

学 位 論 文 題 名

Thermochemical Degradation and Dissolution of
Brown Coal in Sub-Critical Solvent

(亜臨界溶剤中における褐炭の熱化学分解と溶解)

学位論文内容の要旨

褐炭は発熱量が低く、また含水率が 30~70 wt% と高いために低品位資源と評価され、従来、専ら山元付近での低効率発電に利用されてきた。このような褐炭のエネルギー転換においては、上記含有水の蒸発潜熱は乾燥炭発熱量の 7~15% に相当するので、含有水の蒸発を伴わない脱水法と同時に、含有水を利用する改質法が開発されれば、転換効率の大幅な向上が期待できる。最近、褐炭を超臨界水中でガスあるいは液に転換するプロセスが提案されたが、超臨界水の生成には蒸発潜熱に見合う熱エネルギーの供給が必要となる。これに対して、亜臨界水中の転換では、蒸発潜熱を必要としないことに加えて、亜臨界水の高イオン積および低誘電率という物性から褐炭の加水分解や分解生成物の高い溶解を期待できる。他方、芳香族系溶剤中では、比較的低温で褐炭含有水を蒸発させずに溶剤と置換することができ、溶剤をそのまま亜臨界状態に加熱することにより褐炭を分解、改質することができる。

亜臨界溶剤中で褐炭を改質する反応系では、(1) 褐炭粒内への溶媒の拡散、(2) 褐炭構成高分子の熱分解や溶剤からの水素供与を伴う分解、(3) 低分子生成物の溶剤への溶解、(4) 溶解した生成物の粒子外溶剤相における二次的分解と重合が逐次並列的に起こる。このうち、粒子内で進行する (1)~(3) の一次的転化過程は、従来のように回分式反応器を用いた場合、(4) の二次的転化過程と区別することができず、反応器や触媒の設計に適切な知見を得ることが困難である。

本研究は、残留粒子に絶えず新鮮な溶剤を供給し、溶剤に溶解した生成物を反応系外にすみやかに排出することにより、上記の二次的転化過程を抑制できる溶剤流通式反応器を開発し、これを用いて亜臨界状態にある水および芳香族系溶剤中における褐炭の一次転化特性と、これを支配する反応機構を明らかにすることを目的とした。本論文はこれに関連する成果を纏めたものである。

第 1 章では、本研究に関連する既往の研究をレビューし、本研究の背景、意義および目的を述べた。

第 2 章では、溶剤流通式反応器を用いて水素供与性溶剤であるテトラリン中の褐炭一次転化特性を種々の反応温度において測定した結果を述べた。溶剤へ溶解した生成物への一次転化率は各温度において時間とともに増加し、やがて一定になる。このときの転化率は 643 K 以上では温度に依存せず、96% となる。回分式反応器を用いた場合、反応器冷却後の生成物に含

まれるテトラヒドロフラン可溶成分収率から定義される褐炭の転化率は、反応温度が 693 K 以上であるか、あるいは触媒が存在する場合、すなわち溶剤へ溶解した一次生成物が二次的反応により十分に軽質化する場合にのみ、溶剤流通式反応器における転化率に達するが、これを越えることは無い。このように、溶剤流通式反応により得られる一次転化率が最大転化率であることが明らかになった。

第 3 章は、溶剤流通式反応器を用いて亜臨界水中の褐炭の一次転化特性を系統的に測定し、結果を考察したものである。測定の結果、亜臨界水中の転化率は 623 K において 70% に達し、亜臨界水は非水素供与性溶剤である亜臨界メチルナフタレンよりも明らかに高い転化率と、より低分子量の溶解生成物を与えることが明らかとなった。この事実は、亜臨界水からの水素供与を伴う褐炭の解重合の結果として説明される。すなわち、亜臨界水中では、芳香族-脂肪族エーテルおよびエステル架橋の加水分解が起り、その結果、供与される水素のおよそ半量がフェノール性水素となることを明らかとし、加水分解機構を提示した。

第 4 章では、従来提案されてきた亜臨界水中におけるギ酸イオンからの水素供与機構の妥当性を検証した結果を述べた。まず、623 K 亜臨界水中の褐炭の転化は、加水分解の触媒となるアルカリ性塩の添加によって促進され、ギ酸イオンの添加は転化促進のための必要条件でないことが明らかになった。さらに、熱分解がほとんど進行しないと考えられる 473 K において、褐炭は NaOH を触媒とする加水分解によって解重合し、同温度の亜臨界水にほぼ完溶することが明らかになった。

第 5 章は、褐炭粒子内で加水分解と、これと併発するものと考えられる架橋形成反応の進行を検知、評価し、架橋形成反応が解重合生成物の組成に及ぼす影響を、生成物の基本構造単位である芳香族環のサイズ分布に基づいて考察した結果を述べたものである。所定温度の亜臨界水における加水分解によって生成した固体残渣を NaOH 水溶液中で再度加水分解したところ、623 K では褐炭基準で 20 wt% の難分解性生成物を生じることから、架橋形成が併発進行することが明らかとなった。一方、亜臨界水に溶解した解重合生成物中の芳香族環サイズ分布は、褐炭中の分布とほぼ同様であり、加水分解による一次転化は、架橋形成が同時進行するにも拘らず、芳香族環に関して非選択的に進行することが明らかとなった。また、褐炭中には、それ無しには吸光および蛍光特性を説明できないほど多量の多核芳香族環が存在することが初めて明らかになった。

第 6 章は、本研究の成果を総括したものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 忠 俊

副 査 教 授 荒 井 正 彦

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 助 教 授 林 潤 一 郎

学 位 論 文 題 名

Thermochemical Degradation and Dissolution of Brown Coal in Sub-Critical Solvent

(亜臨界溶剤中における褐炭の熱化学分解と溶解)

