

石炭化学構造研究の展開

坂輪 光弘*

Evaluation of Coal Chemical Structure

Mitsuhiro SAKAWA

Synopsis : Recent trends and future outlook of researches on chemical structure of coal have been reviewed, especially from a viewpoint of practical use of coal.

There are three major trends of researches : first, to show the average coal chemical structure ; second, to illustrate the coal structure ; and third, to consider coal as three-dimensional structure.

The future outlook of the researches has been discussed as follows : first of all, coal should be considered as organic materials that have molecular weight distribution ; secondly, it should be noted that coal has three-dimensional structure and that weak bridges which are not covalent bonds are important for thermal behavior of coals.

Key words : coal ; coke ; coal structure ; coal chemical structure.

1. 緒言

石炭の化学構造と言うと芳香族環と脂肪族炭化水素が複雑に連なった構造を思い浮かべる人が多いであろう。それが複雑になればなるほど、研究が進み、段々石炭の本来の構造を示すことができたと考える人もいるかもしれない。確かに、平均の芳香族環の数を言ったり、平均分子数を数えたりしていたのが、実際の化学構造の形で示されたのを見ると進歩したと考えるのは当然であろう¹⁻³⁾。

しかし、これらの化学構造が実際のコークス製造や石炭利用技術に役に立つであろうか。役に立たなくては研究する価値はないし、役に立つはずである。しかし、現状ではまだまだ利用価値のある化学構造はできていないと言える。それでは現状のような研究を続けて行けば、良いであろうか。丁寧に石炭を最新の分析機器で解析し、その結果を組み立てて化学構造を作り上げることは必要であるが、石炭利用技術に役に立つ化学構造を考えるには、現状の研究手法だけでなく、異なる観点からの研究が必要であると考えている。

ここでは、最初に石炭化学構造研究の歴史的な発展過程に触れ、次に今後の展開について述べていきたい。特に今後の展開では、企業における石炭研究者の立場から石炭利用技術に役に立つ観点からの研究はどのように有るべきかについて著者の独断を交えて述べてみたい。

2. 石炭分子構造研究の発展

石炭を化学構造の観点から調べ始めた最も中心的研究者はKrevelen¹⁾であろう。彼は、石炭の分類を炭素、水素、酸素の原子比で表す、いわゆるコールバンドを提案した。石炭を元素比で表すことによって、従来、顕微鏡観察による形態学的検討に頼っていた石炭の分類を化学構造の観点から調べることができるようになった。さらに彼は、石炭の平均化学構造を提案した^{2,3)}。これは主に核磁気共鳴吸収装置(NMR)の石炭研究への応用による。

次は、Weiser⁴⁾に代表される石炭化学構造式の提案である。そして、mobileとimmobileの分子群が三次元構造内に存在するとするモデル⁵⁾であろう。現在は、溶剤による石炭の膨潤挙動から非共有結合と共有結合の割合から石炭の加熱挙動を検討する研究^{6,7)}と近年、大いに発達した計算機による分子シミュレーションを使つての三次元構造表示の検討が行われている^{8,9)}。

2・1 Krevelenの石炭化学構造

彼が求めた石炭の構造は平均化学構造である。彼の手法は、元素分析と官能基分析を基にしている。そして比重の測定と石炭を固溶体と仮定することにより、分子容から平均分子量を求めた。また、分子容が構成原子の原子容と芳香族環数の関数であるとして、芳香族環数を計算した。このような方法で、炭素含有量70.5%の石炭中の顕微鏡で観察されたビトリニット組織の芳香族の環数が平均で2.8であ

り、炭素含有量92.2%の石炭中のミクリニット組織が4.3であることを示した。

石炭の顕微鏡観察による組織成分分析は、石炭研究者にとって最も有効な特性把握法の一つである。しかし、組織分析法は特殊な手法であり、他の分野の研究者には最も理解しにくい。このため、石炭の研究が馴染みにくい分野になっていた。Krevelenが石炭を芳香族の環数や芳香族と脂肪族水素の割合で示したことにより石炭が有機高分子の塊であることが定量的に認識されてきた。

2・2 石炭平均化学構造式

上記の結果を化学構造式に表すには、脂肪族炭化水素の側鎖の割合と長さを求める必要がある。核磁気共鳴吸収装置(NMR)の石炭研究への応用がこれらの数値を定量的に提供できるようになった。しかし、初期のNMRは液体状態でしか測定できなかった。このため、石炭を溶剤に溶かした成分やタールの解析であった。

