石炭の反応に及ぼす熱水処理効果

—2001.5.23 受理—

富山大学*¹ 米山 嘉治, 椿 範立
東北大学*² 飯野 雅

1. 序 論

本論文は亜臨界・超臨界水を用い、石炭および石炭モデル化合物を処理した研究結果について述べる。

高温、高圧下において水の化学的性質と物理的性質は大きく変わる。水の臨界圧力、臨界温度、臨界密度はそれぞれ 22.1MPa, 374 °C, 0.32gcm⁻³であり、これ以上の温度、圧力、密度では水は液体と気体の両方の性質をもつ超臨界状態となり、温度、圧力を変化させることにより、物理的性質は大きく変わる。たとえば 300 °C では密度、極性ともに低下し、室温でのアセトンと同様の値になる。誘電率も室温から 300 °C になると 80 から 2 に低下する。このことは水は高温になると有機化合物を溶解しやすくなることを示している。

化学的性質を表す一つとしてイオン積がある。Fig. 1 に 13.8, 34.5, 69MPa での温度とイオン積との関係を示す¹⁾。すべての圧力で 300 °C までは pK_w は 11 程度であり、常温の水よりも酸性度が高いことがわかる。34.5MPa では 400 °C 程度まで、69MPa では 500 °C を超えても pK_w は 13 以下であり、水は強い酸としての性質を持つ事が分かる。しかし 13.8MPa ではその沸点以上で (300 °C, スチーム), pK_w は急激に変化し、水は弱い酸となる。このように圧力により、イオン積は異なるが、300 °C くらいまでの温度では水は室温より強い酸である。

以上のように水は高温では室温とは異なる性質を持ち、溶媒、触媒、反応物として働くと考えられている。超臨界水の反応が従来の有機反応に置き換えることが

できれば、有機溶剤中の反応で必要とされる触媒の合成、回収、再生、廃棄等が不要になるため、有機溶媒を用いる反応よりも有利であり、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、他の合成繊維など熱水中での分解が報告されており、廃棄物の処理にも有効な方法として期待されている²⁾。石炭では超臨界水の持つ有機化合物の高い溶解性から、熱水により石炭構造が弛緩し、石炭構造から低分子成分が溶解し、抽出されるという報告がある。一方、水中でエーテル結合の加水分解等の化学反応が起こっているとする報告もある。本論文ではスチーム、亜臨界・超臨界水中での水と石炭の反応と共に石炭モデル化合物の反応について述べる。

2. 石炭の熱水処理の効果

石炭の熱水処理は 250 ~ 350 °C の亜臨界・超臨界水

Fig. 1 Ion product K_w of water as a function of temperature at 13.8, 34.5 and 69 MPa.

* 1 工学部物質生命システム工学科
富山市五福 3190

* 2 多元物質科学研究所
仙台市青葉区片平 2-1-1

抽出, CO と水との water gas shift 反応 (WGSR) を利用して水からの水素による石炭の水素化分解, 高温スチームによる石炭前処理等がある。熱水処理炭は空気にふれると処理の効果がなくなると報告されているため^{3)~5)}, 多くの実験では石炭の熱水処理後, 空気に触れないように後の反応を行っている。

2.1 熱水処理

水のための処理では 250 ~ 350 °C の比較的低温の水熱処理も報告されているが, 374 °C 以上の超臨界水を用いた報告が多い。超臨界水は有機物の高い溶解度を持ち, 気体と液体の両方の性質も持つため, 石炭構造へ容易に進入し, 構造中に取り込まれている低分子量物質を抽出すると考えられているが, 加水分解反応も起こっているとする報告が多くある。

Ross と Hirschon は Illinois#6 炭を水中で 250 °C, 38atm で加熱処理し, 処理炭を水素圧 500psi でテトラリンを用い, 400 °C, 20 分間水素化分解し, 熱水処理が石炭の水素化分解に及ぼす影響を調べている⁶⁾。水素化分解後の石炭は前処理炭ではタール状, 原炭ではもろい固体と, 形状に差が認められたが, トルエン可溶分 (TS) 収率とその元素分析値はほとんど同じで, 熱水処理による違いは認められていない。

