HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭の化学構造と高圧水素化分解法に関する研究
Author(s)	武谷, 愿
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 107-112
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40748
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_107-112.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

石炭の化学構造と高圧水素化分解法に関する研究

武谷　愿

Studies on the Structure of Coal and High Pressure Coal Hydrogenation Process

Gen TAKEYA

Introduction

Whereas in the scientific studies of various kinds of coals, if the primary objective is in the utilization of coal as an energy source, the price per calorific value would naturally be an important index, however if the aim is shifted to the raising of added values of coal through the development of multiple chemical utilization, as an initial step the compilation of extensive basic data on the characteristics of physical and chemical properties of coal together with the elucidation of structure of coal becomes the most important ground work in this direction.

The coal industry in Japan today is confronted with two important problems; the raising of productivity and development of new ways of coal utilization. Thus with special regards to the latter problem since we are residing in Hokkaido and since Hokkaido has aproximately half of the total coal resources of Japan, our coal research laboratory must continue our basic work on the physical and chemical characteristics of important Hokkaido coals together with the elucidation of the structure. It may be noted here that the genesis of Japanese coal and its original plants are known to have a remarkable difference in properties as compared with foreign coals.

From 1945-1956 we concentrated our efforts on the elucidation of the chemical and physical properties of Hokkaido caking coal and conducted basic research on indigenous coal with our ulitimate aim on the production of metallurgical coke for modern blast furnaces. By doing so we cooperated in the development and completion of an original technique for blending of raw indigenous coal with foreign caking coal for coke manufacturings. From 1956 to the present we have been conducting a multi-angle fundamental research on high pressure hydrogenation of coal.

And in regard to both of the above main problems, we have been working towards the elucidation of characteristics and properties together with the structure of coal, in typical coals from our Hokkaido coal fields. At the same time we have been working on various phases of chemical reaction of coals. The above have been and are our primary objectives. Further, in regard to our studies on high pressure coal hydrogenation, we decided to investigate all representative coals types from our island covering a range of coal ranks (C: 70-86% d.a.f.) including brown coal, subbituminous coal and non-caking

and caking bituminous coal. In this direction we have been continuing our research with one spearhead aimed at the chemical structure of coal (characteristics) and the other aimed at chemical reaction (behavior). While our work will require some more time to mature, by continuing our work on the chemical structure and chemical reaction of representative Japanese coals we may be able to give a detailed elucidation on the structure: reaction relation of various coal ranks in Japan. By doing so we will eventually be able to run an exact comparison against the chemical structure and chemical reaction of foreign coal resources. Thus we may be able to compile basic data by which we may contribute to the development of new technics and/or the rational selection of coal utilization technics which we have in common with foreign coal or which may be based on the original characters of Japanese coal. Further, it is our firm belief that international cooperation necessary for the development of new coal utilization technics may be effectively achieved based on such accumalations of basic work.

In the present series we have 6 reports in Japanese on the chemical structure of coal and hydrogenation as a part of our project titled "Studies on the Coal Structure and Coal Hydrogenation Process".

緒　　言

石炭類を主としてエネルギー源に利用するのであれば，カロリー・価格が重要な指標となるが，石炭を化学原料に用いてその附加価値を高める多方面の新用途を開拓するには，何よりも天然高分子物質である石炭の構造特性に関する広汎な基礎的知見の集積と，化学構造の解明とが，最も重要な前提条件となることは多言を要しない。

米国，英国，西独，フランス，オランダ等の諸国においては，人類に与えられた石炭資源の将来の用途拡大を企てるために，既成の石炭利用技術に捉われない斬新な技術を新たに開発することに全てを賭けて，その前提となる石炭の化学構造の研究を，近年再び急速に活潑化してきた。

