石炭直接液化とピッチ系炭素繊維

本田 英 昌*

Advanced Coal Liquefaction and Pitch-based Carbon Fiber

Hidemasa Honda

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science,
Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan.

The 1,2,3,4 tetrahydroquinoline (THQ) has high solvency, high hydrogen donating capacity and high hydrogen shuttling capacity for coals and/or pitches. The THQ is used as a hydrogen donor solvent in the first stage process of coal liquefaction and/or of spinning pitch making for carbon fiber.

The advancement trends of the research and development in the solvolysis liquefaction of coal are reviewed. The solvolysis liquefaction process, that is the Honda and Yamada process, is a hybrid process containing the low-temperature thermal cracking of petroleum heavy residues and the liquefaction of coal by extractive chemical disintegration. For the more development of the solvolysis liquefaction, the importance of THQ is considered. As the first stage of coal liquefaction, the short contact time solvolysis and qualifying (SCT-SQ) process with THQ is proposed. And also the two stage liquefaction of coal, that is SCT-SQ as the first stage process, and the lightening and/or upgrading as the second stage process, is proposed.

In order to get the high performance pitch-based carbon fiber, it is necessary to control the transverse texture of pitch fiber by the pretreatment of raw pitch, the constitution and the spinability of spinning pitch, the spinning conditions and so on. It is obvious that the preordered larger transformation, the improvement of spinability and the thermal stability are required in the spinning pitch. For the pretreatment and/or modification such as hydrogenation and degradation of raw pitch, the importance of THQ is considered in the first stage of spinning pitch making. As the second stage of spinning pitch making, the separation of useless components and the controlled polycondensation of the isophase pitch made from raw pitch by the THQ treatment are necessary.

It is supposed that, although the polymerization degree may have some differences, the chemical structure and chemical constitution are similar to that in the products from coal and/or pitch, because the reaction mechanism is considered analogous in the first stage process of coal and/or pitch with THQ treatment. The difference in the coal liquefaction and the spinning pitch making occurs in the second stage process, since the former is in need of a controlled progressive reaction and the latter is in need of a controlled retrogressive reaction.

1. はじめに

石炭の直接液化の研究は、1) 石炭化学構造の解明、2) 化学工業原料の製造、2-1) 多環縮合芳香族化合物、例

えばフェナントレン、ピレンなどの大量生産、2-2) 炭素材料、例えば炭素繊維の製造、3) 液体燃料の製造など、石炭の有効利用を図るために行われている。

石炭を直接液化するためには、石炭をスラリー化するビヒクルが必要であり、石炭の直接液化を実用化するた

* 東京理科大学理学部：〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3

めには、より温和な反応条件下で、短時間処理により固液分離の容易な形態まで変化させる「第1段階処理」の方法を確立することが必要である。そのためには「ビヒクルの設計」が必要となり、1, 2, 3, 4 テトラヒドロキノリン (THQ) が水素供与性溶剤として優れているとともに水素移行の格好の液体触媒であることが見出された。目的とする液体燃料を得るためには、さらに水素化分解するとともにアップグレーディング (upgrading) する「第2段階処理」が必要であり、そのためには「固体触媒の設計」が重要となろう。したがってこれを全体として考えれば石炭の「短時間2段階処理液化法」(Short Contact Time Two-Stage Coal Liquefaction Process) といえる。

一方、高性能のピッチ系炭素繊維に対する要望が大であるが、このためには原料ピッチ、例えばコールタールピッチを THQ と共に処理して水添、解重合をおこさせる「第1段階処理」が必要である。次いで不要成分の除去、制御した重縮合などにより、適正な秩序性を与え、良好な紡糸性と熱安定性を有するプリメソフェースピッチ (premesophase pitch), すなわち紡糸ピッチに変換する「第2段階処理」が必要である。紡糸ピッチから紡糸温度、紡糸速度などの紡糸条件を制御して得た炭素繊維前駆体ピッチ繊維は適正な不融化处理、適正な炭素化处理 (必要ならば黒鉛化处理) により、高性能のピッチ系炭素繊維となすことが出来る。

THQ による石炭の第1段階処理および原料ピッチの第1段階処理は反応の機構が同様と考えられるので、生成物は重合度や化学構造・組成には若干の差があるにしても類似したものと考えられる。第1段階処理物を更に軽質化する方向に反応を進めるのが石炭液化であり、第1段階処理物を不要な成分を除去するとともに制御した重縮合の方向に反応を進めるのが炭素繊維の紡糸用ピッチの製造といえる。

2. 水素供与性溶剤としての THQ

石炭を直接液化するには何らかの形で水素が必要であり、この場合に水素ガスよりは水素供与性ビヒクルの水素の方がはるかに活性であることはよく知られている。

石炭の直接液化は水素供与性ビヒクルの中で石炭を熱分解し、水素による生成フラグメントの安定化を図ることが必要である。このためには Table 1 に示すようにビヒクルが石炭に対し、浸漬、膨潤、解膠、開裂 (主として熱分解による)、溶解の作用を有することが必要である。これらには水素結合の切断も含まれる。さらにフラグメントを安定化し、不要のメタン、エタンなどの炭化水素ガス生成物による無駄な水素消費を避けるため、脱アルキ

