

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：10105

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15346

研究課題名（和文）石炭由来タールの特異な溶剤特性を制御した褐炭からの高品位炭と機能性炭素材料の製造

研究課題名（英文）Production of high-rank coal and functional carbon material from brown coal by controlling a unique property of the reforming solvent derived from coal tar

研究代表者

吉川 琢也 (Yoshikawa, Takuya)

帯広畜産大学・畜産学部・准教授

研究者番号：20713267

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：水と石炭タール由来カルボリック油の混合溶媒を用いて褐炭の改質処理を行った。改質炭は、瀝青炭クラスまで高品位化され、酸化雰囲気での安定性が向上した。処理過程でカルボリック油に含まれる不飽和成分が改質炭に付加することで改質を補助したと考えられる。加えて、モデル混合溶媒を用いて、油相抽出物の炭素材料原料への用途展開を図った。油相抽出物に対し適切な溶剤分画を行うことで、低分子量成分を除去し所望の軟化溶解温度を示す溶剤不溶分が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低品位炭の溶剤改質において混合溶媒に着目し、コールタール製品の1つでコスト優位なカルボリック油が適用できることを示した。処理過程でカルボリック油に含まれる不飽和成分が改質を補助する効果は、既往の単一系の非極性溶媒を用いた場合には見られない溶剤特性であった。本技術は、需要の高い高品位炭の代替法としてだけでなく、成長が続く炭素材料分野における原料の安定供給においても寄与できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Reforming of brown coal was conducted using a mixed solvent of water and coal tar-derived carbolitic oil. Reformed coal was upgraded to the class of bituminous coal, and its stability in an oxidizing atmosphere was improved. Unsaturated components in carbolitic oil were added to the reformed coal during the treatment, supporting the reforming reaction. In addition, reforming in a model mixed solvent was carried out, investigating the application of the oil phase extract to a feedstock for carbon materials. After an appropriate solvent fractionation of the oil phase, enabling the removal of lower molecular components, insoluble fraction showing a desired melting point was obtained.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 低品位炭 改質 混合溶媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

瀝青炭に代表される高品位炭は、製鉄用のコークス原料として利用されていることに加え、コークス製造時に副生するコールタールは、蒸留によりナフタレンなどの化学原料やカーボンブラック、グラファイトなど機能性炭素材料の原料となっており、生活と産業を支える重要な炭素資源である。

これに対し褐炭などの低品位炭は、需要の高い高品位炭に匹敵する埋蔵量を有するものの、酸素分を多く含むため、発熱量が低く自然発火性があることから利用が限られている。低品位炭の利用技術の開発は、高品位炭の代替利用という観点だけでなく、先端炭素材料の技術分野において、原料の安定確保の面からも強く望まれる。

低品位炭の改質法として、三浦らは 1-メチルナフタレン等の非極性溶媒を用いた溶剤改質法を開発し、溶剤中に低品位炭が分散することで、熱分解法と比較して、効率的に改質が進行すると報告している¹⁾。一方、研究代表者らは、トルエンと水の混合溶媒を用いることで、改質性能が向上することを見出した²⁾。水が共存することで、低品位炭の加水分解による低分子化、含酸素化合物の抽出が進行したためと考えられる。

本研究では、石炭由来のコスト優位な溶剤として、コールタール蒸留で得られる製品の中で用途の限られるカルボル油に着目した。図 1 に、水/トルエンおよび水/カルボル油溶媒を用い、350℃において褐炭の改質を行った時の原料および改質炭のコールバンドプロット (O/C 対 H/C のプロット (元素比)) を示す。図より、水/カルボル油溶媒を用いた場合、瀝青炭クラスの改質炭が得られ、溶剤改質に用いる処理溶剤としての適用可能性を見出した。