褐炭は発熱量が低く、また含水率が 30~70 wt%と高いために低品位資源と評価され、従来、専ら山元付近での低効率発電に利用されてきた。このような褐炭のエネルギー転換においては、上記含有水の蒸発潜熱は乾燥炭発熱量の 7~15%に相当するので、含有水の蒸発を伴わない脱水法と同時に、含有水を利用する改質法が開発されれば、転換効率の大幅な向上が期待できる。最近、褐炭を超臨界水中でガスあるいは液に転換するプロセスが提案されたが、超臨界水の生成には蒸発潜熱に見合う熱エネルギーの供給が必要となる。これに対して、亜臨界水中の転換では、蒸発潜熱を必要としないうえ、高イオン積および低誘電率という亜臨界水の物性から褐炭の加水分解や分解生成物の溶解を期待できる。他方、芳香族系溶剤を用いると、比較的低温で褐炭含有水とこれを蒸発させずに置換でき、溶剤をそのまま亜臨界状態に加熱れば褐炭を分解、改質することができる。

褐炭を亜臨界溶剤中で改質する反応系では、(1) 褐炭粒内への溶媒の拡散、(2) 褐炭構成高分子の熱分解や溶剤からの水素供与を伴う分解、(3) 低分子生成物の溶剤への溶解、(4) 溶解した生成物の粒子外溶剤相における二次的分解と重合が逐次並列的に起こる。このうち、粒子内で進行する (1)~(3) の一次的転化過程は、従来のように回分式反応器を用いると(4) の二次的転化過程と区別することができず、反応器や触媒の設計に適切な知見を得ることが困難である。

本研究は、残留粒子に絶えず新鮮な溶剤を供給し、溶剤に溶解した生成物を反応系外にすみやかに排出することにより、上記の二次的転化過程を抑制できる溶剤流通式反応器を開発し、これを用いて亜臨界状態にある水および芳香族系溶剤中における褐炭の一次転化特性と反応機構を明らかにすることを目的とした。本論文はこれに関連する成果を纏めたものである。

第 1 章では、本研究に関連する既往の研究をレビューし、本研究の背景、意義および目的を述べている。

第 2 章は、独自に開発した溶剤流通式反応器を用い、水素供与性溶剤である亜臨界テトラリン中の褐炭一次転化特性を種々の反応温度において測定した結果を述べたものである。溶剤に溶解した生成物への一次転化率は各温度において時間とともに増加し、やがて一定となり、こ

のときの転化率は 643 K 以上では温度に依存せず、96% となることを明らかにしている。また、回分式反応器を用いた場合、反応器冷却後の生成物に含まれるテトラヒドロフラン可溶成分収率から定義される褐炭の転化率は、反応温度が 693 K 以上あるいは触媒が存在する場合、すなわち溶剤へ溶解した一次生成物が二次的反応により十分に軽質化する場合にのみ、溶剤流通式反応器における転化率に達するが、これを越えることは無いことを明らかにし、溶剤流通式反応により得られる一次転化率が最大転化率であることが明確にしている。

第 3 章では、溶剤流通式反応器を用いて亜臨界水中の褐炭の一次転化特性を系統的に測定し、結果を考察している。測定により、亜臨界水中の転化率は 623 K において 70% に達し、亜臨界水は非水素供与性溶剤である亜臨界メチルナフタレンよりも高い転化率と、より低分子量の溶解生成物を与えることを明らかにして、この事実が亜臨界水からの水素供与を伴う褐炭の解重合の結果として説明でき、亜臨界水中では芳香族-脂肪族エーテルおよびエステル架橋の加水分解が起こり、その結果、供与される水素のおよそ半量がフェノール性水素となることを明らかにし、加水分解反応機構を提示している。

第 4 章では、従来提案されてきた亜臨界水中におけるギ酸イオンからの水素供与機構の妥当性を検証した結果について述べている。まず、623 K 亜臨界水中の褐炭の転化は、加水分解の触媒となるアルカリ性塩の添加によって促進され、ギ酸イオンの添加は転化促進のための必要条件でないことを、さらに熱分解がほとんど進行しないと考えられる 473 K において、褐炭は NaOH を触媒とする加水分解によって解重合し、同温度の亜臨界水にほぼ完溶することを明らかにしている。

第 5 章では、褐炭粒子内で加水分解と、これと併発するものと考えられる架橋形成反応の進行を検知、評価し、架橋形成反応が解重合生成物の組成に及ぼす影響を、生成物の基本構造単位である芳香族環のサイズ分布に基づいて考察した結果について述べている。まず、所定温度の亜臨界水における加水分解によって生成した固体残渣を NaOH 水溶液中で再度加水分解すると、623 K では褐炭基準で 20 wt% の難分解性生成物を生じることから、架橋形成が併発進行することを明らかにし、他方亜臨界水に溶解した解重合生成物中の芳香族環サイズ分布は褐炭中の分布とほぼ同様であり、加水分解による一次転化は、架橋形成が同時進行するにもかかわらず、芳香族環に関して非選択的に進行することを明らかにしている。さらに、褐炭中にはそれ無しには吸光蛍光特性を説明できないほど多量の多核芳香族環が存在することを初めて明らかにした。

第 6 章は、本研究の成果を総括したものである。

これを要するに、著者は、亜臨界溶剤中における褐炭の熱化学分解と溶解を独自の手法により系統的に測定して新規な結果を取得し、これを詳細に解析して反応機構と影響因子を明らかにしたものであり、石炭転換工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。