石炭の高次構造と相溶性*

— 1977. 11. 28 受 理 —

北 海 道 大 学** 真 田 雄 三

1. 緒 言

石炭をガス化、液化などの転換プロセスをへてクリーンエネルギー源とするための技術開発はアメリカを始め世界的に重点的な研究課題として行なわれている。一方石炭は冶金用コークス源として重要であるが、良質な粘結炭の不足をきたしているので劣質な石炭での代替することが研究課題である。

これらの石炭利用反応を理解するには、石炭の構造、当該反応機構について深い知識を必要とすることは今更いうまでもない。石炭の化学構造はよく知られているように多環芳香族を骨核とし、これに側鎖脂肪族、OH、COOH、COなどの官能基が結合しているものとされている¹⁾。このような構造単位体（一次構造）がさらに $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ などを介して、また直接結合して巨大な架橋型高分子重合体を形成していると考えられている²⁾。

しかし構造単位体の結合様式、架橋密度、ならびに構造単位体間、分子間の凝集状態（ここではこれらを一括して高次構造と呼ぶことにする）についてはあまり多くの研究はない。高次構造が石炭の物性、性状と密接に関連することは容易に想像されるところである。石炭に溶剤を作用させると、石炭中に共存する低分子成分が抽出されると同時に、石炭高分子本体は溶解の前駆現象である膨潤作用を示す。膨潤機構を検討することにより、石炭構造単位体同志の結合様式、凝集力について知見がえられるであろう³⁾。このような石炭への低分子溶媒の作用は、石炭の溶剤抽出による石炭の精製（例えば Solvent Refined Coal Process）、石炭のコークス化、粘結性機構の解明につながるものである。石炭をタール系（時には石油系）溶剤に懸濁せしめ、水素化分解、加溶媒分解するプロセスについても石炭と溶媒との相互作用に注目する必要がある。石炭（高分子）同志の相互作用（相溶作用）^{4)~6)}、コークス製造時の配合の問題にもつながるであろう。

*本論文は日本化学会第35秋季年会特別講演特2 Q 18 (昭51. 8. 28) が骨子となっている。

**工学部 札幌市北区北13条西8丁目

このような石炭の高次構造と、広い意味での相溶性は単に学問的な興味だけでなく、工業的にも重要な課題である。本稿ではこのような観点から二、三の知見を紹介することとした。

2. 石炭構造単位体の結合様式

ピリジン溶媒による石炭高分子重合体の膨潤量から(1)式で示される Flory-Rehner 式を用いて架橋間分子 M_c を求めることが出来る。

$$M_c = \rho_2 V v_2^{1/3} / \{-\ln(1-v_2) - v_2 - \chi v_2^2\} \quad (1)$$

ここで ρ_2 は溶液中での石炭の密度、 V はピリジンの分子容、 v_2 は平衡膨潤時における石炭の容積分率である。 χ は石炭と溶媒との相互作用係数である。図1に M_c の石炭化度による推移を示した**。

χ はピリジン可溶分の浸透圧の濃度依存性から求められる第2ビリアル係数より算定したものであり、(1)

図1 架橋間分子量の石炭化度による変化

本データは既報 (Sanada Y. Honda: *Fuel*, **45, 295 (1966) の M_c 値を改訂したものである。パラメーター、定数、計算のクロスチェックについて Dr. J. R. Nelson, The Pennsylvania State University, Pa., USA の助言をえたことを記し、謝意を表する。

式への代入にはなお検討すべき点を残している。 χ の値いかんでは M_c 大きく変わる。しかし前記の点が妥当とすれば C80% 付近の石炭の M_c がもっとも小さく、それよりも高石炭化度炭ほど M_c は大きくなっている。90% 以上の石炭では M_c は再び減少するものと思われる。架橋密度 ($1/M_c$) は硬度、粉碎性などの機械的性質、ガラス転移現象などとも密接に関連する。