しかし Field Ionization Mass Spectrometer (FIMS) による分析では, 前処理炭からの TS は, 原炭からのものより数平均分子量が低いことから, 熱水処理炭の水素化分解生成物の TS には軽質成分が多く含まれていることを明らかにしている。熱水処理炭の H/C, O/C 値は原炭とほとんど変わらない。FIMS での揮発分収量を Fig. 2 に示す。熱水処理炭と原炭では揮発分収量はほとんど同じであるが, 熱水処理炭の方が平均分子量の低い成分が多く含まれていることから, 250 °C での処理により, 低分子量成分が多く生成することを報告している。

Tse らは Wyodak, Beulah-Zap, Illinois#6 炭を 250, 300, 350 °C で 30 分間熱水処理した後, 処理炭を 425 °C, 1 時間 Maya ATB とコープロセッシングし, 熱水処理の効果を調べている⁷⁾。Wyodak, Beulah-Zap 炭では熱水処理により, コープロセッシングでの石炭の反応率は増加するが, Illinois#6 炭では変化がないことから, 熱水処理は低石炭化度炭で有効であると報告している。Wyodak 炭では 40% の反応率が熱水処理により, 53% (250 °C), 65% (300 °C), 65% (350 °C) と増加し, 300 °C 以上では効果が一定となることを明らかにしている。カテコールを用い熱水処理

Fig. 2 FIMS response differences as a function of molecular weight

の原因を調べており (Table 1), カテコールを粘土 (カオリン) 存在下で 350 °C に加熱すると, 重合生成物が 52% 生成するが, 水を添加すると 10% に減少することを報告している。これらの結果から, 熱水処理した低石炭化度炭のコープロセッシングで反応率が增加するのは, 水酸基による重合反応が抑制されるためであると推察している。

Vasilakos らは Illinois#6 炭を水および数種の非極性, 極性有機溶媒を用い, 400 °C, 2 時間超臨界抽出した結果を報告している⁸⁾。3,580psi での超臨界水抽出率は 34.0% であり, 5,140psi での超臨界トルエン抽出率 36.0% と, 水の圧力が低いにもかかわらず, 抽出率はほぼ同じであることから, 水の方が優れた抽出溶媒であると報告している⁸⁾。トルエン抽出液は黒色溶液であるが, 水では透明な液体に沈殿物があつたことから, 石炭から違う成分が抽出された, もしくは石炭と水とが反応した成分が抽出された可能性があると指摘している。

Desphande らはドイツ産の Brown coal (C: 66.8%) と瀝青炭 (C: 82.7%) をスラリーにして, 超臨界水中に注入する急速昇温法による抽出 (A 法) と, 石炭を水と混ぜ合わせ, オートクレーブで加熱する穏和な昇温法による抽出 (B 法) の二つの方法で, 375 ~ 383 °C, 20 ~ 24.8MPa で 15 ~ 60 分間超臨界水抽出し, 抽出特性を調べている⁹⁾。Brown coal では A 法

Table 1 Effect of water on clay-catalyzed coupling reactions of catechol

Description	Temp. (°C)	Time (h)	Mass balance (mol%)		
			Catechol	Phenol	Remainder
Catechol	400	1	75	18	7
Catechol/kaolin	400	1	2	0.2	98
Catechol/kaolin/water	400	1	84	3	13
Catechol	350	3	92	1	7
Catechol/kaolin	350	3	38	4	52
Catechol/kaolin/water	350	3	89	1	10
Catechol/kaolin	350	5	83	8	9
Catechol/kaolin/water	350	5	99	0	0

の方がB法よりもテトラヒドロフラン可溶分 (THFS) の収率が高いことを見いだしている。これは急速昇温では、生成する反応性の高い中間体が縮合反応を起こす前に石炭から抽出されるためであると推察している。超臨界水の密度が高く、反応時間が長いほど THFS の収率は高くなると報告している。抽出により Brown coal では CO_2 が 14.1 ~ 31.2 vol%, 瀝青炭では 0.8 ~ 1.3 vol% 生成し、熱水処理では CO_2 が主生成ガスであることを見いだしている。