この手法の最初の提案者は、BrownとLadnerである^{2,3)}。彼らは、¹NMRで芳香族炭素と脂肪族炭素に付いている水素、 α 位の炭素に付いた水素を求めて、芳香族炭素指数(全炭素数に対する芳香族炭素数)などを求めた。この方法はBrown-Ladner法と呼ばれ、幾つかの改良法が提案された。例えば、片山ら^{10,11)}はこの手法を改善して、タールの化学構造式を示した(Fig. 1)。

近年、固体試料の測定が可能なNMR(CP/MAS法)が石炭にも応用され、石炭そのものの測定も可能になった。

2・3 石炭化学構造モデル

近年、Weiser⁴⁾、HillとLyon¹²⁾の(Fig. 2)モデル、Shinn¹³⁾のモデル、野村モデル¹⁴⁾あるいはSolomon¹⁵⁾などが提案されている。これらの特徴は、官能基分析を丁寧に行っていることであり、石炭自体で十分分析できない時は、温和な条件で熱分解あるいは酸化をさせて分析している。また水添

などで得られた生成物から逆算する場合もある。

Shinnのモデルを説明すると、まずピトリニットの含有量の高い、高揮発分炭のイリノイNO6炭のような石炭を選び、分子量を10000とする。元素分析の結果から、 $C_{661}H_{561}O_{74}N_{11}S_6$ になる。NMRの測定から、約70%の炭素が芳香族に属し、30%の水素が芳香族環に付いていることがわかる。ガスクロマトグラフィーと質量分析の結果から、芳香族環数は1ないし2環が主で4環以上のは認められなかった。酸素はヘテロ原子が主であり、窒素は比較的反応しにくいこと、温和な液化では液化生成物に多く含まれることから芳香族に取り込まれているとした。

Solomonのモデルで加熱時の変化を示したのがFig. 3である。

野村ら¹⁴⁾のモデルも抽出力の強い二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジン混合溶液を用いて抽出し、イオンクロマトグラムなどで丁寧に分析してモデルを作成している。

2・4 石炭網目構造モデル

石炭の分子は、熱的に動き難い分子(immobile)のネットワークの中に動き易い分子(mobile)が入り込んだとするものである。この考えは、次のような石炭の性状と現象から説明される。

- ①石炭の不溶解成分、②溶剤による膨潤・浸透、③石炭の粘弾性、④石炭と水添あるいは温和な酸化による生成物の類似性、⑤加熱生成チャーのクロスリンク構造

Given¹⁶⁾らは、ソックスレー抽出で数週間、時には250°Cでのベッゼンによる2~3ヶ月の抽出により、オリフィスサイズの気孔に入っている物も取り出せる。この抽出物は石炭中で化学的に結合しているのではなく、物理的にトラップされているmobileな分子であるとした。

¹H-NMRの測定で緩和時間(T_2)に約10 μ sの短いものと、約100 μ sの長い信号を示す成分があり、この長い緩和時間の

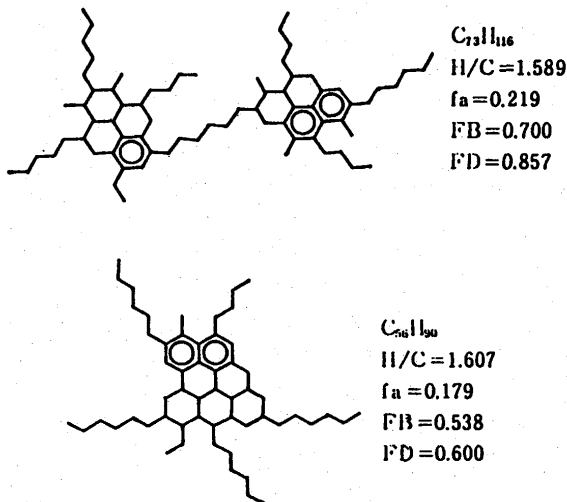


Fig. 1. Proposed molecular model of asphaltens from oil.