3. 石炭の溶剤抽出と溶解度パラメーター

石炭のピリジン抽出量と石炭化度との関係は図2¹⁸⁾にみられるように、C85% 付近に極大値がみられる。また抽出されるものの分子量も多量に抽出されるものほど大きいことがわかる(図3)¹⁸⁾。ピリジンのかわりにクロロホルムを溶剤に用いても図2、3と同じ傾向にある。

モノエタノールアミン、エチレンジアミンなどの含窒素極性溶剤を用いると低石炭化度炭ほど抽出量が多い。このように溶剤の種類により抽出量が異なり、その現象はきわめて複雑である。図4は van Krevelen

○：日本炭，●：外国炭，□：van Krevelen，
△：Wynne-Jones，●：新村

図2 石炭化度とピリジン抽出量との関係

○：日本炭，●：外国炭，□：van Krevelen，
△：Wynne-Jones

図3 石炭化度とピリジン抽出物の分子量との関係

図4 各種溶媒を用いたさいの抽出量と石炭化度との関係

によりまとめられた石炭の溶剤抽出量と石炭化度との関係を示した¹⁷⁾。ピリジン、キノリン型の溶媒とエタノールアミン型溶媒の両方を兼ね備えた理想的な溶媒があれば、低石炭化度炭ではほとんど溶媒に溶けることになる。

Hildebrand, Scott の非電解質の溶解度理論によると、溶質と溶剤の分子間凝集力が近いものほど溶解度が高いことが示される。

$$\chi = \beta + (V_1/RT)(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

$$\beta = (1/z)(1-1/m) \quad (3)$$

χ は溶質と溶媒の相互作用係数で, (2)式の第2項はエンタルピー部分の寄与である。(3)式の第1項のなかで z は格子配位数, m は格子中に占める溶媒分子の場所の数である。

δ_i は溶解度パラメーターで $\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta E_i}{V_i}}$ で示される分子間力 (内部圧力) である。添字 2, 1 はそれぞれ溶質, 溶剤を示す。石炭の溶剤抽出量を溶解度パラメーターを尺度として整理すると何れの場合も δ_1 が 10~12 程度の溶媒を用いたときに抽出量が極大となる。van Krevelen によると石炭の溶解度パラメーターは(4)式で与えられる¹⁷⁾。

$$\delta = \frac{\sum_i (N_i/C) F_i}{M_C/d} = \frac{\sum C}{M_C/d} \quad (4)$$

$$\sum C = 68.5H/C + 3000/C + 115N/C + 225S/C + 66.5f_a \quad (5)$$

$$M_C = 12.00 + 1.008H/C + 16.000O/C + \dots \quad (6)$$

H/C, O/C, N/C, S/C, はそれぞれ原子比で表した数字で, f_a は芳香族性分率を示す。 M_C は既約分子量, d は密度, $\sum_i (N_i/C) F_i$ と H/C, O/C, N/C, S/C, ならびに f_a を用い, 上式より δ が計算され

る。大沢らは日本炭, 外国炭16種について δ を分析値から計算している。その結果を van Krevelen の値とともに図5に示す¹⁸⁾。石炭の溶解度パラメーターは C90% 付近に極小点があるように見受けられる。

一方 Kirov らも同じような観点から石炭の膨潤度 (容量比) を求めているが, いずれも $\delta_1=11$ の溶剤がもっとも石炭をよく膨潤させる¹⁹⁾。

このように石炭と溶剤との相互作用は δ によりかなりよく理解されるが, 図1からもわかるように石炭本体の3次元架橋構造や, 石炭中の官能基の形成する水素結合と極性溶剤を用いるさいの両者の発熱による前記理論の適用の限界などが指摘されよう。