Table 1 Vehicle Design of Coal Liquefaction

1	Soaking of Coal Particles
2	Swelling of Coal Particles
3	Peptizing of Micellar Structure
4	Cleaving of Polymer Bridges
5	Dissolving of Fragments
6	Stabilizing of Fragments
7	Inhibiting of Fragment Dealkylation
8	Inhibiting of Fragment Polymerization
9	Qualifying of Coal Liquid
10	Deashing of Coal Liquid
11	Desulfurization of Coal Liquid
12	Denitrogenation of Coal Liquid

ル反応を抑制し、コーキングトラブルや重質化を防ぐため重縮合反応を抑制し、石炭液化物の適性化を容易にすることが必要である。なお固液分離が容易で脱灰し易く、出来れば脱硫黄、脱窒素を容易にしてくれるようなビヒクルが望ましい。

従来から石炭を良く溶解する解重合溶剤 (水素非供与性溶剤) としてはコールタールやその一成分であるアントラセン油がよく知られており、石炭の反応性溶剤 (水素供与性溶剤) としては縮合多環芳香族で部分的に水素化されたもの、つまりヒドロ芳香族化合物、例えば 1, 2, 3, 4 テトラヒドロナフタリン (テトラリン) がよく知られている。テトラリンは水素供与性の点では優れているが、石炭の溶解性は小さい。またキノリンは石炭や瀝青物に対して良溶剤であることがよく知られており、これらの物質に対する溶解能は大きく、しばしば石炭直接液化における転化率の算出に、処理物のキノリン抽出量が用いられている。今のところキノリン以上の溶解力を持つものはないようであるが、水素供与能はない。

一方、例えばジフェニルアミンのようにベンゼン核の隣にイミノ基 (=NH) を有する化合物は Se と同様に水素移行を促進する触媒となることが知られており¹⁾、窒素を含む複素環が水素化されたヒドロ芳香族複素環化合物は、コールタールやその一成分であるアントラセン油のような石炭の解重合溶剤に対し活性剤となり、その添加により溶解力を増すことが知られている²⁾。キノリンの含窒素複素環を水素化した 1, 2, 3, 4 テトラヒドロキノリン (THQ) はキノリン同様、良溶剤であり^{3, 4)}、イミノ基を有するので水素移行の触媒ともなり、ヒドロ芳香核環であるので水素供与性溶剤、すなわち石炭に対する反応性溶剤ともなり得るわけである。

THQ とテトラリンは分子形において類似しているが、水素化された部分の水素の離脱のし易さは、その位置によってそれぞれかなり違うことが考えられる。Fig. 1 に示したように、水素の結合解離エネルギー (bond dis-

1. 2. 3. 4. Tetrahydroquinoline

1. 2. 3. 4. Tetrahydronaphthalene

Bond Dissociation Energy

N-H 356 kJ/mol

HC-H 444 kJ/mol

Fig. 1. Molecular structures of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (THQ) and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (tetralin)

sociation energy)^{b)}は、HC-Hでは444 kJ/molであるのに対し、N-Hでは356 kJ/molであり、HCについてHより、NについてHの方が解離し易いと考えられる。また一般に α 位(位置1,4)と β 位(位置2,3)を比べると、 α 位の方が β 位よりも活性であることから、位置1,4についてHは、位置2,3についてHよりも離脱し易いものと思われる。

したがってTHQでは、まず位置1のNについてHが離脱した後、位置4のHが離脱し、続いて位置2のH、そして最後に位置3のHが離脱するものと推定される。次にテトラリンの場合であるが、離脱すべきHは、すべてHCについているHであることから、THQからHが離脱する場合よりも困難であり、テトラリンの位置1,2,3,4についてHの離脱の容易さは、THQの位置3についてHと同程度だと思われる。しかしながら前述したように α 位と β 位では活性の面において差があることから、テトラリンの場合は、まず位置1,4についてHが離脱し、次に位置2,3についてHが離脱するものと思われる。したがってTHQはテトラリンより水素供与体として活性

であり、強力であると考えられる。

いまTHQを水素供与性溶剤として石炭の液化および重質瀝青物の軽質化を考えると、Fig.2のようなプロセスが考えられる^{6~9)}。このうちプロセス(3)および(4)はソルボリシス(solvolysis)液化法^{10~18)}との組合せが考えられる。黄県炭(中国亜瀝青炭daf C%73)、ヤルーン炭(豪州褐炭daf C%66)、太平洋炭(本邦亜瀝青炭daf C%74)を用い、これらのプロセスにより得た転化率と熱処理温度(HTT)との関係の一例をFig.3, Fig.4, Fig.5に示す。保持時間はいずれも30分である。いずれもHTT 400℃以上で、キノリン可溶のプリアスファルテン(preasphaltene)への転化率は100%、ベンゼン可溶のアスファルテン(asphaltene)への転化率は90%に近づくことがわかる。Table 2に示すソルボリシス液化法により得たヤルーン炭ソルボリシスピッチ(SP)をプロセス(4)により軽質化した結果をFig.6に示す。HTT 380℃以上でアスファルテンへの転化率は90%以上であり、ガス生成も少ないことがわかる¹⁹⁾。

また、Lewis塩基は他の分子と、

(1) 他分子について水素原子の受容体として働き、水素結合を作る。

(2) それ自体が電子対の供与体として働き、共有結合を作る。

PROCESS (1)

PROCESS (2)

PROCESS (3)

PROCESS (4)

Fig. 2. THQ process scheme

KOHKEN COAL
PROCESS (1)

Fig. 3. Relation between HTT and conversion of Kohken coal by process (1)

YALLOURN COAL
PROCESS (2)

Fig. 4. Relation between HTT and conversion of Yallourn coal by process (2)

といった能力を有していることが知られている。最近、その機構は未だ不明の点があるが、石炭直接液化に対し最も効果的な溶剤はLewis塩基の塩基性含窒素複素環化合物であることが認識されるようになった。

TAIHEIYO COAL
PROCESS (3)

Fig. 5. Relation between HTT and conversion of Taiheiyō coal by process (3)

Table 2 SOLVOLYSIS PITCH

MAKING CONDITION

YALLOURN COAL/KHAFJI VR=1/2(wt ratio)
HEAT-TREATMENT TEMPERATURE 420°C
RESIDENCE TIME 30 min.