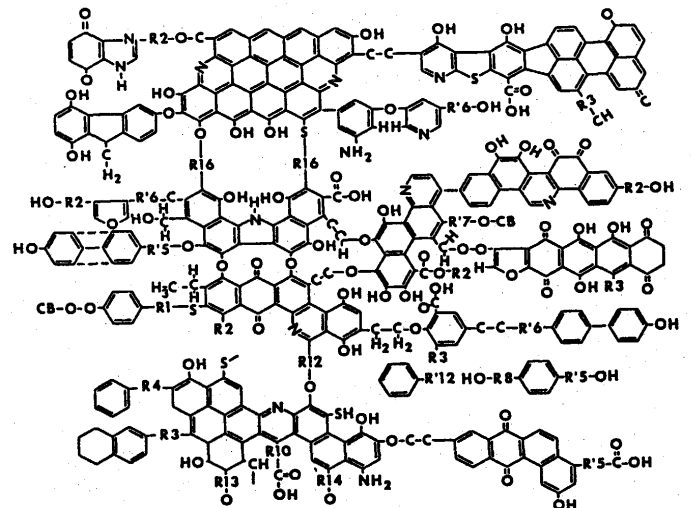


Fig. 2. Representative section of a hypothetical coal molecule.

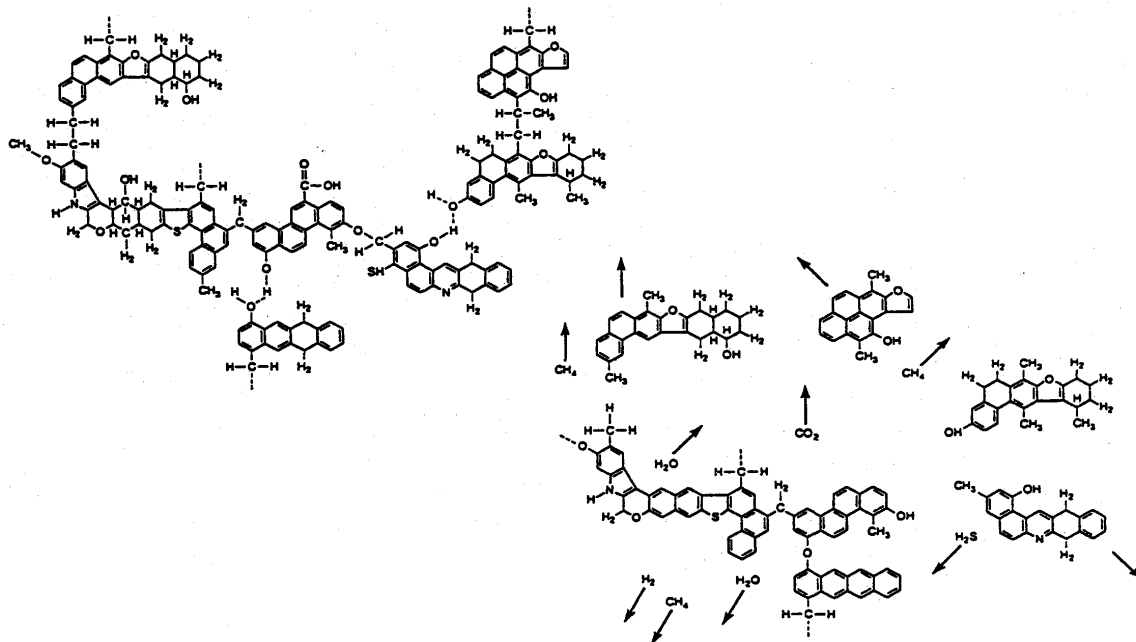


Fig. 3. Hypothetical structure of coal and its use in understanding thermal conversion.