高分子量の溶質が溶媒に溶けるためには, 両者の混合にさいしての自由エネルギー変化 (ΔG) が負である必要がある。 ΔG が負になるためには χ が小さいことが絶対必要である。 χ_s (χ エントロピー部分) は両者の交換エントロピーであり, 高分子重合体についての実験から $\chi_s=0.35$ (0.3~0.4) でほぼ一定値を与えることが知られている⁸⁾⁹⁾。混合のためのエネルギーに関与するパラメーター χ_H は

$$\chi_H = (V_1/RT) A_{12} \quad (7)$$

○, □: 日本炭, ●, ■: 外国炭, □, ■: 赤外スペクトルより求めた値

○, □: 日本炭, ●, ■: 外国炭, □, ■: 赤外スペクトルより求めた値

図5 石炭化度と溶解度変数との関係

で与えられるが、 χ_H は 0.15 以下 ($\chi = \chi_S + \chi_H$ として 0.5 以下) でないと溶解しない。 A_{12} はいわゆる交換エネルギー密度である。通常の溶媒では $RT/V_1 \approx 6$ cal/cm³ であるから $A_{12} \leq 1.0$ とならねばならない。

A_{12} は(2)式と全く同様

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

で与えられる。しかし極性溶媒を使用した場合には両者間で特別な凝集効果が働く場合は

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2(1-K)\delta_1\delta_2 \quad (9)$$

で示されるように補正項 (9)式における第 2 項、換言すれば補正係数 K を挿入する必要がある¹⁰⁾。 $K=1$ のときは(8)式と同じで正常な場合を意味し、 $K>1$ のときは両者に特別な作用、たとえば水素結合の生成などが生じた場合である。 $K>1$ のとき A_{12} は負の値になる方向であり、発熱を伴って混合 (溶解) するようになる。 $K<1$ のときは混合、溶解は起らない。この K 値はまったく実験的、経験値であって理論的根拠はない。

一方理論的な見地からは

$$A_{12} = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 \quad (10)$$

または

$$A_{12} = (p_1^+ - p_2^+)(p_1^- - p_2^-) \quad (11)$$

が知られている。 λ , τ は δ のうち無極性、有極性のそれぞれパートを意味する¹¹⁾¹²⁾。 $p^\pm$ はいわゆる分子の極性 (polarity) であり $p^\pm = S\varepsilon/(2r)^{1/2}$ で与えられる¹³⁾。 S は分子の接触時の表面原子の割合、 ε は点接触の荷電量、 r は荷電体と接触点との距離である。

る。

いずれにしても石炭の溶剤抽出、相溶性を考えるにあたって、分子間凝集力に関連する溶解度パラメーターなる概念で当該現象 (反応) を理解するのが有力なアプローチの一つであることは間違いない。さらに上述のごとく、溶媒の極性をあらわす polarity のほかに reducebility δ_b , proton donner capacity δ_a を加味して議論の深化がなされるであろう¹⁴⁾。

J.M. Angelovich らは石炭の溶解性に関する研究を、前述の溶解度理論の上に立って行なっている¹⁵⁾。彼らの用いた溶媒は表 1 に示すように純溶媒から混合溶媒にまでわたっている。溶媒の選定にあたっては石炭の溶剤抽出 (加圧下、水素雰囲気下) にさいして熱的安定なこと、水素供与能のあることを念頭においているが、実験には水素供与能の相異を減殺するため石炭に 0.5% の Fe^{3+} を含浸せしめている。2,000psi, 825°F, 3 時間と反応条件を一定にして水素雰囲気下で反応したときの原炭のベンゼン不溶分の可溶化率 (転化率) を無極性溶解度パラメーターで整理したのが図 6 である。溶媒の極性、水素結合能が同じであれば、両者の溶解度パラメーターが等しいときに転化率をもっとも大きいことになる。同図からは $\delta_2 \approx 9.5$ となる。

石炭の溶剤抽出にあたって Kiebler の研究¹⁶⁾ がよく知られているが、Angelovich らは溶媒の極性、水素結合能についての役割を評価する目的で追試を行なっている (図 7 参照)。図に示されているように溶媒