YIELDS (wt%)

SP 71.4
CRACKED OIL 18.4
CRACKED GAS 10.2

CHARACTERISTICS (wt%)

ASH 0.6
BI 44.7
QI 39.8

石炭の直接液化溶剤として含窒素複素環化合物が優れていることとして、

(1) 必要な塩基性含窒素複素環化合物は石炭液化過程で生産され、循環溶剤中で濃縮される。

(2) 液化温度が温和であれば、塩基性含窒素化合物を用いたとき、ほとんどガス生成物を生じない。

(3) ある条件で石炭を塩基性含窒素化合物を含む溶剤中に浸漬すれば、転化率を根本的に増大する。

(4) 塩基性含窒素複素環化合物を含有する溶剤中で石炭を乾燥することにより、乾燥による石炭の転化率の低下を防ぐことができる。

(5) 高濃度の塩基性含窒素複素環化合物を含有する溶

Fig. 6. Relation between HTT and conversion of Yallourn solvolysis pitch by process (4)

剤を用いたとき、高転化率で液化生成物を得るには、10～30分の反応時間、400～430℃の反応温度が適当である。

などのことが明らかになりつつある²⁰⁾。

溶剤の効果は普通、

(1) 溶解能力(solvency)

(2) 水素供与能力(hydrogen donating capacity)

(3) 水素往復輸送能力(hydrogen shuttling capacity)

などによって測られるが、塩基性含窒素複素環化合物の中で、THQが最も効力の大きいものであることは、前述のことからも明らかである。したがってTHQは石炭の直接液化および重質瀝青物の軽質化に対し非常に有力かつ重要な水素供与性溶剤であることがわかる。

3. 石炭の低温低圧短時間処理液化

石炭の直接液化の研究に関して、テトラリンを水素供与体とするビヒ

クルを用いれば、石炭の転化は非常に早く、プリアスファルテン(preasphaltene)になるのはたった数分で終ることが明らかにされた²¹⁾。そこで第1段階では水素供与性ビヒクルを用いて短時間処理をやらせ、第2段階で触媒と水素ガスを用いて水素添加して液化しようというFig. 7に示す短時間2段階プロセス(Short Contact Time Two-Stage Process)が考えられ、全体として水素消費が有利になるとして注目される様になってきた²²⁾。しかしこの方法ではプリアスファルテンの粘度が高く、固液分離の点で、従来の困難さは解決されていない。

水素供与性溶剤としてTHQがテトラリンよりはるかに優れていることは既に第2節に述べた。Table 3に示す60～100 meshの石炭を用い、微粉炭と水素供与性ビヒクルを重量比1対2(それぞれ1.5 gと3.0 g)で、内径9.6 mm、長さ200 mm、肉厚0.9 mmのステンレス製反応管(tubing-bomb)に充填し、両端を銅製のパッキングを伸介とし、ステンレス製のボルトで密閉後、振とう式サンドバス(水平方向に毎分130回、行程50 mm)内で自生圧下、400℃で一定時間反応させた。このとき、tubing-bomb内の昇温に90秒、また反応停止のため碎水中内での急冷にも同程度の時間を要した。反応後、内容物にキノリンまたはベンゼンを30 ml加え、沸点で30

Fig. 7. Short contact time two stage process scheme

Table 3 Analysis of coal used

Coal	Ultimate Analysis*		Proximate Analysis**			
	C	H	M	A	VM	FC
	(wt% daf)		(wt%)	(wt% dry basis)		
Yallourn	61.5	4.6	12.2	0.9	45.1	54.0
Tanpoku	68.1	5.5	14.3	22.9	48.6	28.0
Taiheiyo	74.8	6.0	6.6	8.4	49.3	42.3
Wandoan	80.2	6.6	9.3	8.0	49.5	42.5
Miike	85.2	6.5	1.2	7.8	43.2	49.0
Hon-gay	93.0	3.3	1.7	3.4	6.2	90.4

*; by JIS M 8813

**; by JIS M 8812, 60–100 mesh

分間還流した後、遠心分離により固液分離をくり返した。そして残渣中の灰分測定により、石炭の可溶分への転化率 (conversion) を次式により求めた。

$$\text{CONVERSION} \quad (\text{wt\% of daf coal}) = \frac{A-a}{A(100-a)} \times 10^4$$

a ; ash in dry feed coal (wt%)

A ; ash in residue (wt%)

