

平成21年 5月28日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760544
 研究課題名（和文） 劣質石炭資源から化学原料、有用物質を回収する新規フラクショネーション技術の開発
 研究課題名（英文） Fractionation of coal for recovering chemical feedstock or valuable compounds from low grade coals
 研究代表者
 蘆田 隆一 (ASHIDA RYUICHI)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：80402965

研究成果の概要：本研究では、石炭を無極性溶剤流通下、石炭が分解しない 350°C以下で抽出することで、石炭分子の凝集構造を熱により緩和し、凝集構造中に取り込まれていた多くの低分子成分を溶剤の溶解力で溶かし出すと同時に、溶剤の溶解力の温度依存性を利用して、抽出された低分子成分を石油の精製のように分離精製（フラクショネーション）する技術を開発した。本法により、石炭を分解することなく分子量や化学構造の異なる6～8種の成分に分離することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	420,000	3,720,000

研究分野：反応工学、石炭転換工学

科研分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：石炭、フラクショネーション、溶剤抽出、分離精製、化学原料、熱軟化溶解性、メソフェーズ、水素化

1. 研究開始当初の背景

石炭は、その確認可採埋蔵量は約1兆トンと言われ、可採年数は200年を超える化石資源である。これは石油の可採年数約40年をはるかに上回る。また、政情が不安定な中東に集中している石油とは異なり、世界各地に広く分布しているために日本にとって安定供給可能な貴重な資源であると言える。近い将来、石油の枯渇が懸念される中、また現在においても原油価格が恒常的に高騰する中、好む好まざるにかかわらず石炭を利用して

いかねばならないのは自明である。しかし、現在日本で年間1億5千万トン輸入されている石炭のほとんどは、発電もしくはコークス・製鉄業に使われており、石油のように化学原料としてはほとんど使用されていない。石炭はエネルギー源として石油の代わりにはなっても、化学原料源としての石油に取って代われないのが現状である。

石油を化学原料として利用できるのは、石油が液体であるがゆえに蒸留操作によって分離精製できるからである。石炭は非常に古

くから使われており、転換方法としてガス化や液化について数多くの研究がなされてきたが、固体である石炭を石油の蒸留のように分画する技術はない。もし、石炭を石油と同じように均質な成分に効率的に分離することができれば、石油代替として貴重な石炭資源を有効利用することができるようになると思われる。

2. 研究の目的

本研究では、350°C以下の穏和な条件での無極性溶剤による抽出を利用して、石油を蒸留により分画するように、石炭を分子量の異なる成分に分画する方法を開発する。種々の石炭の分画、すなわちフラクショネーションを実施し、得られたフラクションの性状を明らかにするとともに、各フラクションの化学原料や炭素材料源としての利用の可能性を検討する。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料として瀝青炭で強粘結炭のグレゴリー炭 (GR) と非微粘結炭のウィットバンク炭 (WT)、および褐炭であるロイヤン炭 (LY) を用いた。これらの元素分析値を表1に示す。

表1 試料の元素分析値

Coal (Abbreviation)	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Atomic ratio [-]		Ash [wt%, d.b.]
	C	H	N	O (diff.)	H/C	O/C	
Gregory (GR)	83.9	5.4	1.2	9.5	0.77	0.08	6.4
Witbank (WT)	81.0	5.1	2.0	11.9	0.75	0.11	9.6
Loy Yang (LY)	66.9	4.7	0.7	27.7	0.84	0.31	1.5

(2) 実験方法

図1に抽出実験に用いた溶剤流通型抽出装置の概略図を示す。0.5-4 gの試料をSwageLok製の抽出器内の直径11.2 mm、孔径0.5 μmのフィルター上に充填し、溶剤のテトラリンをHPLCポンプにより1 ml/minで連続的に抽出器に供給した。背圧弁を用いて、系内の圧力を10 MPaに調節した後、抽出器部分を炉により10°C/minで抽出温度まで昇温し、その温度で90分保持した。抽出器の温度で抽出された石炭中の成分は、抽出温度では溶剤に溶解しているが、抽出器から出た後室温まで冷やされる間に、その一部が固体として析出する。このようにして析出した成分を本報告書では析出物 (Deposit) と呼ぶ。この析出物を抽出器の後流、背圧弁前に設けられた3つのフィルター (孔径15、7、0.5 μm) により捕集した。これらのフィルターを通過した析出物は室温でも溶剤に溶解している成分とともに回収瓶に回収した。室温で溶剤に溶解している成分をここでは溶解成分 (Soluble) と呼ぶ。生成ガス (Gas) は回収瓶に繋がれたガスバッグに捕集した。実験終了後、抽出器を大量の水に浸して急冷し、