表 1 溶 媒 の 物 理 的 諸 性 質

Solvent	Boiling Point at 760 Mm. Hg, °F. ^a	Density at 77° F., G/cc	Nonpolar Solubility Parameter at 77°F., (cal./cc.) ^{1/2}
Hexane	156	0.654	7.3
Benzene	176	0.876	9.2
Cyclohexane	177	0.775	8.2
Phenol	358	1.070	9.9
Tetralin	406	0.966	9.4
Coal tar fraction A	464	1.028	9.7
Coal tar fraction B	524	1.056	9.8
Hydrogenated coal oil A	604	1.030	9.3
Coal tar fraction C	697	1.130	10.2
Hydrogenated coal oil B	731	1.133	10.4
Hydrogenated road tar	747	1.209	10.3
Coal tar fraction D	795	1.100	10.0
Coal tar fraction E	820	1.150	10.4
Road tar	945	1.225	10.5

^aVolume average for hydrocarbon mixtures.

図6 溶媒の Solubility Parameter (無極性部分) とベンゼン可溶化率との関係

の Class I は強力な水素結合により3次元網目を形成するグループ, Class II は溶媒分子中に活性水素と, 供与能をもつ原子をともに有するグループである。ここで活性水素は酸素など electronegative atom についた水素, 供与性原子とは水素の結合していない electronegative atom をいう。Class III は供与能のある原子を含むが活性水素は含まないもの, Class IV は Class III と反対のグループ, Class V はその他

のグループである。このようにグループ別にするといずれも $\delta_1 \div 9.5$ 付近で抽出量が極大を示す。このように溶媒を類別に整理すれば溶剤抽出量は δ でよく整理されるが, 彼等はこのほか Lewis 塩基度の概念も導入すべきであると指摘している。

これらの実験は実用的な見地 (例えば SRC の製造) からは興味深い, 理論の厳密性の点からは, 著者ら²²⁾が以前に行なったように 25°C での平衡膨潤度 (熱力学的平衡量) の測定からの議論を進めた方がよいように思われる。

溶剤抽出の機構, 速度論的取扱いについては最近, 神谷ら²⁰⁾大内ら²¹⁾の研究や総説¹⁾があるので本稿では割愛する。

4. 石炭の加熱による抽出量の変化

粘結炭を加熱するとクロロホルム, ピリジンなどに可溶性成分が次第に増加し, 400°C 付近に極大抽出量があることが知られている。一方非粘結炭では加熱に伴って抽出量は減少の一途をたどる。(この現象, 機構を論ずるのは本稿の目的でないので割愛する。) しかしここで増大した可溶, 可融成分は石炭の相溶性に及ぼす大きな因子である。すなわち石炭のような高分子物同志が, 常温で分子または分子集団 (ミセル) の次元で均一に混合することは考えにくいし, 熱力学的な考察からも裏づけられているところである。

しかし温度をあげれば図8に示すように χ は低下するであろう。相溶性をあげるためには溶融する比較的低分子量物質の量, 分子量とその分布が重要な因子であろう。2から4までに述べた知見を総合すれば, 加熱下においては夕張炭のような粘着炭同志の相溶性がもっとも大きいことになる。すなわち石炭中に元来からある被抽出物の量が多く, かつその分子量も大き

図7 溶媒の Solubility Parameter (無極性部分) と抽出量との関係

図 8 加熱下における石炭—石炭系の相溶性を具現すべき条件 (模式図)

く、(加熱時に新たに生成するものも含めて)、かつ本体高分子自身の分子量が小さく、架橋密度の小さいことが相溶性を高めることに寄与することになる。コークス製造に当たって相溶性を高めることはコークス品位の向上には必要条件であるけれども十分条件でないことを指摘したい。同時に熱力学的な考察とともに速度論的な考察も併せて行なう必要がある。

石炭(有機物)の 350~550°C の温度範囲の挙動はコークス化、液化プロセスにとって重要な温度範囲であるが、この間で熱分解、解重合、重縮合の諸反応が競合する。それぞれの反応の兼合による低分子成分の量と質、共存する高分子成分の量と質、母相への分散状態によりこの間の石炭の挙動、特徴を理解する必要