太平洋炭 (本邦亜瀝青炭 daf C % 74.8) に対して、THQ とテトラリンをビヒクルとして用い、400℃における保持時間と転化率との関係を Fig. 8 に示す。プリアスファルテンへの転化はTHQ、テトラリンのどちらを用いても数分で終了するが、THQの方がわずかに早いことがわかる。しかしアスファルテンへの転化はTHQを用いた方がはるかに早く、転化率80%以上に達するのにテトラリンを用いた場合は約50分を要するが、THQを用いるときは10分以内で達することがわかる。またTHQを用いたとき発生するガスはすべて石炭質部分から由来するものとして反応前後の重量差から求めたものであるが、ガス生成は15分以内では5%以下であり、50分の反応でも10%程度である。

ビヒクルとしてTHQを用い、石炭化度の異なる石炭についてアスファルテンへの転化率を保持時間に対して比較したものを Fig. 9 に示す。ヤルーン炭 (豪州褐炭)、天北炭 (本邦褐炭)、太平洋炭 (本邦亜瀝青炭)、ワンドアン炭 (豪州亜瀝青炭) と石炭化度が進むと反応速度は遅くなっている様であるが、保持時間に対する転化率の曲線はあまり大差がない。三池炭 (本邦瀝青炭) は明らかに反応速度が遅く、曲線の位置もはるかに低い。従来から褐炭や亜瀝青炭の液化は瀝青炭の液化より困難であるとされ、初期の液化過程においては反応が遅く、より多くの水素を消費するとされてきた²⁸⁾。ところがTHQをビヒ

Fig. 8. Conversion of Taiheiyō coal by tetralin and THQ at 400 °C, autogenous

Fig. 9. Variation of coal conversion to BS by THQ at 400 °C, autogenous

クルとした場合は、Fig. 9 から明らかなように亜瀝青炭以下の石炭化度の低い石炭の方がアスファルテンへの転化が早く、いずれも10分以内に80%以上の転化率に達している。これに対し、瀝青炭である三池炭は80%の転化率を得るためには30分以上の保持時間を必要とする。

ビヒクルとしてテトラリンとTHQを用いた、400℃、10分におけるアスファルテンへの転化率と石炭化度との関係を Fig. 10 に示す。テトラリンでは、石炭化度が下がるに従い転化率が徐々に上昇しているが、THQでは、無煙炭から瀝青炭、亜瀝青炭と石炭化度が下がるにつれて転化率は急激に上昇し、石炭化度 daf C % 80 以下では、いずれの炭種でも80%以上の転化率を与え一定となる。一般に低石炭化度炭では、石炭の芳香族縮合環基本単位間の架橋は、エーテル結合が主力であり、石炭化

Fig. 10. Relation between coal rank and conversion to BS by THQ or tetralin at 400 °C 10 min, autogenous

度が進むにつれてエーテル結合は減少していき、メチレン結合が多くを占めるようになる²⁴⁾。そして石炭化度 daf C % 80 付近で三次元的結合が強固になり、それ以上の石炭化度では二次元的結合に移行し、石炭化度 daf C % 90 以上で再び三次元的結合が強固になるとされている²⁵⁾。また熱分解によるこれらの結合鎖の切断は、エーテル結合に対しては容易であるが、メチレン結合にはより厳しい条件が必要とされている²⁶⁾。したがって、石炭化度によるエーテル結合とメチレン結合の割合の変化、架橋様式の違いなどによって、石炭の熱分解性は炭種によって異なり、アスファルテンへの転化率にも影響が出てくることが予想される。Fig.10 の結果は、テトラリンをビヒクルとしたときは容易にエーテル結合は切断できるが、メチレン結合の切断には効果がない。しかし、THQ をビヒクルとすれば、エーテル結合はもちろん容易に切断でき、さらにメチレン結合もある程度は切断可能だということを示唆しているように思われる²⁷⁾。

石炭直接液化の実際面においては、二銘柄以上の石炭を配合した配合炭が使用される可能性は非常に大きい。一方、すでにビヒクルとしてTHQを用いれば、400℃、自生圧下、10分間の低温低圧短時間液化処理で、daf C % 80 以下の石炭では、いずれの石炭でもアスファルテンへの転化率 80 % 以上が得られることをFig.10 に示した。

したがってdaf C % 80 以下の任意の炭種についての配合炭を液化する場合、THQを使用すれば、その配合の割合に無関係に80 % 以上の安定した転化率が得られることが推測できる。ワンドアン炭(豪州亜瀝青炭 daf C % 80.2)と天北炭(本邦褐炭 daf C % 68.1)および太平洋炭(本邦亜瀝青炭 daf C % 74.8)とヤルーン炭(豪州褐炭 daf C % 61.5)をそれぞれ組み合わせる変化したときの結果をFig.11 およびFig.12 に示す。これより、任意

Fig. 11. Conversion to BS of Wandoan coal and Tenpoku coal mixture by THQ at 400 °C autogenous for 10 minutes

Fig. 12. Conversion to BS of Taiheiyō coal and Yallourn coal mixture by THQ at 400 °C autogenous for 10 minutes

の配合状態において、それぞれほぼ一定の80 % 以上の転化率が得られることがわかる。

またアスファルテンへの転化率の低い三池炭(本邦瀝青炭 daf C % 85.3)と転化率の高い太平洋炭(本邦瀝青炭 daf C % 74.8)を種々の割合で配合し、THQをビヒクルとして用いて400℃、10分間反応を行った結果をFig.13 に示す。三池炭100 %では43.9 %が、太平洋炭100 %では84.5 %がアスファルテンに転化しており、三池炭-太平洋炭の配合された領域では、転化率はこれらの間の値を与え、配合の割合とアスファルテンへの転化率との間には、加成性が成立していることがわかる。