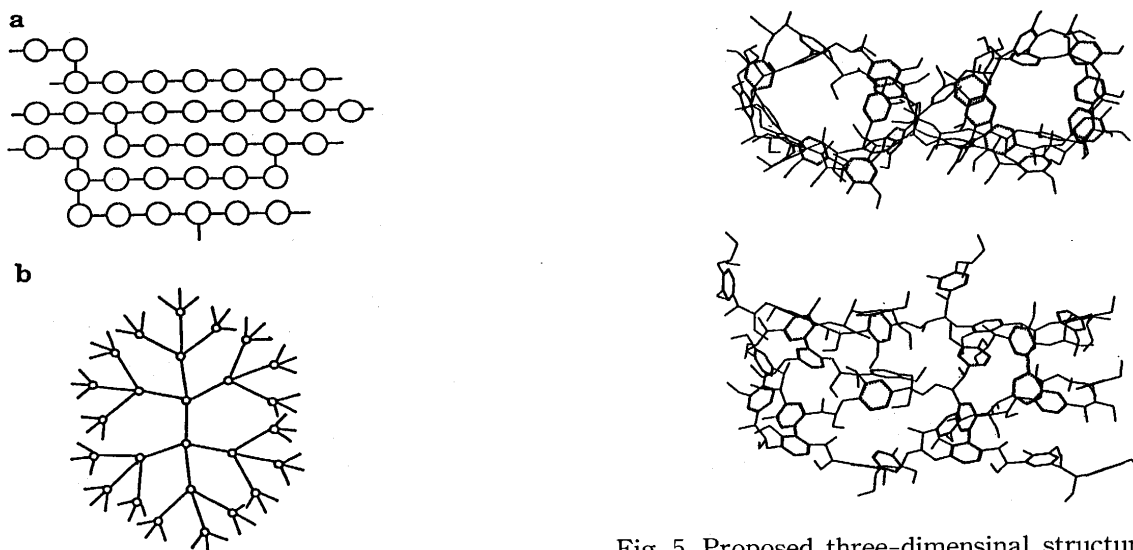


Fig. 4. Configurations of polymers with 2.2 units per molecule(a) and 4 units per molecule(b).

Fig. 5. Proposed three-dimensional structure model for lignin. The top figure is a three-dimensional representation of the structure in plain view. The bottom figure is the same viewed from the side.

成分がmobileな成分であり、溶剤抽出した成分と良く対応するとした報告もある²¹⁾。またmobileな成分とimmobileな成分は電子の受容性と供与性の相互作用でアグロメレートしていると説明している。

このimmobileな分子がどのように三次元構造をしているかである。Solomonら¹⁵⁾は2つのパラメーターで考えた。平均リングクラスターサイズ(平均構造単位, immobile成分)と配位数(ブリッジ数, mobile成分)である。平均リングサイズとしては、FT-IR, NMRの測定と温和な熱分解生成物の分析などから炭素含有量が90%以下の石炭では、200~400の分子量で2~3の芳香族環を有するとした。配位数は2

であれば、直鎖となる。溶剤による膨潤などの方法から、2.13~2.25の値であるとした(Fig. 4)。

さらにブリッジの内加熱時に壊れるものの割合をPとした。Pの値を変化させた時、加熱過程でどのような生成物が得られるか(モノマー, ダイマーなどのnマー(平均リングクラスターの数))を計算で求めた。そして熱分解実験の結果と対応させた。

石炭の構造をリジットな成分とそれ以外にはっきり分けるよりは、単位構造同士の結合に種々のレベルがあると考えの方が実際に近いのではないだろうか。このように考え

ると、溶剤の種類による溶剤可溶性に差がでることも説明できる。

近年は、分子動力学を使った計算機シミュレーションモデルによる三次元表示などが幾つか示されている^{8,9)}(Fig. 5)。

3. 今後の展開

石炭の化学構造を生かして、石炭利用技術の制御に適用していくには、どのような構造研究を進めていったら良いであろうか。石炭そのものを知りたいということは大切なことではあるが、趣味の世界に入ってしまったのでは誰も振り向かなくなる。

コークス製造への適用を考えてみる。コークスの光学的異方性組織の生成についての検討が幾つか報告されている¹⁷⁾。ここでは、石炭の構造から考えてみる。

著者は二つの方向からの研究を考えてはどうだろうかと考えている。一つは、石炭を分子量の分布として検討することである。もう一つはマクロ構造からの検討である。これは、石炭を構成している大きな分子同士の繋ぎ、あるいは架橋、あるいは非共有結合と言われる部分の検討である。最近の次世代コークス製造研究に於いて、石炭急速加熱の効果はこの非共有成分が実は石炭の加熱時のマクロな性状(例えば流動性など)に大きく影響しているのではないかと考えているからである。

3・1 石炭の分子量分布

石炭は複雑な物質であり、単一でないことは明らかである。上述の従来モデルはいずれも平均の石炭分子構造を示している。顕微鏡による反射率を測定しても、石炭は単一銘柄でも分布を示している。