Kershaw はオーストラリア産の5種の Brown coal を半流通式反応器で超臨界水抽出し、生成物の元素分析、官能基分析、NMR 測定、分子量測定を行い、その性質を詳細に調べている¹⁰⁾。Brown coal を 380 °C, 22MPa で超臨界水抽出すると反応率 (100-THF 不溶分) は 42 ~ 55%, 抽出率 (THF 可溶分) は 20-26% であり、同じ条件下での超臨界トルエンの反応率 (33.6%), 抽出率 (17.5%) よりも高い事を報告している。超臨界水抽出物の Oil, Asp, Preasp 留分の酸素含量と水酸基含量は高く、これらの留分の元素分析値、分子量、NMR スペクトルは、互によく似ていることを報告している。各留分の H/C 値が原炭より高いことから、石炭から脂肪族成分が抽出されたと推定している。このことは Oil と Asp 留分の ^{13}C -NMR スペクトルで炭素数8以上の脂肪族鎖による大きなピークが認められること、抽出残渣の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルで脂肪族領域の 30ppm のピークが小さいことと一致することも報告している。

Gellionde 炭を 380, 420, 460 °C で超臨界水抽出し、抽出温度の影響も調べている。温度が高くなっても反応率はそれぞれ 52.7, 56.7, 57.2% とほぼ同じであり、抽出率も 22.6, 23.1, 20.5% であり、反応率、抽出率共に温度に関係なくほぼ同じであることを見いだして

いる。各温度での Oil, Asp, Preasp 留分の H/C 値、芳香族水素の割合もほとんど同じであり、このことから抽出率には温度の影響は低いと報告している。抽出圧力の影響も調べており、380 °C で圧力を増加させると、圧力の増加と共に反応率、抽出率共に直線的に増加し、Oil と Asp の H/C 値は減少することを見いだしている。これらのことから超臨界水抽出の抽出率に及ぼす影響は抽出温度より、抽出圧力の方が大きいと報告している。

Townsend と Klein は、ジベンジルエーテルを 374 ~ 412 °C で超臨界水処理すると、ベンジルアルコール、トルエン、ベンズアルデヒドが生成すると報告している¹¹⁾。この超臨界水中では加水分解反応と熱分解反応が同時に起こっているが、それぞれの反応速度定数は $10^{-2}/\text{s}$ と $4.0 \times 10^{-5}/\text{s}$ であることから、超臨界水中では加水分解反応が重要な反応であることを明らかにしている。

Townsend らはフェニル (フェニルエチル) エーテル等のエーテル類とジベンゾフラン、カルバゾールを 0 ~ 60 分間超臨界水で処理し、その生成物を調べている¹²⁾。フェニル (フェニルエチル) エーテル、ジベンジルエーテル、ベンジルフエニルエーテルは加水分解を受け、フェノールやアルコールを生成するが、芳香族化合物であるジベンゾフラン、カルバゾールは反応しないことを報告している。

Siskin らは、ジフェニルエーテル、1-フェノキシナフタレン、9-フェノキシフェナントレンを水中で 315 °C で加熱し、反応率と生成物を調べている^{13)~15)}。ジフェニルエーテルは熱水とは反応しないが、15% ギ酸ナトリウム水溶液や 15% リン酸中では、それぞれ 6.6% と 92.3% の反応率で加水分解し、フェノールが生成することを見いだしている。1-フェノキシナフタ

レンは24時間の熱水処理で85%, 72時間で95%の反応率で加水分解し、フェノールとナフトールが生成する。エーテルの芳香環が大きくなると加水分解を受けやすくなり、9-フェノキシフェナントレンでは315℃, 3時間で97%が加水分解されることも見いだしている¹⁴⁾。

この熱水処理では1%のNaCl, KCl, LiCl, KBr, CaCO₃等の塩を加えると加水分解反応は抑制される事も報告している¹⁴⁾。9-フェノキシフェナントレンを250℃, 72時間で熱水処理する際、1%NaClの添加で反応率は80%から11%に急激に減少することを見いだしている。KCl, LiCl, KBrの添加でも同様に反応率は低下する事を報告しており、これらの塩は高温では塩基として働くため、加水分解反応を阻害すると推定している。これらの結果から石炭の超臨界水抽出では石炭中の灰分が溶けだし、抽出率を低下させる可能性があることを示している。彼らはまた超臨界水による加水分解でカルボン酸等が生成すると、自触作用のため、さらに加水分解が促進されると報告している¹⁵⁾。

