

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 9 月 12 日現在

機関番号：17102  
研究種目：若手研究  
研究期間：2020～2021  
課題番号：20K15321  
研究課題名(和文) 重質油を用いた革新的炭素繊維製造技術の確立に関する研究

研究課題名(英文) Preparation of carbon fiber from heavy oil

## 研究代表者

中林 康治 (NAKABAYASHI, KOJI)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：80752550

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)：重質油や残渣は非常に複雑な有機分子構造をもった超多成分の混合物であるため、そのままの状態での高度利用は不可能です。故に利用用途が燃料利用に支配され、結果として大量のCO<sub>2</sub>が排出されていることが現状の課題となっております。本研究では、重質油・残渣を用いて自動車車体へ適応可能な強度を有する高性能な炭素繊維の製造に挑戦しました。具体的には、重質油や残渣を、『1～5環の縮合多環芳香族化合物が混合している分子群』(炭素繊維前駆体)に転換させ、その後炭素繊維を得るに至りました。本研究では、重質油・残渣を高機能な炭素材料へ変換することで、新たなカーボンニュートラルの概念の創出に寄与しました。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者は、『炭素材料で創る炭素循環社会の概念・技術の提案』をしております。過去300年に渡る化石資源文明は人類に繁栄を齎した一方で莫大な二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)消費による環境負荷を顕在化させました。エネルギー源としての化石資源消費時代は終焉を迎えつつあり、新たな『炭素循環社会の創出』が喫緊の課題となっております。これまでの研究では、重質油を原料として炭素材料を製造することで、炭素材としての利用は勿論のこと、材料という形で社会に炭素を貯留する炭素循環に司る研究を行っています。化石資源や残渣を燃料として燃焼させず、炭素材料へ変換すれば、実質的なCO<sub>2</sub>の搬出は抑えられ炭素循環型社会へ貢献できます。

研究成果の概要(英文)：Heavy oils and residues have a very complex organic molecular structure and are difficult to apply. Therefore, the current issue is that a large amount of CO<sub>2</sub> is emitted. In this research, we challenged the production of high-performance carbon fiber with strength suitable for automobile bodies using heavy oil and residue. Specifically, heavy oils and residues were converted into "a molecular group in which condensed polycyclic aromatic compounds of 1 to 5 rings are mixed" (carbon fiber precursor), and then carbon fibers were obtained. In this research, we contributed to the creation of a new concept of carbon neutral by converting heavy oils and residues into highly functional carbon materials.

研究分野：炭素循環社会

キーワード：重質油 カーボンニュートラル 炭素循環社会

## 1. 研究開始当初の背景

2015年にCOP21にて採択されたパリ協定では、2030年までに温室効果ガスの排出量を26%削減するという目標が掲げられ、産業革命以来継続した「化石燃料文明」を真剣に見つめ直さなければならなくなった。石油化学産業が2030年にCO<sub>2</sub>排出削減率26%を達成するには、(A)化石燃料の非燃焼、(B)化石資源等からのカーボンニュートラル/CO<sub>2</sub>ゼロエミッション化学原料製造、或いは(A)(B)の双方を実現する必要がある。(A)に関しては、国内の自動車会社が2025年～2030年に向けてガソリン車を大幅に減少させることを目標として掲げており、それが実現すれば、現在使用されているガソリンや軽油といった輸送用燃料(軽質油)は燃料として利用されずに化成品原料へ転換される時代が到来することになる。一方、軽油より重い成分である重質油に目を向けると、非常に複雑な分子構造であり且つ超多成分の混合物である為、用途が燃料利用に支配されている。我が国における重質油の精製量は2990億リットル/年であり、そのほとんどが船舶、ボイラーの燃料と限定的でここからのCO<sub>2</sub>排出量(約8100万トン/年)も膨大である。この排出量は日本国における年間CO<sub>2</sub>排出量の12%も占め、無視する事は忍せにできない。(B)に関しても、具体的な政策は未だ開拓中であり、新たな概念の創生が求められている。以上を踏まえ、世界をリードする技術立国という立場を継続し続けるために、2030年を見据えた革新的な重質油利用の開発は現時点から不可欠であり、このような莫大な量の重質油を如何に有効活用していくかをアカデミアと産業・学术界に「問う」。本提案は、CO<sub>2</sub>排出抑制の目標に対する一条の活路であり、CO<sub>2</sub>を排出することなく重質油の高度利用が達成されれば、石油化学産業界における究極のCO<sub>2</sub>ゼロエミッションを確立することになる。