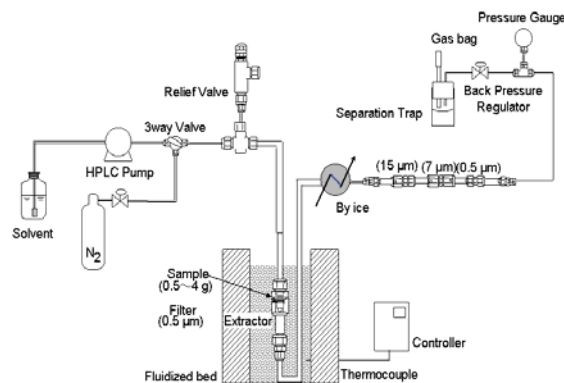


図1 抽出実験装置の概略図

系内の圧力を解放した。その後、流路を窒素でパージし、反応系に残存する溶解液をすべて回収瓶に回収した。抽出器中に残る不溶残渣 (Residue) と析出物もそれぞれを回収し、これらに残存する溶剤を除くためベンゼンで3回超音波洗浄してから、150°Cで5時間真空乾燥した後、重量を測定しそれぞれの収率を求めた。ガスバッグに捕集した生成ガス (Gas) については、これをガスクロマトグラフで分析し、C₆より分子量の小さい成分を定量した。溶解成分の収率は、残渣、析出物、ガスの収率から差によって求めた。

以上の抽出操作を図2に示すように段階的に行い、石炭を8種類のフラクションに分画する。ここで、抽出分離される成分は便宜上、溶剤に可溶性温度域で呼ぶことにする。例えば、150°Cの抽出操作によって抽出される成分のうち室温まで冷却されたときに不溶となり固体として析出する成分をFrac.+25-150、150°Cで不溶な残渣をFrac.+150とする。なお、Frac.-25 (室温で溶剤に溶解する成分) についてはn-ヘキサンを過剰に加えてその一部を析出させ、ヘキサン不溶分 TS-HI、ヘキサン可溶分 HS 成分に分画した。

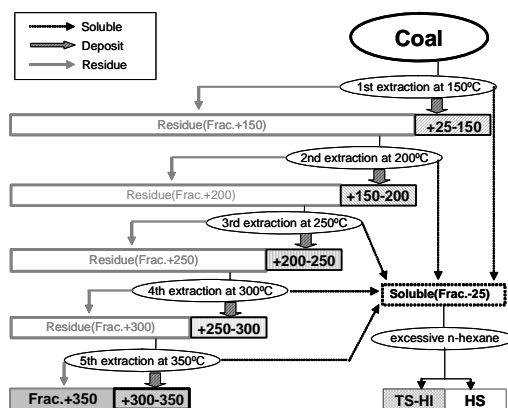


図2 石炭のフラクショネーションスキーム

4. 研究成果

(1) 石炭のフラクショネーション

図2に示した抽出操作の手順に従ってフラクショネーションを進めた結果、図3に示す収率でGR炭、WT炭、LY炭ともに6~8種類のフラクシオンに分離することができた。350°Cまでの抽出操作で抽出された成分はGR炭で59%、WT炭で32%、LY炭で54%であった。いずれの石炭においてもFrac.-25(HS)とFrac.+300-350が抽出物の7割前後を占めた。褐炭のLY炭のFrac.-25の収率は、強粘結炭GR炭の28%を上回る33%にも達し、LY炭は比較的多くの低分子成分を有している可能性が示唆された。

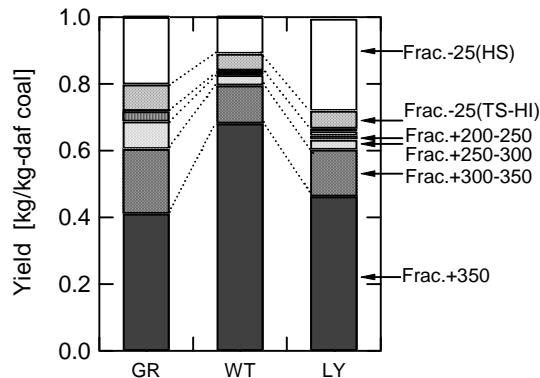


図3 各フラクシオンの収率

(2) 石炭フラクシオンの分子量分布

提案法で得られた各石炭フラクシオンの分子量分布をLDI-TOFMSを用いて測定した結果を図4に示す。まず、GR原炭の分子量分布は、分子量300付近にピークを持つシャープな分布と、分子量4500付近にピークを持つブロードな分布から成っている。GR炭のFrac.-25には原炭の低分子側のピークに相当する分子量300付近にピークを持つシャープな分布のみが存在していた。GR炭のFrac.+200-250には、原炭の高分子側の分布に相当するピークが少し見られ、このピークはFrac.+250-300、Frac.+300-350と抽出温度が高くなるほどはっきりと見られるようになった。