Rossらは内部に石英管を入れたオートクレーブでWyodak炭を窒素下(33~50atm, 室温での充填時), 350℃, 水およびウンデカンで加熱処理を行い、熱水処理が石炭の反応性に及ぼす影響を調べている¹⁶⁾。熱水での処理後、石英管には5~8wt%のタールの付着が認められているが、ウンデカンではタールは生成していない。処理炭のH/C値は水、ウンデカン両処理共に処理時間が長くなると共に減少するが、O/C値は熱水でのみ減少し、ウンデカンでは変わらないことを見いだしている。処理後、回収した水にはフェノール類とジヒドロキシベンゼン類が含まれており、処理炭揮発成分のFIMS分析で、フェノール類、カテコール類のピーク強度が熱水の処理時間が長くなると低下することから、熱水処理により石炭の加水分解が進行し、石炭から軽質成分が取り除かれるためと推察している。

LiとEgieborは亜瀝青炭South Tofield炭を水およびトルエンで360, 380, 400℃, 22MPaで半連続式オートクレーブを用いて抽出し、抽出残渣の酸素除去率と反応率(100-抽出残渣)について調べている¹⁷⁾。抽出温度が高くなると反応率と酸素の除去率共に高くなり、亜臨界、超臨界水抽出の方が超臨界トルエンより反応率と酸素除去率が高いと報告している。酸素除去率と反応率の活性化エネルギーの計算結果から、超臨界水抽出では超臨界トルエン抽出とは異なり、熱分解以外に加水分解が起こるため、反応率、酸素除去率が高いと推察している。

2.2 スチーム処理

Fig. 1に示すように高温領域では亜臨界・超臨界水とスチームでは水のイオン積が大きく異なり、亜臨界・超臨界水は強酸であるが、スチームでは弱酸であるため、その反応機構も異なると推測される。

BienkowskiらはWyodak炭を200~320℃, 750psiのスチームで30分間処理した後、400~430℃の超臨界スチームで再度30分処理する2段階スチーム処理による石炭液化を行っている¹⁸⁾。1段階目のスチーム処理温度が処理炭のTS収率に及ぼす影響を調べており、原炭のTS 30.5%が、240℃では38.5%, 320℃では33.8%と、スチーム処理によりTSは増加するが、前処理温度が240から320℃に上がるとTSは減少することを見いだしている。

2段階目のスチーム圧力の影響も調べており、1段階目のスチーム処理温度を200℃にして、2段階目のスチーム処理を400℃で750~2,500psiと圧力を上げて行ったところ、圧力にかかわらずTSはほぼ36%と同じであることから、2段階目のスチーム圧力の影響は認められないと報告している。TSのFIMSの分析結果からジヒドロキシベンゼン類が含まれていることを見いだしている。これらの結果からスチーム前処理によりTSが増加するのは、石炭中の水素結合が開裂し、石炭構造が弛緩した後、超臨界スチームにより、OH基等を含む反応性の高い成分が重合反応を受ける前に石炭から抽出されるためと推定している。

Graffらは一連の研究^{3)~5)}でスチーム処理が石炭の反応性と物性に及ぼす影響を調べている。Illinois #6炭を50atm, 320~360℃のスチームで処理した後、740℃で急速昇温熱分解すると液収率は原炭での約20%から50%へと2倍以上増加すること(Fig. 3)、処理炭のピリジン可溶分(PS)も原炭の17%から30%へと増加することを報告している³⁾。スチーム処理が水素化分解に及ぼす影響も調べており、Illinois #6炭を340℃, 51atm, 15分間スチームで前処理した後、急速昇温で水素圧1,500psi, 385℃, 15分間テトラリンを用いて水素化分解すると、反応率は原炭より少し増加するのみであるが、Oil収率は12.5%から29%へと大幅に増加することを見いだしている⁴⁾。

このスチーム処理炭の水素化分解では、急速昇温(反応温度まで1分程度)でのみスチーム処理の効果が見られ、3分程度の遅い昇温時間の水素化分解では効果が見られないことも明らかにしている⁴⁾。このようにスチーム処理により石炭の熱分解や水素化分解の反応性が大きく改善される事を報告している^{3) 4)}。こ

Fig. 3 Steam pyrolysis yields from raw(open points) and pretreated (closed points) Illinois #6 coal at 50 atm

のスチーム処理は処理温度が 320 ~ 360 °C の間でのみ有効な効果があり、この温度範囲以外では処理効果がないこと、およびスチーム処理後、短時間 (2 分程度) でも空気に触れさせると処理効果がなくなり、原炭よりも反応性が低くなることも報告している^{3) 4)}。