炭素繊維は炭素からなる繊維のことを総称し、比重は鉄の4分の1と軽いのに、強度は10倍、変形のしにくさ7倍、鉄より強くアルミより軽いと評され、錆びることも金属疲労もない“夢の素材”と言われている。炭素繊維は、大きく大別するとポリアクリロニトリル(PAN系)炭素繊維とピッチ(樹脂)系炭素繊維の2つに大別される。PAN系炭素繊維は、引張り強度が非常に高いことからスポーツ用品から自動車車体、建材、航空宇宙分野まで幅広い領域で使用されている。しかしながら、PAN系炭素繊維は原料がアクリロニトリルに限定されてしまうといった現状にあり、分野的・産業的な未来への展開を考えると、些か物足りない。一方、石油・石炭から排出される“樹脂”を用いたピッチ系炭素繊維製造は、開発当初は多数の炭素材料メーカー、化学メーカーにより研究がなされていたが、現時点において、ピッチ系炭素繊維の製造は全炭素繊維製品における1%以下と極めて少なく、研究が全く停止した状態にあると言っても過言ではない。この原因は一重に“樹脂”の分子構造、分子組成が原料(石油・石炭)によって大きく左右されてしまい、ハンドリングが極めて難しいといった点が挙げられる。

このような背景のもと、申請者は、重質油を原料とし、高付加価値な炭素構造体である炭素繊維の製造に挑戦する。当該システムが実現されれば、年間2990億リットル排出される重質油を一気に炭素繊維へ転換する技術を確立することとなる。また、炭素繊維の原料調達の問題は一扫されることとなり、その原料の安さから爆発的な産業の広がりも期待できる。

重質油は非常に複雑な有機分子構造をもった超多成分の混合物であるため、そのままの状態での高度利用は不可能である。しかしながら当研究室では、数十年に渡る重質油に関する多くの知見があり、重質油の成分分析や改質方法、水素化触媒の選択などトライ&エラーで様々な研究を重ねてきた。近年、申請者は予備研究において重質油から自動車車体へ適応可能な強度を有する炭素繊維の製造を可能とする技術の端緒を得ている。具体的には、エチレン精製プラントから排出される重質油(エチレンボトムオイル)を原料として実験した。先に述べたが、重質油はそのままの状態では炭素繊維へ転換することは不可能である。当研究室における蓄積されたデータによると、重質油を「化学的には1~5環の縮合多環芳香族化合物が混合しており、平均分子量は、300~1000程度の範囲の分子群(炭素繊維前駆体)」に転換すれば、そのものをもってして炭素繊維を製造可能とする知見を有している。予備実験では、重質油を用いて、水素化改質、溶媒分別、縮重合反応を上手く組み合わせることによって炭素繊維前駆体に転換することに成功した。更に、その前駆体を用いて紡糸したところ、引張強度が1500MPa程度の炭素繊維の製造を可能とした。この繊維の強度は、自動車車体部材に十分適応可能な強度である。しかしながら、エチレンボトムオイル以外の重質油からの炭素構造体の製造が未達なこと(現段階では実験途中)、重質油の成分は掘削井戸、石油精製法によって異なり、且つ、超多成分であることから産出される原料に応じて炭素構造体製造法を確立する必要があること、原料の違いによって製造される炭素繊維の強度が左右されること、などが課題として残っており更なる学術的な研究の余地も幾多に残されている。

本システムの最終到達地点は、重質油の高度利用の一環として炭素構造体(炭素繊維)を製造することである。ここで、製品上市の観点から考えると、重質油から製造される炭素構造体(炭素繊維)は必ずしも現行の炭素繊維の強度と同等を保ち続ける必要性はない。つまり、大量に精製される重質油を炭素構造体へ転換・普及することを優先とし、高強度に囚われずに炭素繊維を製造することで本システムをより汎用性の高い先駆的な研究として位置付けたい。無論、本課題では、現行の炭素繊維の強度を開発目標として設定し研究を推進していくが、重質油成分の違いに