があろう。

図 9 は重質油を石炭に添加し、950°C まで炭化してえられるコークスの偏光顕微鏡写真を示す。非粘結炭の場合には粒子の形状がはっきり見え、両者間に相溶性のないことがわかる。非粘結炭の相溶性を高めるには例えば SRC のような形でそれ自身の改質をする必要がある。

5. Carbonaceous mesophase ならびにその前駆体と母相マトリックスとの相溶性

石炭はきわめて複雑な構造を有しており、その本性を十分に理解されるに到っていないが、アスファルト、ピッチ類を炭化初期段階の温度で加熱してえられる光学的異方性の液晶の一種メソフェース (Carbonaceous mesophase) は石炭のモデルと考えることができる。すなわちメソフェースは多環芳香族の扁平な分子がお互いに平行に積層した構造を有し、ピリジン、キノリンに不溶な物質 (QI 成分または α 成分) である。キノリン可溶、ベンゼン不溶な β 成分 (BI・QS) は化学組成的には QI とほとんど同一であり、メソフェースの前駆体とみることができる。

BI・QS 成分は単独では熔融しないが、BS 成分がわずかでも共存すると熔融性となり、高温に熱処理することにより光学的異方性のコークスとなる。この場合ニードルコークスとなるか、モザイクコークスとなるかはピッチ成分の相性 (広い意味での相溶性) によると考えられる。QI は BS と混合加熱しても熔融せず、生成コークスの配向性は悪い。

QI 成分もある種のタール系溶剤に可溶 (機械的攪拌は可溶化が促進される) であるが、この種溶剤の探索あるいは積極的に QI 成分を改質して可溶可融化することが考えられる。持田、竹下らはこのような観点から Birch 還元 (水素化)、還元的アルキル化、不均

非粘結炭 (相溶性なし)

粘結炭 (相溶性あり)

図 9 石炭—重質油共炭化物 (コークス) の偏光顕微鏡写真 ($\times 250$)

表 2 ピッチの抽出成分の組合せによる炭化収率
(配合率は50:50)

配合率 (50:50)	炭化収率 (%)		$\frac{C_e - C_c}{C_c} \times 100$
	実測値 (C_e)	計算値 (C_c)	
$\alpha + \gamma_1$	57.93	44.99	20.80
$\alpha + \gamma_2$	73.81	68.28	8.19
$\alpha + \gamma_4$	81.32	80.23	1.36
$\beta + \gamma_1$	48.23	43.76	10.44
$\beta + \gamma_2$	32.24	25.36	27.13
$\gamma_1 + \gamma_2$	42.68	36.26	17.71
$\gamma_1 + \gamma_4$	46.63	42.37	10.05
$\gamma_2 + \gamma_3$	60.23	51.49	16.10
$\gamma_2 + \gamma_4$	64.90	57.60	12.67
$\gamma_3 + \gamma_4$	68.49	68.49	—

(註) 単独成分の炭化率 α : 85.9%
 β : 77.4%
 γ_4 : 74.6%
 γ_3 : 62.4%
 γ_2 : 40.6%
 γ_1 : 10.1%

曲線(2)は BI 成分のみの場合を示す

図 10 コールタールピッチ BI 成分にピレンを添加したさいの TG 曲線

一触媒による高圧下水素化, フリーデルクラフト反応を試みている^{4)~6)}。このような QI 成分の改質はとりもなおさず石炭の解重合, 液化のモデルとして位置づけられよう。

QI 成分の改質反応時にも共存する BS 成分(溶剤)

が大きな効果を有していることも, 石炭の当該反応を理解するのに重要な点である。

共存成分の相互効果の単純な例として, コールタールピッチ抽出成分の組合せによる炭化収率を表 2 に示した²³⁾。 α 成分, β 成分に γ 成分 (Wheeler 法による分別), γ 成分同志の混合によるだけで, 計算上の炭化収率と実測値が大きく異なることがわかる。