Mapstone は Pittsburgh#8, Illinois#6, Wyodak 炭をオートクレーブを用いて 265 ~ 345 °C で 15 分間、高圧スチーム (1:1, 石炭重量比) 及び低圧スチーム (1:10) 処理し、スチーム処理が石炭のガス化収率、処理炭の THFS 等に及ぼす影響を調べている (Table 2)¹⁹⁾。THFS は炭種、処理温度、スチーム圧で大きく異なり、Illinois#6 炭は高圧スチーム、345 °C で THFS は 12% と原炭の 2 倍に増加するが、低圧スチームでは逆に減少する。Wyodak 炭でも高圧スチームのみ有効であり、THFS は 15% へと原炭の 3 倍に増加して

いる。しかし Pittsburgh#8 炭では 300 °C 以上であればスチームの圧力に関係なく THFS は増加している。

スチーム前処理炭を 3 % スチーム、昇温 20 °C/分 で 650 °C, 30 分間スチームガス化を行ったところ、Wyodak 炭ではガス収率はすべての処理炭で原炭より低下している。Illinois#6 炭では 300 °C で高圧スチームで前処理した時のみガス収率が原炭の 42.9% から 48.9% に増加するが、他の条件では低下している。このように、ガス化収率は炭種によりスチーム前処理の効果は異なる事を明らかにしており、この効果はスチームにより石炭中の共有結合が開裂し、非共有結合に置き換わったためであると推察している。

Kahn らは石炭 5 種を 320 °C で 15 分間、1,100psi のスチームおよびヘリウムで処理し、処理炭の構造変化と熱分解収率を調べている (Table 3)²⁰⁾。スチーム前処理は低石炭化度炭の熱分解にのみ有効であり、他の石炭の熱分解にはスチーム処理の効果は見られないと報告している。このようにスチーム処理では石炭の性質は変化するが、Graff らの結果³⁾ と異なり、スチーム前処理は石炭の熱分解には有効ではないと報告している。

Artok らはトルコ産 lignite (GN) と亜瀝青炭 (TB) を水素下および窒素下、200 ~ 350 °C でスチーム処理し、スチーム処理が石炭の構造に及ぼす影響を詳細に調べている²¹⁾。GN, TB 炭共に水素下、330 °C でのスチーム処理で PS 収率がそれぞれ 35%, 79% と一番高く、PS 収率に対するスチームと水素の相乗効果を指摘している。これはスチームにより、芳香族エーテル架橋が開裂し、水素は石炭中の灰分の触媒作用で脂肪族エーテル結合を開裂させるためと推察している。

上記のようにスチーム処理の石炭の熱分解に及ぼす効果は研究者により異なった結果が報告されているが、スチーム処理で石炭構造の開裂反応が起こっていることは明らかであると思われる。

2.3 CO/水での処理

石炭の水素化分解では水からの水素で石炭を水素化分解する研究も報告されており、そのほとんどは

Table 2 Solvent extraction of reacted coals: yield (%) of THF extract as a function of atmosphere and temperature

	Raw coal	H300	S265	S300	S345	L300
Pittsburgh #8	5.2	8.5	9.8	12.8	15.0	12.2
Illinois #6	5.8	5.3	5.8	9.1	11.8	5.3
Wyodak	4.7	4.5	6.8	8.6	15.2	7.2

H300: Helium at 300 °C; S265: 1:1(wt) steam to coal at 265 °C; S300: 1:1(wt) steam to coal at 300 °C; S345: 1:1(wt) steam to coal at 345 °C; L300: 1:10(wt) steam to coal at 300 °C

Table 3 Vacuum pyrolysis yields of dried coals and steam-treated coals

sample		Pyrolysis conditions			tar yield, %	tar yield/ weight loss
		temp. (°C)	soak time, s	wt loss, %		
ND lignite	Dried	738	2	58.6	2.1	0.04
	Steam treated	740	2	31.8	4.2	0.13
Wyodak	Dried	772	0	51.9	3.9	0.08
	Steam treated	745	2	29.1	7.0	0.24
Rocky Mountain	Dried	730	2	59.2	17.8	0.30
	Steam treated	745	2	45.7	10.9	0.24
Illinois #6	Dried	740	2	48.4	24.9	0.51
	Steam treated	735	2	34.0	21.3	0.62
Pittsburg #8	Dried	740	2	44.3	23.5	0.53
	Steam treated	738	2	37.9	21.5	0.57