より幅広い範囲の強度を有した炭素繊維が製造されたとしても、陸空海様々な分野で適材適所応用され、将来的には炭素構造体で溢れる社会になることも期待できる。また、炭素構造体は構造体としての利用のみならず炭素を貯蔵することに繋がり、将来的な化石資源の枯渇問題に直面した場合でも、“都市炭山”として炭素が備蓄されているので資源安全保障の面でも大きな社会貢献となる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、排出 CO<sub>2</sub> の大幅削減を目標に掲げ、究極的な終着点として石油化石資源を燃焼せず直接的に炭素構造体に転換する点にある。このような発想は、昨今の環境問題の解決に一石を投じるのみならず、世界を見ても非常に独創的であるといえる。本システムの特徴として、1) 炭素繊維製造に必要な原料がアクリロニトリルではなく安価で膨大に排出される重質油で対応できる点、2) 重質油から製造される炭素繊維は、多様な強度を有していたとしても適材適所で応用が可能である点、3) 炭素構造体(炭素繊維)として炭素備蓄の役割を担う点、が挙げられる。2011年に京都議定書にて CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 化のプロセスが採択され CO<sub>2</sub> ガスの貯留が盛んに検討されている。ところが、近年謳われているような地中へ CO<sub>2</sub> ガス貯留は地震大国である我が国においては地政学的な制限も多く、不向きであるといった意見も多い。本システムでは重質油が CO<sub>2</sub> に転換される前に炭素構造体として貯留(備蓄)する側面を有しているため新たな CCS の概念を創造することとなる。

## 3. 研究の方法

本研究では、自動車車体用 CFRP に利用可能な系炭素繊維を目的とし、その開発のために新たな前駆体を設計・製造することを試みた。前駆体の原料として比較的安価かつ不純物が少ないナフサ分解残渣油(NCO)を選択し、ピッチを構成する分子を高分子量化および線形化した等方性ピッチを新規に調製し、紡糸の際、さらに高い分子配向が誘導できるようにした。等方性ピッチの製造法は、臭素化反応または単純蒸留によってピッチを調製した。モデル実験として、2-Methylnaphthalene を原料とし、臭素化反応によって製造したピッチが線形分子で構成されていることを既に確認しており、NCO から臭素化反応によるピッチも構成分子の高分子化および線形化が可能であることを確認した。さらに、NCO の前処理およびコールタール或いはデカントオイルとの原料ハイブリッド化により前駆体を製造し、炭素繊維の物性に及ぼす影響を調べた。

### 原料の分析

NCO、改質 NCO、コールタール、およびデカントオイルの芳香族度、芳香族の環数の分布、分子量等を元素分析、<sup>13</sup>C-NMR、GC-AED、GPC 等の分析手法を用いて分析した。

### 前駆体の製造及び炭素繊維の物性評価

炭素繊維前駆体は、臭素化反応と単純蒸留法によって軟化点 100 程のベーシック前駆体を調製した。臭素化反応を 110 で行い、臭素の量は NCO 対比 20 重量%に調整した。臭素化後、320 まで昇温し、さらに 3 時間処理した。蒸留反応は、窒素雰囲気下 370 で 30 分間原料を加熱処理し、ベーシック前駆体を調製した。各々の手法で調製した前駆体を高軟化点・低揮発物の紡糸するため、340 でさらに適当時間深度蒸留した。各々の手法によって製造した前駆体は NB と ND で表記した。ピッチの分析は原料と同様の手法で行った。さらに、製造した等方性ピッチの溶融特性を調べるため、レオロジー分析を行った。レオロジー測定は 295 と 305 で行った。直径 0.2 mm と長さ 0.4 mm の単孔ノズル紡糸装置を用いて 310 で紡糸を行った。紡糸は 400~1000 rpm の巻き取り速度で行い、6~13 μm 程度の繊維を得た。紡糸した繊維を 290°C で 1 時間、空気雰囲気下で不融性、続いて 800°C で 5 分間、炭化処理し、炭素繊維を得た。炭素繊維の引張強度や伸び率は JIS7601 に準じて測定した。