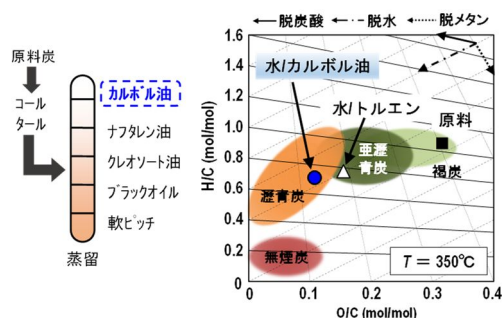


図 1. 混合溶剤を用いた褐炭の改質

2. 研究の目的

埋蔵量が豊富であるものの、水分・酸素分が多いため用途が限られている低品位炭の利用技術として、溶剤中での加熱処理により効率的な脱酸素を行う溶剤改質が有望である。そこで本研究では、処理溶剤として水と石炭由来タールの混合溶剤に着目し、単一系の非極性溶媒には見られない改質特性を制御することで、低品位炭から高品位な改質炭、および炭素材料原料へ変換可能な油相抽出物を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 回分反応器による褐炭の改質処理

改質処理は、ハステロイ製回分式反応器を用い、原料に褐炭 (豪州産またはインドネシア産) を、溶媒には水/有機溶媒の混合溶媒を用い、有機溶媒としてトルエン、テトラリン、カルボル油を用いた。主な反応条件は、原料/溶媒 = 0.15 (質量比)、水/有機溶媒 = 2 (mol 比)、反応温度 350 ~ 400℃、反応圧力 13 ~ 16 MPa、反応時間 2 h とした。また、カルボル油の含有成分を水/トルエン溶媒に添加したモデル溶剤による反応を同条件にて実施した。

反応後、反応器内容物をろ過により固液分離し、固体成分を水とトルエンで洗浄した後、減圧乾燥することで改質炭を回収した。生成液から油相を回収後、エバポレータと減圧乾燥により有機溶媒を除去することで油相抽出物を得た。

(2) 油相抽出物の溶剤分画

油相抽出物は幅広い分子量の成分を含むため、種々の溶剤を用いた溶剤分画により、炭素材料原料に適した分画物の回収を検討した。油相抽出物に対し、66 倍量 (重量比) の溶媒を加えて攪拌し、不溶分が沈殿するまで静置した後、上澄み液をろ過して溶媒可溶分とした。この分画工程を計 3 回行った。溶媒可溶分はエバポレータで溶媒を除去後、減圧乾燥機で乾燥させた。溶媒不溶分はホットプレート上で加熱し、減圧乾燥機で乾燥させた。

(3) 生成物分析

改質炭の特性解析

改質炭の元素組成を元素分析計により分析した。工業分析による揮発分、固定炭素分、水分、灰分の測定は、既報に従い熱重量分析計を用いて行った³⁾。空気雰囲気下での分解特性を、熱重量分析計を用い 191℃において評価した。また、¹³C-NMR により炭素のタイプ分析を行った。

油相抽出物と溶剤分画物の特性解析

油相抽出物と溶剤分画不溶分の元素組成、分子量分布、水素のタイプ分析をそれぞれ、元素分析計、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、¹H-NMR により分析した。GPC の校正曲線は、ポリスチレンの標準試料により作成した。試料の軟化熔融温度は、アルミパンに入れた試料をホットプレート上で加熱し、目視により判定した。

4. 研究成果

(1) 水/カルボリ油による褐炭の改質、および改質経路の推定

石炭由来タールの一つであるカルボリ油をガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)により分析した(図2(a))。主要な成分として、フェノール類、インデン類、ナフタレン類を含有することが分かった。これらの成分が改質反応に及ぼす影響を検討するため、各成分をカルボリ油中の濃度と同等になるようにトルエンに添加したモデル溶剤を用い、350 °Cにおいて改質反応を行った。改質炭の炭素収率は、フェノールとナフタレンを添加した場合、水/トルエン溶媒と同等であったのに対し、インデンの場合100%を上回り、溶剤成分が改質炭に付加され、改質性が向上したことを示した(図2(b,c))。これより、水/カルボリ油溶媒での処理では、熱分解や脱水などの反応に加え、インデン類のような不飽和成分が改質炭に付加することで改質を補助したと考えられる。