WGSR で、水と CO から水素を発生させ、石炭を水素化分解するというものである。

Ross らは一連の研究^{22)~26)}で石炭を CO と水を用いて水素化分解を行っており、Illinois#6 炭を強アルカリ水と CO で 400 °C、20 分間処理したところ、100% ピリジンに溶解する事を報告している²²⁾。この反応において水の pH が石炭の反応率に及ぼす影響も調べており、Fig. 4 に示すように pH12.6 以下では処理炭のベンゼン可溶分 (BS) は 10% 以下で、CO も消費されないが、pH12.6 以上では BS は急激に 50% に増加し、CO の消費も pH12.6 以上で起こることを見だしている。このことから WGSR と石炭の液化反応が並行して起こっていることを明らかにしている^{23) 24)}。

反応後の石炭と生成ガスの水素バランスから、水からの水素で石炭が水素化されていることを明らかにしているが、石炭は WGSR で生成する水素ガスで水素化分解されるのではなく、以下に示す式で生成するギ酸イオンからのハイドライドトランスファーで水素化されていると推察している²³⁾。

Olson らは水とギ酸およびギ酸ナトリウムを用い、Beulah lignite を 325 °C、1 時間処理し、75% の反応率

Fig. 4 Conversion of coal to benzene soluble fractions versus pH of initial medium in CO/H₂O system

を得ている²⁷⁾。Adschiri らも 10wt% のギ酸水溶液で太平洋炭を 380 °C、35MPa で処理し、50% のアセトン可溶分を得ており²⁸⁾、WGSR の中間体と考えられるギ酸イオンが石炭の水素化分解に有効であることを

明らかにしている。

Ross らは CO と水を用いた石炭の水素化分解生成物の分析も行っており、Illinois#6 炭の CO と水 (pH=12.6) およびテトラリンを用いた水素化分解反応からの BS の HPLC プロフィールを比較している^{24) 26)}。Fig. 5 に示すように両方法から得られる BS の液体クロマトグラフの分別留分の各収率が非常に似ていることから、CO と水を用いる水素化分解では、テトラリンを用いた水素化分解で起こる石炭構造の開裂・分解と同様な反応が起こっている可能性を報告している²⁶⁾。両方法の水素化分解の反応機構は明らかに異なっているが、生成物の特徴が似ているという興味ある結果を報告している。

Song らは MoS₂ 分散触媒であるアンモニウムテトラチオモリブデイト [(NH₄)₂MoS₄, ATTM] を Wyodak 炭に含浸させ、350 °C、1,000psi で水素化分解させる際、少量の水を加えると劇的に反応率が高くなることを報告している^{29) 30)}。当初、亜臨界・超臨界水からの水素が石炭の水素化分解に有効であると考えられていたが、モデル化合物の反応結果から、水の効果は主に ATTM から高活性な MoS₂ が生成するた

めであることを明らかにしている^{30)~32)}。しかし水を加えた水素化分解では炭酸ガスが多く発生し、生成オイルにもフェノール類が多く含まれていることから^{29) 30)}、スチームが水素化分解条件下で石炭と反応していると考えられ、水素化分解条件下に於ける石炭と超臨界スチームとの反応の解明が期待される。

3. 結 言

亜臨界・超臨界水を用いた石炭の前処理は石炭の水素化分解や熱分解を促進することが多くの報告で示されているが、報告者によっては異なった結果が報告されている。これは亜臨界・超臨界水の化学的、物理的性質は温度、圧力だけで変わるのではなく、用いる石炭種によっても大きく影響を受けるためであると考えられる。たとえば石炭中の灰分から溶出する金属イオンや反応中に石炭の分解から生成するフェノール等の酸等により、その反応は正にも負にも大きく影響を受けると推察される。このような効果が石炭の熱水処理にどの程度影響を及ぼしているのかさらなる研究が必要であろう。水は安価で安全な試薬、溶媒であり、有効な利用法には大きな期待が持たれている。上記の効

Fig. 5 Sequential elution solvent chromatography separation of toluene-soluble fractions of Illinois #6 and Pittsburgh steam coal in CO-water