## 4. 研究成果

### 原料と製造した等方性ピッチの分子構造解析

NCO は、75~350 程度の分子量分布と 1、2 環の芳香族で構成されていた。NB は主に 3、4 環で、ND は主に 3~6 環の芳香族分子で構成されていた。NMR 分析の結果、NB は芳香族分子がメチレン架橋で連結されていることが確認できた。つまり、NB は ND に比べて線形化された分子構造を持ち、さらに ND より高分子化されていることが確認できた。図 1 と図 2 に原料 NCO および NB と ND の代表的なモデル分子を示す。

### NCO から製造した等方性ピッチのレオロジー解析

炭素繊維前駆体はニュートニアン粘性を持つことが知られているが、今回、合成した NB と ND は共に非ニュートニアン流動体であることが図 3 の結果からわかる。特に、295°C 以上ではピッチは 3 次元ネットワーク構造を持ち、せん断を受けることによって容易に破壊される Shear Thinning 現象が確認された。Shear Thinning の程度は ND より NB が高いことから、NB が ND より紡糸の際高配向度を示すことが示唆された。

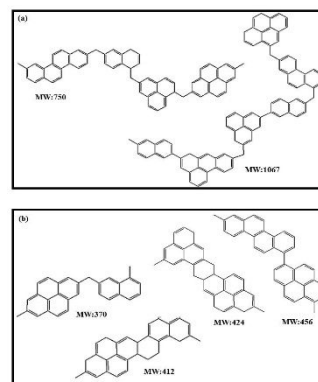


Fig. 1. Schematic Molecular Structure of (a) NB and (b) ND, respectively

### 調製した炭素繊維の物性

表 1 には、NB と ND を同様に紡糸、不融化および炭化して調製した炭素繊維の引張強度と伸び率を比較した。NB から調製した等方性ピッチ系炭素繊維は、800 5 分の熱処理にもかかわらず、1500 MPa の引張強度と 3.2% の伸び率を示し、等方性ピッチ系炭素繊維としては、前例のない高い物性を示した。しかし、ND から調製した炭素繊維は、700 MPa の引張強度と 2.5% の伸び率を示し、従来の等方性ピッチ系炭素繊維と同様の物性を示した。こうした結果から、比較的線形で高分子量を持つ NB の分子構造が、レオロジー粘性を示したように紡糸の際、ND より容易に配向でき、高い物性を示す原因であることが推測できる。特に、紡糸の際に分子配向が得にくいと知られている等方性ピッチにおいても構成分子の形態改善と高分子化によって改善されることが確認できた。

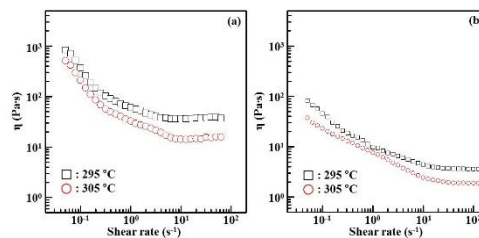


Fig. 2. The shear rate and apparent viscosity co-relation curves of (a) NB and (b) ND at 295 and 305

Table 1. Result of mechanical properties of NB and ND based carbon fibers at 7.3 μm diameter

Pitch	Mechanical Properties of Carbon Fiber (7.3 μm)	
	Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
NB	1500	3.2
ND	700	2.5

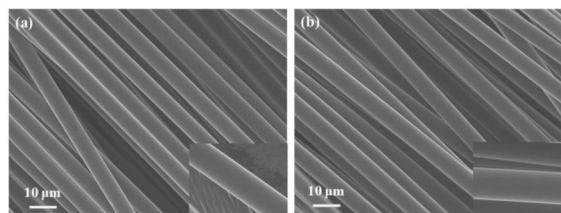


Fig. 3. The SEM images of (a) NB and (b) ND based carbon fibers, respectively.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimano Hiroki, Mashio Takashi, Nakashima Hideki, Ko Seunghyun, Jeon Young-Pyo, Nakabayashi Koji, Miyawaki Jin, Yoon Seong-Ho	4. 巻 192
2. 論文標題 Correlation between molecular stacking and anisotropic texture in spinnable mesophase pitch	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 395 ~ 404
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2022.02.062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中林 康治、宮脇 仁、尹 聖昊
2. 発表標題 炭素材料で炭素循環社会を創る
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会（招待講演）
4. 発表年 2020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
---------	---------