこと、反応後の石炭では酸素、硫黄が選択的に除去されていること、およびヘテロ原子を含む有機化合物の生成が認められなかったことから、水素原子はこれらヘテロ原子を直接攻撃して石炭を分解する、という機構の妥当性が示唆された。

第4章 溶剤処理した太平洋炭と水素原子との反応

ここでは、ピリジン-二硫化炭素混合溶剤による抽出物を除いた太平洋炭（溶剤不溶炭）、あるいは溶剤不溶炭をさらに高温で加熱前処理した試料炭と水素原子との反応を試み、反応速度と液化油の性状におよぼす石炭の構造単位の影響を検討した。

表1に溶剤不溶炭の反応性、および生成油の特性値を示す。溶剤可溶分7wt%を除いた溶剤不溶炭の水素原子に対する反応性は、原炭の場合の70%に減少すること、および得られた液化油は炭素数6ないし22程度のシクロアルカンを主成分とする炭化水素混合物であり、原炭から得られた液化油より比重、屈折率が高く、全体的に高沸点成分を多く含むものであることを明らかにした。これは、溶剤不溶炭では、原炭から単環芳香族成分が抽出除去され、相対的に二環以上の芳香族成分が増加したことに起因すると考察された。

表1 反応性と生成油の特性値

	Raw Coal	Solvent Insoluble Coal	
Heat, °C	200	200	400
H-atom, %	200	200	200
Reactivity, 10 ⁻⁶ g/min	25.1	20.0	17.4
Specific gravity	0.8540	0.8579	0.8786
Refractive index	1.4565	1.4648	1.4708
Distillation behavior, °C			
Initial boiling point	68	76	75
Mid-boiling point	203	229	221
End point	341	370	365

400℃で加熱前処理した溶剤不溶炭の水素原子に対する反応性は、200℃で加熱前処理した場合の87%に減少すること、および得られた液化油は、上述のシクロアルカンを主成分とするが、200℃加熱前処理炭からのものより比重、屈折率が高く、低沸点成分に富むものであることを明らかにした。これは、400℃で加熱前処理した溶剤不溶炭では、脱アルキル基反応、脱CO反応などによって、構造単位あたりの炭素数が減少したことに起因すると考察された。さらに、水素原子照射後の試料炭を拡散反射赤外分光法によって分析し、水素原子照射は石炭表面の構造的特徴を大きく変えないことを明らかにした。以上のことから、低温での水素原子照射で得られる液化油の比重、屈折率、蒸留性状は、定性的には石炭の構造単位の大きさに依存することが示された。

第5章 高温での石炭と水素原子との反応

ここでは、石炭に高温処理を施し、熱安定性の高い構造に変換した試料に対して高温で水素原子を照射し、水素原子との高温反応の特質を検討した。

表2に高温での反応の生成物分布を示す。高温の反応では、メタンとエチレンを主成分とする気体が多量に生成すること、また液体成分では、ベンゼン、トルエン、キシレン類など、熱的に安定な単環芳香族が主に生成することを見出した。次いで、反応温度300℃で得られた液化油では、200℃で得たものに比しアルケンと芳香族類の増加が顕著であり、液化油の性質は反応温度300℃付近で大きく変化することを明らかにした。これらは、高温処理によって、試料が芳香族炭素骨格の発達した構造に変化すること、および水素原子との高温反応によって、このような試料が徹底的に水素化分解されることに起因すると考察された。さらに、高温反応後の石炭試料から酸素と硫黄がより選択的に除去されることを明らかにした。このことから、高温反応の初期段階は、ヘテロ原子への水素原子の選択的付加反応であり、その後に水素原子による石炭の水素化分解が起こることを指摘した。

表2 高温反応の生成物分布

Methane	21.7 wt%
Ethane	5.9
Ethylene	53.4
Propane	1.8
Propylene	6.7
Butanes	0.2
Butenes	0.4
Benzene	1.1
Toluene	1.4
Xylenes	1.1
Others	6.3
heated at 700 °C & H-atom irradiated at 600 °C.	

第6章 総括

第1章から第5章までの内容を各章ごとに総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

石油代替燃料の生産手段として開発が急がれている石炭液化は、化学反応としては、芳香族縮合環がエーテル結合などで架橋された複雑な三次元構造をもつ高分子の水素化および分解の組み合わせとみることができる。したがって、石炭液化ではこれらの2種の反応の均衡が重要である。しかし、石炭が液体状態まで低分子化する過程を水素化と分解とに分けて、個々に検討した例はこれまでにない。本論文は、水素化試薬として水素原子を用いるという新しい実験法によって、苛酷な水素化条件下での石炭の変化を検討したもので、全編6章からなっている。

第1章は緒論である。

第2章は新しい実験法の効果を示すもので、石炭に特徴的な構造を繰り返し単位とするポリメタクリル酸メチルなど4種の合成高分子化合物が水素原子によってまずオリゴマーに分解され、次いでモノマーとその水素化あるいは水素化分解生成物にいたることを明らかにしている。

第3章は太平洋炭など石炭化度を異にする4種の石炭と水素原子との250℃以下の低温域での反応を検討したもので、石炭化度の低い石炭ほど反応性に富むことを示すとともに、生成した液化油が水素化度の高い清浄な液状炭化水素からなっており、酸素、窒素、および硫黄をほとんど含んでいないことを明らかにしている。

第4章では前章で用いた石炭を二硫化炭素とピリジンの混合溶剤で抽出処理した残渣に対する水素原子の反応性が、原炭に対する反応性よりも低いことを見出し、反応性に富む成分が抽出除去されるためであることを明らかにしている。

第5章は400℃から700℃の範囲で加熱前処理した太平洋炭および石炭化度の高いホンゲイ炭に対する水素原子の作用を300℃から600℃の高温域で検討したもので、高温になるほど液収率が低下し、メタンおよびエチレンへのガス化が顕著になることを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、石炭に対する水素原子の作用とその機構を検討して石炭液化における水素化の役割を明らかにしたもので、炭化水素化学ならびにその工業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。