さらに単純なケースとして図10の例を示す。コールタールピッチの BI 成分にピレンを外割で $4.95 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 添加して TG 曲線を測定すると(1)となる。同じ条件でピレン単味のブランク実験と, ピレン添加率を加重して合成曲線を計算したのが(3)である。ピレンの昇華温度沸点以上でもピレンが BI と共存していることが, (1)と(3)を比較することから明らかである。両者の強い相互作用が示唆される²⁴⁾。

さらにピレンの添加による BI の可溶性についてギーセラー流動曲線を求めてみた結果を図11, 12に示す。ピレンを外割 5% 添加すると BI は明らかに可溶性となり, 添加率の増大とともに最高流動度は上昇する。固化温度は添加率にあまり影響されないが, 軟化開始温度, 最高流動温度はともに低下する。最高流動温度はピレンの沸点以上であることは興味深い²⁴⁾。

メソフェースの偏光顕微鏡観察(消光じまと多色性の角度依存性)から, メソフェースを構成する炭素層面(多環芳香族核)の積層面の方位を決定することができる。このような炭素層面の積層構造(組織構造 Texture)も高次構造のカテゴリーに入れることができよう。組織構造は, 出発物質の化学構造, 熱分解,

図 11 コールタールピッチ BI 成分にピレンを添加したさいのギーセラー流動性と添加率との関係

図 12 コールタールピッチ BI 成分にピレンを添加したさいのギーセラー流動特性温度と添加量との関係

重縮合過程の履歴に関連する。このようなメソフェース生成機構は、均一液相からの晶折現象であることにほかならないので、本反応の本質を究明をすれば、その逆反応がとりもなおさず石炭の解重合、液化反応につながるともいえる。

6. 結 言

以上石炭の高次構造と相溶性について、メソフェースに関係する最近の知見も加えて概観した。しかし既述のごとく当該分野は工業的にもきわめて重要にもかかわらず、まだ未知のことがあまりにも多い。今後の研究の加速を期待するものである。

文 献

- 1) 大内公耳, 燃協誌, **56**, 779 (1977)
- 2) 真田雄三, 燃協誌, **42**, 34 (1963)
- 3) 真田雄三, 資技試報告, No.60, (1965)
- 4) I. Mochida, K. Amamoto, K. Maeda, K. Takeshita, *Fuel* **56**, 49 (1977)
- 5) 持田, 天本, 前田, 竹下, 燃協誌, **56**, 187 (1977)
- 6) 持田, 天本, 前田, 竹下, 石油誌, **20**, 1025 (1977)
- 7) 真田雄三, 燃協誌, **42**, 238 (1963)
- 8) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942)
- 9) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942), *Ind. Eng. Chem. (Industr.)* **35**, 216 (1943)
- 10) E. E. Walker, *J. Appl. Chem.*, **2**, 470 (1952)
- 11) P. A. Small, *ibid.*, **3**, 71 (1953)
- 12) R. F. Blanks, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. (Fund.)* **3**, 1 (1964)
- 13) A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **60**, 827 (1941), *Verfkronik*, **35**, 284 (1962)
- 14) M. Farcasiu, *Gordon Research Conference on Fuels Science*, USA, June (1976)
- 15) J. M. Angelovich, G. R. Pastor, H. F. Silver, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**, 106 (1970)
- 16) M. W. Kiebler, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1389 (1940)
- 17) D. W. Van Krevelen, *Fuel*, **44**, 229 (1965)
- 18) 大沢, 石, 角田, 藤代, 工化, **73**, 2212 (1970)
- 19) N. Y. Kirov, J. M. O'Shear, G. D. Seargent, *Fuel*, **46**, 415 (1970)
- 20) 佐藤, 神谷, 燃協誌, **56**, 598 (1977), 佐藤ら第13回石炭科学会議 (1976), 同じく第14回石炭科学会議 (1977)
- 21) 大内公耳ら, 日化第36春季年会講演 (1977)
- 22) Y. Sanada, H. Honda, *Fuel*, **45**, 295 (1966)
- 23) 園田, “炭素工業用粘結剤に関する研究” (1957)
- 24) 古田, 真田, 投稿準備中