反応時間の影響をみるために、ワンドアン炭と太平洋炭を等量ずつ配合して液化処理を行った結果をFig.14 に示す、10分間の反応でも80 % の転化率を示し、この時点でかなりアスファルテンへの転化が進行しているため、時間を延ばしても転化率についての急激な変化は現われず、徐々に転化率100 % に近づきつつあり、石炭を配合せずに単味で反応を行った場合と類似した曲線が得られる。

Fig. 13. Conversion to BS of Miike coal and Taiheiyō coal mixture by THQ at 400 °C autogenous for 10 minutes

Fig. 14. Conversion to BS of Wandoan 50% + Taiheiyō 50% mixture by THQ at 400 °C autogenous

Fig. 15. Conversion to BS of Miike coal and Taiheiyō coal mixture by THQ at 400 °C autogenous

Fig.15 に太平洋炭単味, 太平洋炭—三池炭 1 対 1, 三池炭単味の場合の, 400℃における保持時間とアスファルテンへの転化率との関係を示す。これから明らかな様に daf C % 80 以上の瀝青炭を daf C % 80 以下の石炭に配合して, 一定量例えばアスファルテンへの転化率 80 %を得るためには, 瀝青炭の配合量の増加に応じて保持時間を長くする必要があることを Fig.16 に例示する²⁸⁾。

以上の結果から, THQをビヒクルとして用いれば, 無煙炭を除く総ての石炭を如何なる配合を行っても 400 ~ 430℃, 自生圧の低温低圧で, 短時間にアスファルテンへの転化率を 80%以上にすることが出来ることがわかる。但し高石炭化度の瀝青炭を配合するときは, 瀝青炭の配合割合が大なるほど保持時間を長くする必要がある。

キノリン(Q)は石炭や瀝青物を良く溶かす特殊溶剤 (specific solvent)として知られており, しかも石炭液化条件 (400~430℃)で無触媒で簡単に水素添加され得ることが知られている²⁰⁾。またアントラセン油 (AO)は

Fig. 16. 80% conversion to BS of Miike coal and Taiheiyō coal mixture with residence time by THQ at 400 °C autogenous

石炭の優れた解重合溶剤 (degrading solvent)であることが知られている。これらの水素非供与性溶剤に反応性溶剤 (reactive solvent)すなわち水素供与性溶剤である THQを配合した二成分系ビヒクルを用いたとき, 400℃, 自生圧, 10分間処理での太平洋炭 (本邦亜瀝青炭 daf C % 74.8)のアスファルテンへの転化率を Fig.17および Fig. 18 に示す。アントラセン油はキノリンより転化率は大いだが, 両者ともビヒクル中に占める THQの割合が増加すると, 転化率は増大し, THQが約 50 %以上含まれていれば, 転化率は 80%以上に達することがわかる²⁹⁾。

水素供与性溶剤として知られている, テトラリン(T), 水素化アントラセン油 (HAO) (アントラセン油を水素圧 150 kg/cm², 380℃で 180分間水添を行ったもの)および THQを相互に組合わせた二成分系ビヒクルを用い, 400℃, 自生圧, 10分間処理で, 太平洋炭のアスファルテンへの転化率を Fig. 19, Fig.20 および Fig.21 に示す。T-

Fig. 17. Conversion of Taiheiyō coal to benzene soluble matter by interaction with Q+THQ mixture at 400 °C, 10 min.

Fig. 18. Conversion of Taiheiyo coal to benzene soluble matter by interaction with AO+THQ mixture at 400 °C, 10 min.

Fig. 21. Conversion of Taiheiyo coal to benzene soluble matter by interaction with HAO+THQ mixture at 400 °C, 10 min.

Fig. 19. Conversion of Taiheiyo coal to benzene soluble matter by interaction with T+THQ mixture at 400 °C, 10 min.

Fig. 20. Conversion of Taiheiyo coal to benzene soluble matter by interaction with T+HAO mixture at 400 °C, 10 min.

THQ, T-HAOの二成分系ビヒクルで処理した場合、ビヒクル中に占めるTHQおよびHAOの割合が増加するに従い、転化率はT単独の場合よりも減少していき、前者ではTHQ 50%, 後者ではHAO 25%で極少を示し、それ以後、転化率は回復し、THQ 100%で84.5%, HAO 100%で70%を示す。HAO-THQの二成分ビヒクルで

は、THQの割合が増加しても転化率はほとんど一定で、THQ 60%以上で転化率は上昇してTHQ 100%の値に達する。水素供与性溶剤の水素供与能の大きさは、THQ > HAO > Tの順である。このように水素供与能に差のある水素供与性溶剤同志の二成分ビヒクルを用いて石炭処理を行うと、転化率にかえって負の効果を及ぼすのは、水素供与能の強い方のビヒクルは一方的に水素を供与し、弱い方のビヒクルにおいては、もちろん水素を供与するものの、かえって水素受容体として石炭よりも容易に水添されてしまい、石炭に対して水素が供与されるのを妨げ、その結果、石炭のアスファルテンへの転化率を低下させるためと考えられる²⁹⁾。