果がどの程度水を用いた石炭の反応率に影響があるのか等、基礎的な水と石炭の反応についてさらに研究が必要であると思われる。

謝 辞

この総説をまとめるにあたり、日本学術振興会未来開拓学術研究推進プロジェクト[課題番号 RFTF96R14801]の支援を受けた。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) Ramayya, S., Brittain, A., DeAlmeida, C., Mok, W., Antal, M. J. Jr., *Fuel*, **66**, 1364 (1987)
- 2) Mandoki, J. W., U. S. Patent, 4,605,762, (Aug 12, 1986)
- 3) Graff, R. A., Brandes, S. D., *Energy Fuels*, **1**, 84 (1987)
- 4) Ivanenko, O., Graff, R. A., Balogh-Nair, V., Brathwaite, C., *Energy Fuels*, **11**, 206 (1997)
- 5) Brandes, S. D., Graff, R. A., Gorbaty, M. L., Siskin, M., *Energy Fuels*, **3**, 494 (1989)
- 6) Ross, D. S., Hirschon, A., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **35**, 37 (1990)
- 7) Tse, D. S., Hirschon, A. S., Malhotra, R., McMillen, D. S., Ross, D. S., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **36**, 23 (1991)
- 8) Vasilakos, N. P., Dobbs, J. M., Parisi, A. S., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **28**, 212 (1983)
- 9) Deshpande, G. V., Holder, G. D., Bishop, A. A., Gopal, J., Wender, I., *Fuel*, **63**, 956 (1984)
- 10) Kershaw, J. R., *Fuel Process. Tech.*, **13**, 111 (1986)
- 11) Townsent, S. H., Klein, M. T., *Fuel*, **64**, 635 (1985)
- 12) Townsend, S. H., Abraham, M. A., Huppert, G. L., Klein, M. T., Paspek, S. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 143 (1988)
- 13) Siskin, M., Katritzky, A. R., *Science*, **254**, 231 (1991)
- 14) Siskin, M., Katritzky, A. R., Balasubramanian, M., *Fuel*, **72**, 1435 (1993)
- 15) Kartritzky, A. R., Allin, S. M., Siskin, M., *Acc. Chem. Res.*, **29**, 399 (1996)
- 16) Ross, D. S., Loo, B. H., Tse, D. S., Hirschon, A. S., *Fuel*, **70**, 289 (1991)
- 17) Li, L., Egiebor, N. O., *Energy Fuels*, **6**, 35 (1992)
- 18) Bienkowski, P. R., Narayan, R., Greenkorn, R. A., Chao, K. C., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **31**, 321 (1986)
- 19) Mapstone, J. O., *Energy Fuels*, **5**, 695 (1991)
- 20) Khan, M. R., Chen, W. -Y., Suuberg, E., *Energy Fuels*, **3**, 223 (1989)
- 21) Artok, L., Schobert, H. H., Nomura, M., Erbatur, O., Kiden, K., *Energy Fuels*, **12**, 1200 (1998)
- 22) Ross, D. S., Blessing, G. G., *Fuel*, **57**, 379 (1978)
- 23) Ross, D. S., *Coal Science*, **3**, 301
- 24) Ross, D. S., Blessing, J. E., Nguyen, Q. C., Hum, G. P., *Fuel*, **63**, 1206 (1984)
- 25) Ross, D. S., Hum, G. P., Miin, T. -C., Green, T. K., Mansani, R., *Fuel Process. Tech.*, **12**, 277 (1986)
- 26) Ross, D. S., Laine, R. M., Green, T. K., Hirschon, A. S., Hum, G. P., *Fuel*, **64**, 1323 (1985)
- 27) Olson, E. S., Sharma, R. K., Diehl, J. W., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **34**, 832 (1989)
- 28) Adschiri, T., Sato, T., Shibuichi, H., Fang, Z., Okazaki, O., Arai, K., *Fuel*, **79**, 243 (2000)
- 29) Song, C., Saini, A. K., *Energy Fuels*, **9**, 188 (1995)
- 30) Song, C., Saini, A. K., Yoneyama, Y., *Fuels*, **79**, 249 (2000)
- 31) Yoneyama, Y., Song, C., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **42**, 52 (1997)
- 32) Yoneyama, Y., Song, C., *Catalysis Today*, **50**, 19 (1999)

Effect of Hot Water Treatment on Coal Conversion

Yoshiharu YONEYAMA *¹, Noritatsu TSUBAKI *¹, and Masashi IINO *²

(*1 Faculty of Engineering Toyama University
*2 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

SYNOPSIS : — Effect of hot water treatments on coal conversion is reviewed. Hot water treatments of coal contain treatment with hot steam, subcritical and supercritical water in the absence and presence of CO gas. The results of coal model compounds are also included.

Key Words

Coal, Steam treatment, Supercritical water extraction, Water gas shift reaction