石炭が分子量分布を持つとして、加熱された時、まず低分子成分の揮発が起こると考える。次に分解と重縮合反応を考える。ある分子量以下になると揮発し、その揮発分子量は温度の上昇と共に増加するとする。またある分子量以上は反応に関与せずにセミコクスになると考える。分解と重縮合反応で生成した中間分子量成分が軟化・溶融成分であるとする。著者ら¹⁸⁾は幾つかの仮定を置いて、上記の考えを計算した結果をFig. 6に示す。

分解と重縮合反応をどのように考えるかがポイントになるが、軟化・溶融成分を分子量分布の形で捉えられるので、コークス製造で必要な流動成分とは答えが出せるのではないだろうか。例えば、夕張炭のように流動度が高すぎて、おこし状のコークスが生成する場合の軟化・溶融成分の分子量は低分子側に偏っていることが想像できる。コークス製造に好ましい軟化・溶融成分は、中間分子量成分なるべくある成分側に偏らずに均一に存在しているのが好ましいのではないだろうか。なぜならコークス製造時には軟化・溶融が瞬時に終了するよりはある時間経過する方が好ましいからである。

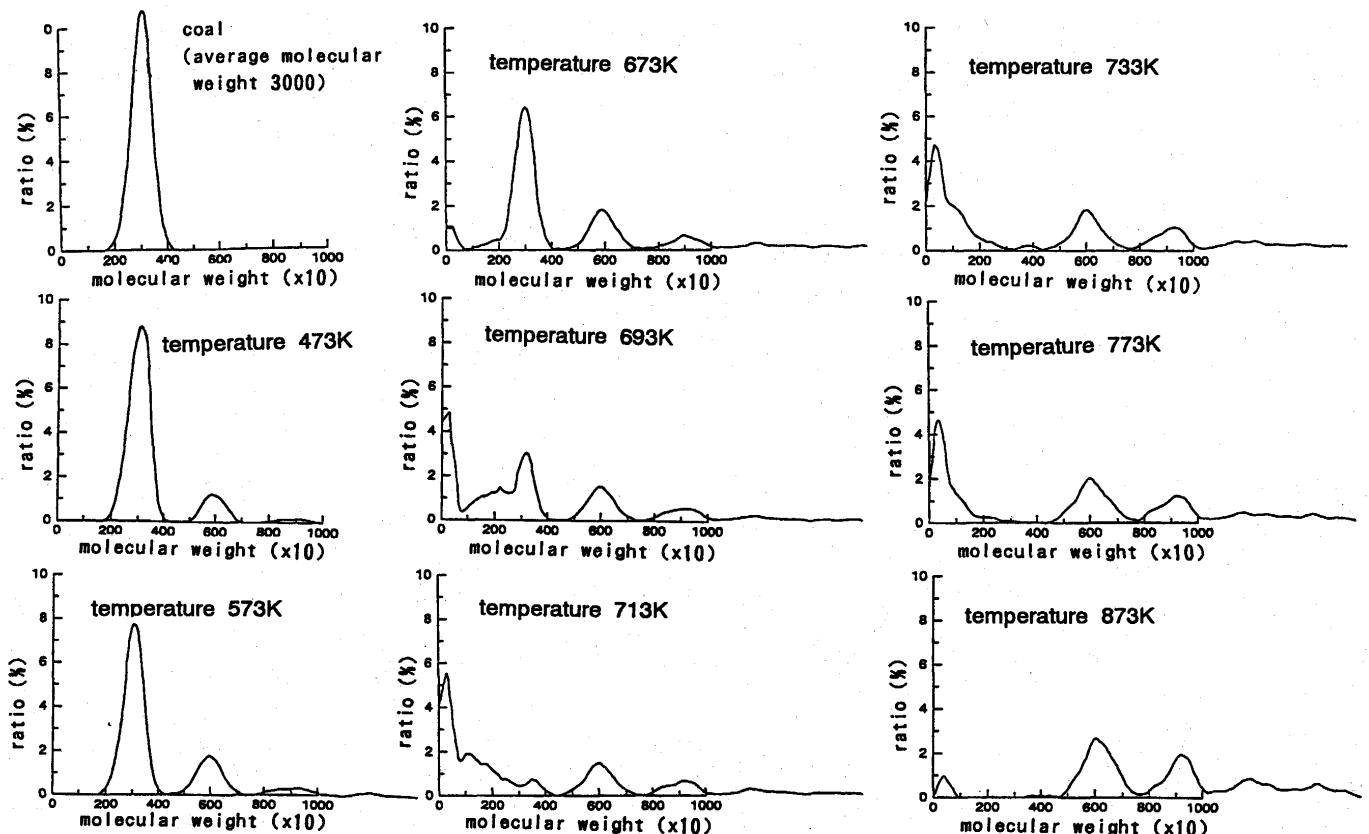


Fig. 6. Hypothetical molecular distribution of coal and its use in understanding carbonization.