水/カルボリ油溶媒を用いてカルボリ油/褐炭比(重量比)を0.1~5.0に変化させて反応を行った。コールバンドプロットにより、いずれも瀝青炭クラスの改質炭が得られた。改質炭の炭素収率は、カルボリ油/褐炭比を増加させるに従い、80~95%の範囲で増加傾向を示し、モデル溶剤を用いた反応結果を支持した。

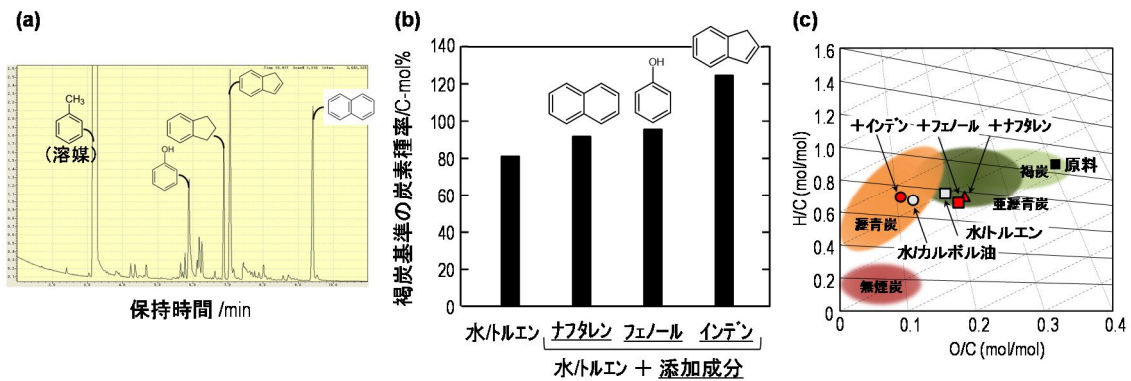


図2. モデル溶剤を用いた反応による褐炭の改質経路の推定

(a)カルボリ油のGC/MS分析におけるトータルイオンクロマトグラム、(b)各モデル反応における改質炭収率、(c)各モデル反応における改質炭のコールバンドプロット

(2) 改質炭の特性解析

工業分析の結果、350 °Cでの改質処理により、揮発分が減少し固定炭素分が増加した(図3(a))。燃料比(固定炭素分/揮発分)は、処理前の0.86から、水/トルエン溶媒において1.9、水/カルボリ油溶媒において1.6に増加した。通常、褐炭の燃料比は1以下、瀝青炭は1~4であり、工業分析の観点からも改質の進行による高品位化が確認された。

図3(b)に350 °Cにおける改質前後の¹³C-NMRスペクトルを示す。改質処理により、脂肪族炭素の割合が減少し、芳香族炭素の割合が増加した。改質の過程で炭素骨格が縮合型リッチな構造へ変化したことが窺える。

改質炭の酸化雰囲気での安定性を、熱重量分析計を用い空気流通下191 °Cにおいて評価した(図3(c))。処理前の褐炭は、時間とともに重量減少が見られるのに対し、水/トルエン、水/カルボリ油のどちらの場合も重量減少が大きく抑制された。改質処理により、固定炭素分が増加し、炭素骨格が縮合型リッチな構造へ変化したことで、酸化分解を受けにくくなったと考えられる。従来、褐炭などの低品位炭は酸化されやすく自然発火性があるため井戸元での利用に限られていたが、改質により安定性が向上したことで、流通しやすくなることが期待される。