一方、WT原炭中の成分は分子量100から2000に広く分布している。WT炭のFrac.-25(HS)は、分子量300付近にピークを有して分子量800以下に分布する成分であることがわかる。WT炭のFrac.+200-250では、Frac.-25(HS)の分布よりも少し大きい分子量400付近にピークを有する分布であった。明らかに、抽出温度が高い成分ほど、分子量分布は原炭中に存在する成分の分子量の大きいほうへシフトしていることがわかる。これらの結果は、本法が異なる分子量の成分から成る原炭を分解することなく分離抽出できているこ

とを示しており、本法において抽出温度を選べば、必要な分子量分布を有する成分を選択的に取り出すことが可能であることを示唆している。

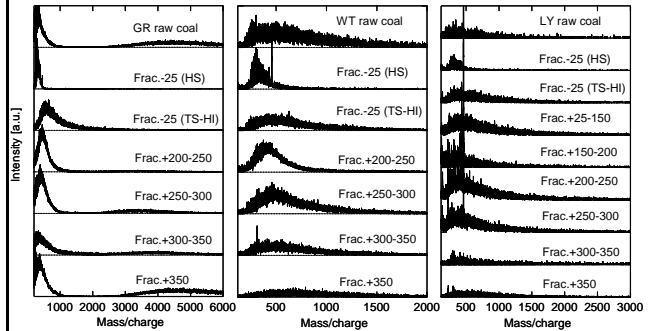


図4 各フラクシオンの分子量分布

(3) 石炭フラクシオンの軟化溶解挙動

得られた石炭フラクシオンを有効利用する上で、その熱軟化溶解挙動を知ることは非常に重要である。ここでは、熱機械分析を用いてこれを評価した。3種類の石炭から得られたフラクシオンを窒素気流下において、10°C/minで昇温したときの熱機械分析曲線

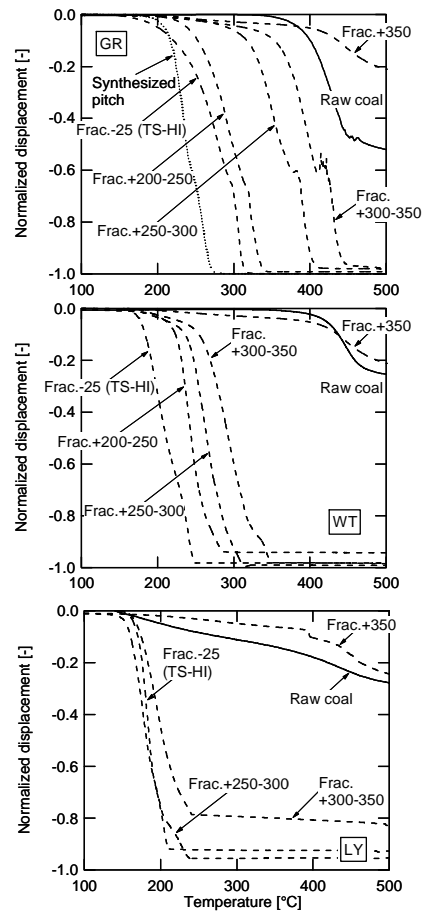


図5 各フラクシオンの熱機械分析曲線

を図5に示す。図横軸は、ロッドの位相変化を初期試料厚みで規格化した値である。これが-1近くに到達している場合、その温度域で試料が熔融しロッドが試料を押しつけてセル底に到達したことを意味する。図より、3つの石炭から得られたFrac. +350以外のフラクションは完全に熔融した。GR炭、WT炭ともに、抽出されたフラクションが熔融してロッドに押しつけられる温度域は、抽出温度が高いほど高くなった。この結果は、抽出温度の異なるフラクションが異なる分子量分布を有するという結果と一致する。一方、LY炭から抽出されたフラクションは200°C程度の比較的低温で熔融し、フラクション間の差は分子量分布同様小さかった。