さらにこのように軟化・溶融成分が分子量分布で表せると、石炭の配合に使えるようになるのではないだろうか。コークスを製造する場合、特に日本では二十前後の銘柄を配合している。この配合の仕方については、多くの方法が経験的な考えを基に提示されている。しかし、このように軟化・溶融成分を分子量分布で表せれば、配合の意味を分子量の分布で表現でき、配合が単なる加算で説明できるのか、反応として説明できるのかも明らかにできる。さらにコークス用バインダーについても同様に説明できるようになるであろう。

コークス研究者にとって、「軟化・溶融成分とは」と言うのは永い間のあるいは永遠とも言える課題であった。溶剤抽出したり、加熱途中で分析したりしてきたが、ここで述べた分子量分布の考えで捉えるならば、一つの答えが得るのではないだろうか。

3・2 石炭のマクロ化学構造

次世代コークス製造技術では、石炭が軟化・溶融する温度以前までの急速加熱を前提としている。この急速加熱炭を室式乾留炉に装入して高炉用コークスを製造しようとするものである。

400°C近くに加熱された石炭を装入するので、乾留時間が大幅に短縮され、生産性の向上はもちろん乾留炉がコンパクト化され、設備費の低減さらに環境問題の解決にも繋がるとしている。

石炭を軟化・溶融温度以前まで急速加熱することによる石炭の改質も見込んでいる。しかし、コークス研究者の常識として、軟化・溶融温度以前では殆ど反応は起きていないと考えている。反応が起きなければ石炭の改質も起きないと考えるのが普通である。

まだ、この改質の効果は示されていないので定量的な話はできないが、著者は急速加熱による石炭の改質は有ると信じている。ただ、この改質効果がコークス強度にどの程度影響するかは、今後の課題である。

さて、急速加熱による改質を考えるに石炭の非共有結合

の変化によるのではないかと推察している。それは、軟化・溶融温度以前の加熱では、熱天秤の測定からも、重量変化はあまり起きていないことから、共有結合の切断などの反応が殆ど起きていない。

石炭中の結合状態を模式的に示したのがFig. 7である¹⁹⁾。著者は、非共有結合に着目してみた。上記のように非共有結合の測定としては、溶剤による膨潤測定が幾つか行われている。ゴムの架橋密度が高いほど膨潤しにくいことは理解される。この場合の架橋は共有結合である。石炭の溶剤による体積膨張(膨潤)がなにによるか、KovacとLarsen²⁰⁾が溶剤に抽出されない高分子成分と溶剤に抽出される低分子成分がσ結合以外で結びついているモデルを出している。

三次元状網目構造において、この低分子成分と高分子成分が非共有結合(水素結合、電荷移動型結合、 π - π 結合)で結びついていると考えた。

この非共有結合は、たとえ、軟化・溶融する温度以前の処理温度でも変化することは考えられる。非共有結合が変化すると石炭物性は変わるであろうか。まず、非共有結合による架橋の数が減少する場合を考えてみよう。

Fig. 5のような三次元表示で考えると、架橋の減少で石炭分子群がより直線的になるであろう。これに反して、架橋の数が増加すると石炭分子群はよりコンパクト化の方向に進む。

このように非共有結合による架橋の増減は、通常の化学分析では感度上からも検出しにくい。しかし、マクロ化学構造的には変化していることが想像できる。

このように石炭分子群がより直線的か、よりコンパクト化しているかで、石炭の物性は当然変化してもおかしくないと考える。

このような非共有結合による架橋の変化の検出には、二つの方法がある。一つは、溶剤による体積膨張(膨潤)の測定である。もう一つは、核磁気共鳴吸収装置(NMR)による緩和時間の測定である。