わが国においても石炭産業が直面する最大の課題は，生産能率の向上と新規需要の開拓である。そのためには，わが国の石炭資源の半ばを占める北海道の主要なビルド・アップ炭田について，新利用技術を開発するための基本となる炭質特性と，化学構造を解明することが我々にとって最も基礎的な課題である。外国炭とは生成年代および根源植物を異にし，顕著な性状の差異を示すわが国の石炭には，その化学構造も新利用技術の開発方向も当然，外国炭の場合と異なるものが現われ出でて不思議ではないのみならず，むしろ当然と言えよう。

我々は以上の見解に立ち，戦後10年間は北海道粘結炭の炭質特性と国内炭による製鉄用コークス製造の基礎研究[1]を行なって，わが国独自のコークス原料炭配合技術の開発[2]と完成に協力し，また昭和31年以降現在に至るまで石炭の高圧水素化分解法に対する種々の角度からの詳細な研究を実施してきた。

そしてこの二つの主要課題のいずれの場合にも，北海道の各炭田からの代表的な石炭につ

いて，一方において炭質特性，化学構造の解明を目ざしつつ，他方に併行して石炭の化学反応の種々相を詳細に究明してゆくことを，第一の基本方針とした。さらに石炭高圧水素化分解法の研究においては，研究試料として褐炭から亜瀝青炭，非粘結および粘結性瀝青炭に至る代表的な北海道炭の全炭種を広汎にとることとし，第二の基本方針として「石炭化度の異なる一連の石炭類」を研究対象にすることを決めたものである。

このように石炭化度の異なる多種類の石炭 (C : 70～86% d.a.f.) を一括して研究対象にすることは，石炭の物性，化学構造のみの研究分野では世界各国で普通に行なわれていることであるが，石炭の化学構造 (個性) と化学反応 (挙動) を対応させつつ，一連の石炭類を徹底的に研究した例は内外ともに極めて少い。我々も未だ研究の途上にあるが，代表的な日本炭の化学構造と化学反応を，それぞれの石炭化度との関係において詳細に解明すれば，諸外国の石炭資源の化学構造，化学反応性と適確な比較を行なうことが可能となってくる。かくして日本炭に特有の，あるいは外国炭と共通の石炭利用技術の合理的採択や，新技術の開拓に寄与し得る基礎資料を集積することができよう。さらに米国，ソ連を始め各国が目ざしている既成の技術に捉われない石炭の新利用技術の開発研究に必要な国際間の研究協力も，このような努力と成果の基礎の上に効果的に樹立することができるものと確信するのである。

1. 石炭の化学構造に関する研究

石炭は複雑な化学構造をもつ天然の高分子物質である。採掘された石炭の組成は，大別して少量の水分および無機成分と，石炭の本質を形成する有機質 (石炭質) から成る。石炭質の主要な構成元素は炭素，水素，酸素の三つであり，このほかに微量の窒素と硫黄を含むことは古くから周知のことであるが，石炭質の平均構造単位とその結合様式については不明の点が多く，これ等を解明して石炭質 (以下石炭と略称) の化学構造を確定することは，依然として今日の石炭化学における最も重要な課題である。これに対して近年，とくに戦後の数10年間に，各国の石炭研究者がそれぞれ自国の石炭資源を対象に行なってきた構造研究の成果は，数多くの新鮮な知見を集積し，幾つかの構造単位モデルも提案されるに至った。

我々も各種の代表的北海道炭15種を対象として：

1. 元素分析値に基づき Krevelen の構造解析法による平均的構造単位の解明
2. 赤外線吸収スペクトルと各種化学分析の併用による石炭の含酸素官能基構造の研究，重水素交換反応による石炭中の活性水素の研究
3. 石炭の高圧水素化分解生成油の高沸点留分 (3～4環芳香族化合物) の成分検索による原料炭の構造特性の研究
4. 核磁気共鳴吸収 (NMR) スペクトルによる石炭の平均構造単位の研究
5. 褐炭およびリグニンの電解還元による成分研究