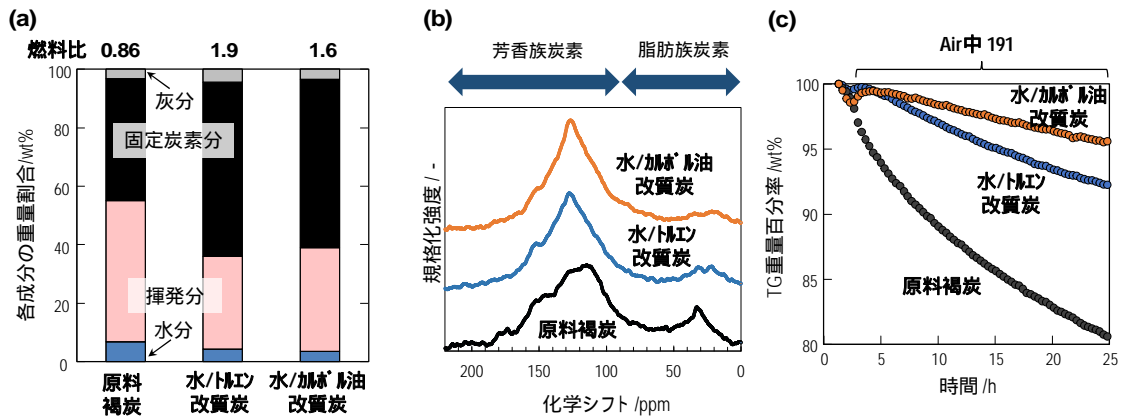


図3. 原料褐炭および改質炭の特性解析

(a)工業分析、(b)¹³C-NMRスペクトル、(c)酸化雰囲気での安定性評価

(3) 溶剤分画による油相抽出物の特性制御

油相抽出物の炭素材料原料への用途展開を図る上で、抽出物に含まれる褐炭由来成分に着目するため、モデル溶剤として水/テトラリン溶媒を選定した。同溶媒を用いて改質反応を行い、適切な反応温度について検討した。得られた改質炭と油相抽出物のコールバンドプロットを図4(a)に示す。反応温度を上昇させるに従い、改質性が向上し、400℃以上では瀝青炭クラスの改質炭が得られた。油相抽出物の収率は、23 wt%(400℃)、17 wt%(450℃)であり、400℃において最も多く得られた。反応温度を増加させることで、褐炭の可溶化が促進される一方で、過剰な条件では熱分解によるガス化が進行したためと推察される。

改質温度400℃において得られた油相抽出物の軟化溶融温度は60℃を示し、炭素繊維原料として製造工程で求められる温度範囲(200~300℃)と異なった。そこで、油相抽出物に対し、種々の溶剤(ペンタン、エタノール、水/エタノール(体積比=1/9))による分画を行うことで、軟化溶融温度の調整を図った。溶剤不溶分のGPC測定により、ペンタンの場合、分子量分布にあまり変化がなかったのに対し、エタノールと水/エタノールの場合、高分子量側へ分布がシフトした(図4(b))。図4(c)に各溶剤不溶分の重量平均分子量と軟化溶融温度を示す。分画溶剤に水/エタノール、エタノールを用いた時、所望の軟化溶融温度を示した。