(4) 石炭フラクションからのメソフェーズ生成

分子量が比較的揃っており顕著な軟化溶解性を持つというフラクションの特徴を活かし、抽出物から高性能炭素材料の前駆体として重要なメソフェーズの調製できるかどうかを検討した。

熱機械分析において900°Cで得られたチャーを偏光顕微鏡により観察したところ、WT原炭から得られたチャーは等方性であったが、図6に示すように、WT炭のFrac. +200-250から得られたチャーには異方性組織が観察された。GR炭のフラクションについてもFrac. -25 (TS-HI)、Frac. +200-250、およびFrac. +250-300において異方性が観察された。このように、強粘結炭だけでなく非微粘結炭からも異方性炭素の発達する成分を抽出分離することに成功した。

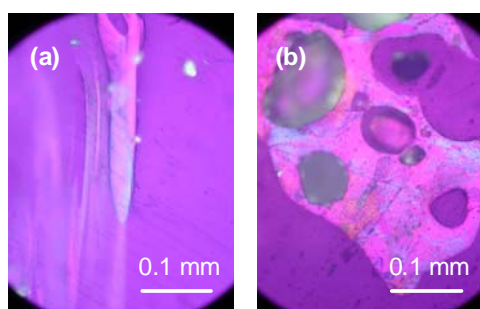


図6 各フラクションから得られたチャーの偏光顕微鏡写真

(a) WT Frac. +200-250 (b) GR Frac. -25

(5) まとめ

本研究では、石炭を無極性溶剤流通下、石炭が分解しない350°C以下で抽出することで、石炭分子の凝集構造を熱的に緩和し、凝集構造中に取り込まれていた多くの低分子成分を溶剤の溶解力で溶かし出すと同時に、溶剤の溶解力の温度依存性を利用して、抽出され

た低分子成分を石油の精製のように分離精製（フラクションネーション）する技術を開発した。フラクションネーション法を種々の石炭に適用したところ、瀝青炭では、抽出温度が高くなるほど、原炭中のより高分子量の成分が抽出されることがわかり、瀝青炭を分解することなく分子量の異なる6~8種の成分に分離できることが明らかとなった。抽出物は顕著な熱軟化溶解性を示し、また高温で抽出される成分ほど高温で熔融することがわかった。抽出物のこのような性質を活かし、抽出物から高性能炭素材料の前駆体として重要なメソフェーズの調製を試みたところ、瀝青炭から得られた数種の成分においてメソフェーズの生成が確認された。

一方、本報告書においては詳細を割愛したが、低品位な褐炭を、同法により、化学組成の大きく異なる成分に分離することに成功した。また、化学的に安定な1-メチルナフタレンと、水素化能を有するテトラリンを溶剤に用い、フラクションネーション挙動に及ぼす溶剤種の影響を検討したところ、瀝青炭ではその挙動にほとんど差はなかったが、褐炭では、テトラリンを用いた場合に、1-メチルナフタレンを用いた場合よりも、抽出率が向上し、350°C程度の比較的穏和な条件にもかかわらず溶剤からの水素移行が確認された。このことより、褐炭のような低品位炭に対しては、水素化改質と成分の分離を効率的に組み合わせさせた転換法を開発しうる可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Ryuichi Ashida, Masato Morimoto, Yoshihiro Makino, Satoshi Umemoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura, Koji Saito, Kenji Kato, “Fractionation of brown coal by sequential high temperature solvent extraction”, Fuel, 査読有, 88, 2009, 1485-1490
- ② Ryuichi Ashida, Kyosuke Nakagawa, Masayuki Oga, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura, “Fractionation of coal by use of high temperature solvent extraction technique and characterization of the fractions”, Fuel, 査読有, 87, 2008, 576-582

〔学会発表〕(計2件)

- ① 蘆田隆一、阪上明弘、三浦孝一、加藤健次、齋藤公児、褐炭の溶剤抽出フラクシ

ヨネーションにおける溶剤種の影響、第
17回日本エネルギー学会大会、2008年8
月4日、工学院大学

- ② Ryuichi Ashida, Yoshihiro Makino,
Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa,
Kouichi Miura, Koji Saito, Kenji Kato,
“Fractionation of brown coal by
sequential solvent extractions and
characterization of the fractions”,
24th Pittsburgh Coal Conference,
2007/9/11, Johannesburg, South Africa

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蘆田 隆一 (ASHIDA RYUICHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80402965

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者