などの研究を併行的に積み重ね，多くの新知見を得ることができた。

石炭の化学構造に関する現在までの知見を要約すれば，石炭の高分子構造を構成する平均的構造単位は，主として種々の縮合度の多環芳香族の構造部分（芳香族核），鎖状および環状脂肪族の構造部分，芳香族核の周辺に存在する含酸素活性基などから成るものと解される。石炭化度の異なる一連の本邦炭について，炭種ごとの構造単位を明らかにし，さらに構造単位の結合様式の解明に近づいてゆくことが，石炭の化学構造研究における我々の主目標である。それは各炭種の間の，構造単位および結合様式の相違によって，異なる炭質特性と種々の利用特性が現われるのであろうと推察されるからである。以下には(1)代表的北海道炭の含酸素基に関する研究と，(2)同じ北海道炭のピリジン抽出物の平均構造単位に関する最近の研究結果を述べることにする。

2. 石炭の高圧水素化分解法の研究

2·1 北大における研究の歴史と経過

昭和13年当科の前身燃料工学科設立の際に，人造石油の研究のための連続式高圧水素添加装置一式を北海道炭礦汽船株式会社より寄贈を受け，昭和17年3回の試運転の後，この装置は昭和17年以降当時の朝鮮人造石油株式会社阿吾地工場に貸与し，阿吾地炭の液化反応の基礎研究に使用された。北大では阿吾地工場に協力して，バッチ式5ℓオートクレーブによる阿吾地炭からの石炭酸類の増収（クレゾール樹脂原料）に関する基礎研究を行なったが，阿吾地炭の第1次液化反応に対して反応温度425°C附近において酸性油収率が最大になるという結論を得たに止まった[3]。

昭和21年から22年にかけて，文部省科学研究費の補助を得てケミカルズ（特に石炭酸類および塩基類）目的の石炭の水素化分解の研究を再開したが，その当時の水素の入手難から昭和22年度を以って中止し，北海道炭より製鉄用コークス製造の基礎研究に転換し，昭和30年まで主としてこの課題を継続した。

その後米国U.C.C.社のケミカルズ目的の石炭水素化分解に関する技術開発研究の成果の発表[4]に刺戟されて，前述のコークスに関する研究の一段落を機会に，昭和31年より本研究を再開することにした。実験装置としては，阿吾地工場より昭和20年に返還され保有していた前記の連続式水素添加装置，および500 ccオートクレーブを使用し，北海道立工業試験場の協力を得て，北海道炭を対象に本研究に着手した。

この時（昭和31年）再び北海道炭礦汽船株式会社より，前記の連続水添装置の改造補修に寄附と援助を受けた。また文部省より石油化学および石炭化学研究の共通設備の購入に対し，数回に亘り機関研究費の補助を受け，主として機器分析設備を整備し，また北海道庁からも12ℓオートクレーブの整備に援助を受けた。

2·2 研究の目標と研究題目

ドイツにおいて戦時中大規模に実施された褐炭および瀝青炭の液化工業は，航空ガソリン

の製造を主目的とし，反応を液相および気相水素添加に分けて行ない，第1次の液相水添では気相水添に適する中間原料油の製造を主な目的とし，つぎの気相水添（分解，精製，改質）で目的とする航空ガソリンを得たのであった。その反応条件は，液相および気相の両反応工程を通じて，水素圧力200～700 atm，温度400～500°C，触媒として酸化鉄，モリブデン，タングステンの硫化物，その他が使用されていた[5),6)]。

石炭は芳香族化合物の構造特性をもつから適当な原料炭を選び，最適条件のもとに水素化分解すれば，石炭質の組成元素 (C, H, O, N, S) の組合せによって，つぎのような分解生成物