石油減圧残油中で石炭を熱分解する「本田・山田プロセス」¹⁰⁾から出発した石炭のソルボリシス液化法^{10~18)}はわが国独自の技術であり、石炭の存在下で石油減圧残油を低温熱分解し、分解軽油を得るとともに石炭熱分解生成物を石油熱分解残油と反応させて石炭の液化を行うという意味がある。この際、石油減圧残油は石炭の反応性溶剤(reactive solvent)として用いられ、石炭に対して水素供与性ビヒクルとして働いているわけである。したがってソルボリシス液化法はビヒクルとして石油減圧残油を用い、常圧または自生圧という低圧の下に、約400 °Cという低温で石炭と反応させ、石油減圧残油の低温熱分解処理と石炭の化学的分解抽出液化処理とを同時に行わせる「石炭石油複合処理技術」(Coal-Petroleum Hybrid Treatment Process)といえる。しかし従来の石炭のソルボリシス液化法では、アスファルテンへの転化率が未だ小さく、固液分離が困難であるので、さらに改良を加えることが必要である。

そこで、石油系ピッチとして、カフジ(Khafji)減圧残油(VR)を420 °Cで60分間処理して得たKhafji VR・Pitchを用い、これとTHQまたはテトラリン(T)との

Fig. 22. Conversion of Taiheiyo coal to benzene soluble matter by interaction with VR-Pitch+THQ and VR-Pitch+T mixture at 400°C, 10 min.

二成分ビヒクルで太平洋炭を400°C、自生圧、10分間処理したときのアスファルテンへの転化率をFig.22に示す。VR・Pitch-THQの二成分系ビヒクルでは、VR・Pitchが10~40%含まれていれば、転化率はTHQ単独ビヒクルの場合よりも高く、30%含有では、ほぼ100%に達している。またVR・Pitch-Tの二成分系ビヒクルに関しても、あまり明瞭ではないが同様の傾向を示すようである。この理由は明らかでないが、VR・PitchとTHQまたはTとの間で、あるいは熱分解によって生成した石炭のフリーラジカルとの三者間で、何らかの相乗効果が作用し、石炭への水素供与能を増しているものと思われる^{19,29)}。

一般に石炭を直接液化するためには液化生成油の一部を循環ビヒクルとして用いるが、これに水素供与性ビヒクルを供給しないかぎり、くり返し循環によりビヒクルの重合が進み、次第に石炭を溶解する能力が低下してくる²⁾。したがって前述のことを勘案すれば、石炭液化油の重質部を循環ビヒクルとし、これに石油減圧残油を水素供与性調整ビヒクルとして加え、さらにTHQを強力水素供与性ビヒクルかつ水素移行液体触媒として循環し、400~430°C、自生圧下に石炭と反応させれば、反応時間5~10分以内で、アスファルテンへの転化率を90%以上とし、固液分離を容易にすることが出来る低温低圧短時間処理適性化プロセス(SCT-SQ) Short Contact Time Solvolysis and Qualifying Processを開発することが出来る¹⁹⁾。

4. 高性能グレードのピッチ系炭素繊維

現在、炭素繊維の原料はポリアクリロニトリル(PAN)繊維およびピッチに限られてきており、

PAN系炭素繊維は高性能グレード(HP)、ピッチ系炭素繊維は汎用グレード(GP)であるとされている。しかし、ピッチ系炭素繊維の研究が進められるとともに、等方性ピッチからの炭素繊維は低モジュラス(LM)であるが、異方性ピッチ(メソフェーズピッチ)からの炭素繊維はHPとなし得ることが明らかにされてきた^{30,31)}。

メソフェーズピッチを原料として紡糸すると、巨大なメソ相の葉片状ドメインが繊維軸方向に配列し、たしかに高強度の炭素繊維が得られる可能性がある。しかしメソフェーズピッチの粘度は等方性ピッチの粘度よりはるかに大きく、前者の紡糸は後者の紡糸に比べてはるかに困難である。その上、メソフェーズピッチが有する巨大な葉片状ドメインは紡糸をしたとき、炭素繊維の横断面を見れば明らかであるが、内部でラジアル構造の配向をとり易い。これはメソフェーズピッチから製造した炭素繊維が繊維軸にそって縦割れを生じ易い原因となる^{32,33)}。

ピッチ系炭素繊維におけるこの縦割れを避けるためには、紡糸したピッチ繊維の横断面がFig.23に示すように、繊維表層部のドメイン配列が円周方向、すなわち繊維表面と平行な方向で、中心部がラジアル構造であるか、中心部が乱雑構造であるか、中心部までオニオン構造であるかが望ましい。ピッチ繊維の横断面構造は、ピッチの前処理、紡糸ピッチの組成や紡糸性、紡糸条件などによって制御することが出来る。

紡糸ピッチに必要な秩序化、良好な繊維、良好な熱安定性などは、原料ピッチを水素化したり、解重合したり、不要な成分を分離したり、制御した重合を行わせたりするような前処理あるいは改質などによって達成することが出来る。この改質されたピッチは擬メソフェーズピッチ(pseudomesophase pitch)で、原料ピッチを水素供与性溶剤であるTHQと処理した後、熱処理して得たプリメソフェーズピッチ(premesophase pitch)^{34,37)}や、原料メソフェーズピッチをBenkeser還元(Li+エチレンジアミン)した後、熱処理して得たドーマントメソフェーズ(dormant mesophase pitch)^{35,36)}などがこれに属する。この擬メソフェーズピッチの化学組成やその配向は、メソフェーズピッチのそれらと殆ど同じであるが、擬メソフェーズピッチの光学的組織は等方性であ