Polymeric Character, Micell Structure and Compatibility of Coal

by Yuzo Sanada
(Hokkaido University)

SYNOPSIS:—Polymeric character and micell structure of coal are reviewed from view point of interaction between solvent and coal. Molecular weight per crossed unit of coal is of important factor determining not only chemical structure but physical properties of coal. The cohesive energy density i. e. solubility parameter of coal is estimated from solvent extraction or swelling equilibrium with solvent. It is stressed the fact that the physico chemical behaviours described above are correlated with compatibility between coal, coal blends and solvent.

溶剤精製炭の化学構造に関する 最近の研究

— 1977. 12. 1 受 理 —

東 京 大 学* 神 谷 佳 男

1. は し が き

石炭を水素供与性芳香族系溶剤の存在下、400～450℃で熱分解水素化抽出して得られる溶剤精製炭(SRC, Solvent Refined Coal)は、もとの石炭の種類に無関係にはほぼ同様な性質を示すといわれる。灰分をほとんど含まず、硫黄および酸素含量も著しく低下しており、著しい改質効果をうけている。C 85～88%, 融点約 200℃, 発熱量約 9,000kcal/kg, 分子量 500～1,000程度の化合物である。

SRC の生成に当たって消費される水素量は、石炭に対し 2% 前後であるが、石炭に比してかなり石油に近づいており、融点もあり高くないために、石油に代る安価な液体燃料として、また触媒を使用しないプロセスとしての長所から、アメリカにおいて重点的に開発が押し進められている。

アメリカにおいて SRC は燃料としての用途を目指しているが、この改質炭は高炭化度瀝青炭の組成に近く、分子量 1,000 程度の炭素質物質であるために、独自の利用法が開発されてしかるべきであろう。わが国の鉄鋼各社では、将来の原料炭事情を考慮して、一般炭に粘結剤として配合し、高炉用コークスを製造する方式に注目しているもようである。

SRC は性状が明らかにされるにつれて、利用法における多面的な発展も期待されるので、この方面の研究を大いに振興すべきものと考え。分析化学的な研究は、アメリカにおいて急速に発展しており、石油系

重質油の化学構造研究の発展とあいまって、多数の報告が提出されている。

現時点において、その概要を紹介することは、極めて意義深いものと考え、あえて筆をとった次第である。

2. SRC の生成と化学構造

2.1 石炭の熱分解・水素化・抽出プロセス

石炭を -60 メッシュ程度に粉碎し、部分的に水素化された芳香族炭化水素(テトラリン、ヒドロフェナントレンなど)、あるいは水素により容易に水素化される芳香族炭化水素(クレオソート油、アントラセン油など)を主体とする溶剤中に懸濁し、加圧水素の存在下で 400～450℃ 程度に加熱すると、石炭の大部分が熱分解・水素化・抽出され、溶剤を留去すると SRC が得られる。連続運転を行なうと、溶剤は石炭から生成する軽質油によって次第に希釈されることになる。

PAMCO 法¹⁾²⁾³⁾(図 1)では、例えば石炭/溶剤 = 1/2 の混合比で、水素圧 100kg/cm²、予熱温度 425℃、反応筒温度 435℃(第 1 段)、400℃(第 2 段)で反応を行ない、C 80% 程度の石炭から約 60% の収率で SRC を取得しており、石炭の反応率は 95% 程度である。

石炭液化反応における水素供与性溶剤の効果については、既に本誌で総説⁴⁾しているが、その大略は次のようである。

図 1 PAMCO 法の概略図

*工学部 東京都文京区本郷7-3-1