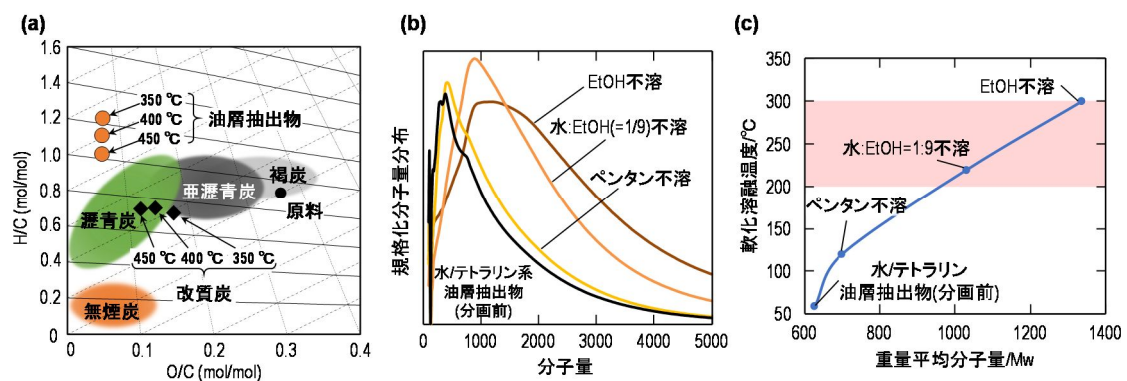


図4. モデル溶剤を用いた改質における油相抽出物および溶剤分画不溶分の特性解析
(a)改質炭と油相抽出物のコールバンドプロット、(b)油相抽出物と溶剤分画不溶分の分子量分布、(c)溶剤分画不溶分の重量平均分子量と軟化溶融温度の関係

(4) 油相抽出物と溶剤分画不溶分の特性解析

¹H-NMRにより、油相抽出物および溶剤分画不溶分に含まれる水素のタイプ分析を行った。芳香族水素(6~9 ppm)と脂肪族水素(0.5~4 ppm)に分類した時の割合を表1にまとめる。改質温度の上昇および溶剤分画操作により、芳香族水素の割合が増加した。改質温度の上昇により、縮合型への構造変化が促進されたこと、溶剤分画により低分子量の脂肪族リッチな成分が除去されたためと推察される。

元素分析計により分析した構成元素の分配を図5に示す。炭素分と水素分の溶剤可溶分・不溶分への分配は、各分画溶剤で大きな変化は見られなかった。一方、酸素分については、非極性のペンタンを用いた場合、溶媒不溶分に40 mol%ほど残留した。軟化溶融温度が低かったペンタン不溶分では、酸素分の残留が多いことから、酸素分は低分子量成分に多く存在すると推測された。よって、適切な極性溶剤を選定することで、油相抽出物から酸素分の多い低分子量成分を効率的に除去できたと考えられる。

表1. 油相抽出物と溶剤分画不溶分の¹H-NMR結果

	改質温度 /	脂肪族水素 %	芳香族水素 %
油相抽出物	350	74	26
	400	69	31
	450	65	35
溶剤分画不溶分	400	61	39

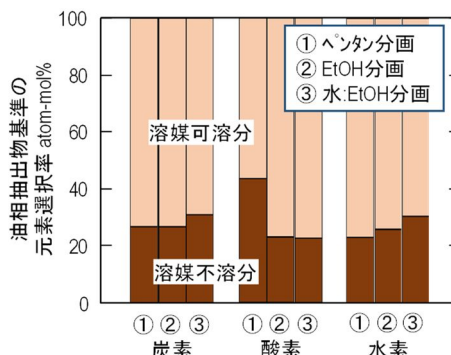


図5. 溶剤分画における構成元素の分配

<引用文献>

- 1) K. Miura, Mild conversion of coal for producing valuable chemicals, Fuel Processing Technology, 62, 119 (2000)
- 2) 増田隆夫、中坂佑太、吉川琢也、科学研究費助成事業研究成果報告書、挑戦的萌芽研究、低品位炭の脱酸素によるクリーンコール化と芳香族ケミカル回収 (2017)
- 3) 日本工業規格、JIS M 8812、石炭類及びコークス類 - 工業分析方法

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川琢也、江川直人、中坂佑太、増田隆夫
2. 発表標題 水 / 石炭由来タール混合溶媒を用いた褐炭から高品位改質炭の製造
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川琢也、江川直人、宋俊頤、中坂佑太、増田隆夫
2. 発表標題 水 / 有機溶媒処理による褐炭からの改質炭および炭素材料原料の製造
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------