Fig. 23. Transverse section textures of pitch-based carbon fibers

Fig. 24. Fundamental procedures for pitch-based carbon fibers

る。ただしドーマントメソフェーズピッチの光学的組織は「ずれ応力」を加えることにより等方性から異方性に変化することが知られている。

プリメソフェーズピッチやドーマントメソフェーズピッチは良好な紡糸性と熱安定性を有し、Fig. 24に示すようにプリメソフェーズピッチおよびドーマントメソフェーズピッチからの紡糸ピッチ繊維およびこれを不融化したピッチ繊維はそれぞれ等方性および異方性組織を有している。そして炭素化あるいは黒鉛化したプリメソフェーズピッチ系炭素繊維およびドーマントメソフェーズピッチ系炭素繊維はメソフェーズピッチ系炭素繊維と同じ様に繊維軸に沿って異方性の繊維組織を有している。

THQを使用すると重質瀝青物を軽質化することが出来ることは、既に第2節で述べたが、原料ピッチ例えばコールタールピッチを紡糸用ピッチに改質するためには、原料ピッチに含まれるメタフェーズ(フリーカーボン)などの異物を除去することが必要である。原料ピッチをTHQ処理すると、軟化点、粘度が低下し、溶剤に対する溶解性も大となるので、メタフェーズなどの異物の除去は非常に容易となる。この

THQを除去した等方性のイソフェーズピッチ(isophase pitch)は、原料ピッチの炭素の縮合環構造を保持したまま、核が部分的に水添された化学構造を有し、炭素基本骨核を崩さず、分子の平面性を適度に歪めていると考えられる。構造単位体の平均分子量は200~400で、縮合環数2~6の多環芳香族縮合体から主として構成される。このイソフェーズピッチは軟化点が低く、粘度も低いいため、これを紡糸用ピッチになおすためには、軽質分を除去するとともに、分子平面性の歪を適度に残したまま熱処理により重縮合を進めてやる必要がある。このようにして得られたピッチが、等方性のプリメソフェーズピッチであるが、これはキノリン可溶性成分の数平均分子量が850~1500で、縮合環数4~6の構造単位が2~10個程度、側鎖でつながっており、各構造単位の芳香核は部分水添されており、分子の平面構造は歪んだものとなっていると考えられる。これらのピッチの化学構造を模型的にFig. 25に示す。

プリメソフェーズピッチ組成物は、前述のように高い芳香族性を保ちながら核が部分水添された構造を有するため、分子の平面性が適度に歪められている。このことが分子のモビリティ増加につながり、紡糸において優れた流動性を与えることになる。またこの構造は巨大な葉片状ドメインの生成を防止するとともに、一方で紡糸後のピッチ繊維中に潜在的配向性を付与することになる。

さらに炭素化処理において脱水素による平面性の回復とともに優れた配向性、結晶性を発現することが出来る。

Fig. 25. Model structures for coal-tar pitch, isophase pitch and premesophase pitch

Table 4 Characteristics of Carbon Fibers

		Strength kg/mm ²	Modulus 10 ³ kg/mm ²	Elongation %
Isotropic pitch-based carbon fiber	LM	100	4	2.2
	HM	200	50	0.4
Premesophase pitch-based carbon fiber	LM	300	20	1.8
	HM	350	60	0.7
Dormant mesophase pitch-based carbon fiber	LM	250	20	
	HM	200	40	
Mesophase pitch-based carbon fiber	LM	200	30	
	HM	240	70	
PAN-based carbon fiber	LM	350	20	1.5
	HM	250	40	0.6

LM : low modulus
HM : high modulus

Fig. 26. Mechanical properties of premesophase pitch-based carbon fiber

したがってプリメソフェーズピッチ系炭素繊維はTable 4に示すようにPAN系炭素繊維と同等もしくはそれ以上の引張り強度、弾性率、延伸率をもつことが出来る。また、熱処理温度による引張り強度、弾性率の変化をFig. 26に示す。熱処理温度の上昇とともに強度および弾性率がともに増加するのは、ピッチ系炭素繊維の特徴ともいえる。

5. おわりに

THQは石炭および重質瀝青物に対する浸漬、膨潤、溶解の能力が大きく、非常に優れた溶剤であり、水素供与性が高く、水素移行の格好の液体触媒である。

石炭およびコールタールピッチをTHQとともに自生

圧下、400～430℃近辺で熱処理すると、短時間でベンゼン可溶分90%以上の生成物を得ることが出来る。石炭では含有する鉱物質と未反応生成物を、コールタールピッチではメタフェーズ(フリーカーボン)などの異物を除去する。またTHQは回収し、必要に応じて精製して循環溶剤として使用することが出来る。

石炭の場合には固体不純物およびTHQを除去したベンゼン可溶の第1段階処理生成物は第2段階処理により軽質化ならびにアップグレーディングを図り、液体燃料に転換することが出来る。一方、コ

ールタールピッチの場合には固体不純物およびTHQを除去したベンゼン可溶の第1段階処理生成物は第2段階処理により不要の成分を除去するとともに制御した重縮合を行わせてプリメソフェーズピッチとなし、ピッチ系炭素繊維の紡糸用ピッチとなすことが出来る。したがって石炭直接液化と高性能ピッチ系炭素繊維の紡糸用ピッチ製造とは、同一の考え方によって、それぞれの原料の第1段階処理を行い、次に必要に応じた第2段階処理により目的を達成し得ると考えられる。