(C, H)——→炭化水素（ベンゼン，トルエン，キシレン，ナフタリン，その他多環芳香族）

(C, H, O)——→酸性油（フェノール，クレゾールなど）

(C, H, N)——→塩基性油（アニリン，ピリジン，キノリンなど）

(C, H, S)——→硫黄化合物（チオフェンなど）

を多量に収得しうるはずであり，この場合の主製品は芳香族炭化水素である。

有機薬品目的の石炭液化で，まず問題になるのは製品物質の種類と収率である。この場合原料となる石炭の化学構造上の特性は，第1次液相反応の難易，生成油の収率と性状などに支配的な影響を与え，さらに一次液化油の2次加工法の選定や，得られる製品物質の種類，それらの分離精製法に対してまでも，影響を及ぼすものと推察される。

本法の工業化には，当然流通系による連続操作を実施しなければならないが，過去の人造石油の工業化技術の確立に際しては，とくに第1次液相反応の工程に操作上の困難がきわめて多かった。また連続装置による第1次液相反応の過程（とくに伝熱，撹拌，混合などの様相）とバッチ式オートクレーブによるそれとは，細部において必ずしも一致しない。従って特定の石炭についての液化成績も両者の間に多少の差異が現われるのが普通である。このことは個々の芳香族化合物の取得を問題とする場合には，炭化水素の「混合物」を目的とした過去の人造石油の技術開発の場合よりも，一層深く留意してゆく必要がある。

一般に石炭液化油には多種類の芳香族化合物が含まれる。原料炭の選定，適当な2次加工プロセスの選定を行なうためには，構造特性の異なる各種の原料炭について，まず中間原料油（第1次液化油）の性状，組成成分を明らかにすること，そのためには液化油の高沸点留分までを含めた，粗油の成分検索法をあらかじめ確定しておくことが必要である。

以上の見解に基いて著者らは

1. 原料炭の選定*——種々の炭化度の北海道炭の液化特性
2. 反応装置の解析——石炭の高圧水素化分解反応の速度論的研究，連続反応塔解析，および反応の熱的解析など
3. 連続式液相水添（流通系による研究）——連続装置用石炭ペーストの製造法，連続装

* この項は本研究の協力者長井弘氏（北工試）学位論文内容の一部となっている。既報の総括報告[7)]および長井，工化誌，**64**, 1455 (1963)，同続報などを参照されたい。

置による試験など

4. 生成粗油の性状と成分検索

の4分野の研究項目を併行的に実施して，昭和35年までの研究結果については別に総括的報告[7]を行なった。以下には研究成果の中から次の6項目について未発表の部分をとりまとめて報告する。

I-1. 北海道炭の含酸素基に関する研究

I-2. NMRによる石炭ピリジン抽出物の構造に関する研究

II. 原料炭の選定と小型連続式装置用石炭ペーストの製法

III. 連続装置による石炭の高圧水素化分解

IV. 石炭の高圧水素化分解反応速度

V. 高圧示差熱分析装置の試作と石炭水素化分解反応の熱的研究

文 献

1) 武谷 愿： 燃協誌, **41**, 411～421 (1962).
武谷, 久郷： 北大工彙報1号, 205 (1948).
武谷, 久郷： 燃協誌, **32**, 557 (1953).
久郷： 北大工紀要, **8**, No. 3 (1950).
久郷： 北大工紀要, **9**, No. 3, 383 (1953).
武谷, 久郷, 牧野, 真壁： 工化誌, **61**, 206 (1958).
武谷, 久郷, 牧野, 林： 工化誌, **61**, 577 (1958).
2) 城本義光：「北海道炭を主原料とする高炉用コークス製造に関する研究」(学位論文) (1960).
3) 未発表： 尾石研介 (1943) 及び武田泰明 (1944) 卒業論文.
4) Chem. Eng. News **30**, 1954 (1952).
5) P. B. 27701.
6) P. W. Sherwood: Fiat Final Report, 952.
7) 武谷愿・他： 燃協誌, **41**, 466～477 (1962).
武谷愿・他： 石炭利用技術会議報文, D/21 (1959).