文 献

- 1) A. P. Oele, H. I. Waterman, M. L. Goedkoop and D. W. van Krevelen, *Fuel* **30**, 169 (1951)
- 2) W. S. Wise, "Solvent Treatment of Coal", Mills and Boon Limited, London, p25 (1971)
- 3) V. R. Brückner and G. Kölling, *Brennstoff-Chemie* **46**, 41 (1965)
- 4) V. D. Hausigk, G. Kölling and F. Ziegler, *Brennstoff-Chemie* **50**, 14 (1969)
- 5) 日本化学会編, "化学便覧" 基礎編, 丸善, p.977 (1975)
- 6) 特開昭 56-161491
- 7) 特開昭 57-31985
- 8) 特開昭 57-21486
- 9) 特開昭 57-21487
- 10) 本田英昌, 山田泰弘, 石油学会誌 **17**, 853 (1974)
- 11) 山田泰弘, 本田英昌, 大井章一, 筒井 博, 燃協誌 **53**, 1052 (1974)
- 12) 長船和光, 有田静児, 山田泰弘, 垣山仁夫, 本田英昌, 田川憲大, 安部誠司, 燃協誌 **55**, 173 (1976)
- 13) 長船和光, 有田静児, 山田泰弘, 垣山仁夫, 本

- 英昌, 田川憲大, 燃協誌 **57**, 132 (1978)
- 14) 長船和光, 坂木 剛, 有田静児, 垣山仁夫, 本田英昌, 燃協誌 **57**, 721 (1978)
- 15) 坂木 剛, 長船和光, 有田静児, 垣山仁夫, 本田英昌, 燃協誌 **58**, 343 (1979)
- 16) 長船和光, 有田静児, 垣山仁夫, 本田英昌, 燃協誌 **59**, 396 (1980)
- 17) 坂木 剛, 安達芳雄, 柴田昌男, 有田静児, 垣山仁夫, 本田英昌, 燃協誌 **60**, 994 (1981)
- 18) 坂木 剛, 有田静児, 垣山仁夫, 本田英昌, 燃協誌 **61**, 34 (1982)
- 19) 本田英昌, 燃協誌 **60**, 751 (1981)
- 20) D. Spencer, EPRI Journal, May, p31 (1982)
- 21) R. C. Neavel, *Fuel* **55**, 237 (1976)
- 22) D. D. Whitehurst, T. O. Michell and M. Farcasiu, "Coal Liquefaction, The Chemistry and Technology of Thermall Processes", Academic Press, p 356, p 365 (1980)
- 23) A. M. Squires, *Applied Energy* **4**, 161 (1978)
- 24) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰, "石炭と重質油, その化学と応用", 講談社サイエンティフィック, p. 63 (1979)
- 25) 馬場有政, 照井秋生, 本田英昌, 吉田雄次, 太刀川正一郎, 鈴木正臣, 川村紹雄, "石炭化学工業", 産業図書, p.70 (1960)
- 26) 大谷杉郎, 真田雄三, "炭素化工業の基礎", オーム社, p.219 (1980)
- 27) 河井隆伸, 川島徳道, 目黒謙次郎, 本田英昌, 山田泰弘, 燃協誌 **61**, 390 (1982)
- 28) 河井隆伸, 池島昭一, 江角邦男, 目黒謙次郎, 本田英昌, 第 19 回石炭科学会議発表論文 No.25, 創立 60 周年記念講演・研究発表前刷集, 燃料協会, p.177 (1982)
- 29) 河井隆伸, 横内 敦, 江角邦男, 目黒謙次郎, 本田英昌, 山田泰弘, 燃協誌 **61**, 746 (1982)
- 30) S. Otani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **63**, 249 (1981)
- 31) 奥田謙介, 化学と工業 **35**, 489 (1982)
- 32) L. S. Singer, "Ultra-High Modulus Polymer", Ed. by A. Ciferrie and I.M. Ward, App. Science Pub., p251 (1979)
- 33) L. S. Singer, *Fuel* **60**, 839 (1981)
- 34) 山田泰弘, 松本孖郎, 福田憲二, 本田英昌, 炭素 **1981** [No.107] 144
- 35) 大谷杉郎, 菊地彰隆, 太田悦郎, 日本化学会第 43 回年会講演予稿集, 2N32, p.1227 (1981)
- 36) 特開昭 57-100186
- 37) 特開昭 58-18421

「炭素繊維の新しい展開」セミナーテキスト

昭和 58 年 2 月 28 日, 3 月 1 日の両日に開催された標記セミナーのテキストを希望者にお分け致します。

内 容

1. PAN系高伸度高強度炭素繊維 東レ㈱ 森 田 健 一
2. メソフェースピッチ系炭素繊維 九州工業技術試験所 山 田 泰 弘
3. 気相成長炭素繊維 信州大学工学部 遠 藤 守 信
4. 繊維状活性炭について 東邦ベスロン㈱三島工場 平 井 実
5. CFRPの航空機への応用 川崎重工業㈱ 政枝英雄, 小塩国次
6. CF/炭素複合材料 繊維高分子材料研究所 福 多 健 二
7. 炭素繊維補強セメント複合材 (CFRC) の
開発・実用化現況について 鹿島建設㈱技術研究所 秋 浜 繁 幸
8. (パネルディスカッション)
炭素繊維工業の現状と今後の展望 アンケート集計結果

1 部 4,000 円 (送料込み) 代金を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島 1-5-31 第一金森ビル
炭素材料学会事務局 電話 03-815-3988