膨潤の測定では、溶剤の種類と平衡膨潤度、膨潤速度の測定が重要であろう。例えば、メタノールとテトラリンでは平衡膨潤度が異なる²¹⁾(Fig. 8)。メタノールのように極性の強い溶剤は、炭化度の上昇と共に膨潤度は減少する。これは、低炭化度炭ほど水素結合の架橋が多いことに対応するのであろう。

他方、NMRの緩和時間の測定では、マクロな運動に対応する緩和時間の測定から、非共有結合による架橋の数を推定することになる。

石炭を軟化・溶融温度以前まで、急速加熱した時と低速加熱した時で上記の溶剤膨潤の測定とNMRでの緩和時間の測定から、非共有結合による架橋の状態を調べて見るのがこれからの方法であろう。

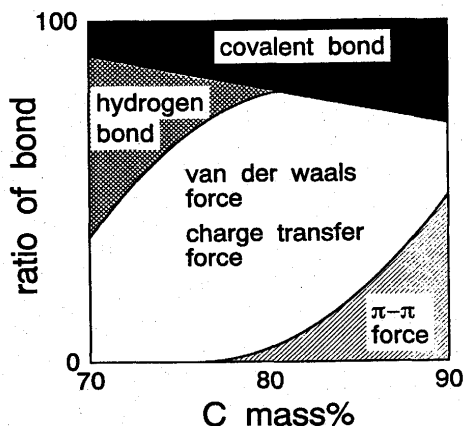


Fig. 7. A schematic view of chemical bond of coal.

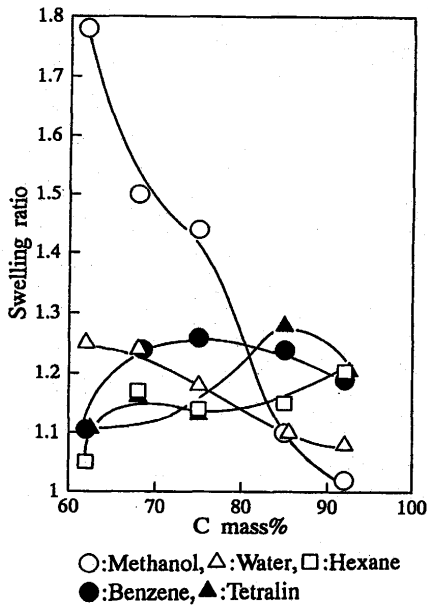


Fig. 8. The change of swelling ratio of coals in various solvents and coal.

4. おわりに

石炭の構造研究は長い歴史を有しているが、やはり石炭の利用技術からの研究が主流であった。例えば、コークス製造では、如何に強度の高いコークスを造るかであり、そのために必要な石炭構造研究である。それには、石炭の化学構造を検討しなくても、顕微鏡による組織観察と流動性や膨張性の測定で経験的な技術を作り上げていた。

近年、成型コークスや一般炭の多量使用技術の開発が進められると従来の経験的検討方法では、解決できないことが起きてくる。石炭のコークス化性の測定は室式乾留炉での昇温速度に対応して行われている。しかし、加熱速度が大幅に異なってくると従来法での測定では、石炭の特性が

把握できない。

特に次世代コークス製造技術では、石炭を急速加熱処理する。この時、石炭は異なる挙動を示す可能性はある。石炭の加熱速度、圧力変化、装入密度あるいは熱間成型などの処理をすると石炭はまだまだ、私たちが知らない性状を示してくる可能性がある。

やはり、少し遠回りでも石炭の普遍的性状である石炭の化学構造から取り組むべきである。その時、やはり、石炭物性に最も影響の有りそうな構造は何かを捉えて研究すべきであり、その指標の一つともなれば幸いである。

文 献

- 1) D.W.Van Krevelen: Coal, Elsevier, Amsterdam, (1961)
- 2) J.K.Brown, W.R.Ladner and N.Sheppard: Fuel, **39** (1960), 79.
- 3) J.K. Brown and W.R.Ladner: Fuel, **39** (1960), 87.
- 4) W.H.Weiser: Proc. of the Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis, Palo Alto California, (1973), 3.
- 5) P.H.Given, A.Marzec, W.A.Barton, L.J.Lynch and B.C.Gerststein: Fuel, **65** (1986), 155.
- 6) E.M.Suuberg, D.Lee and J.W.Larsen: Fuel, **64** (1985), 1668.
- 7) J.R.Nelson: Fuel, **62** (1983), 112.
- 8) J.-L.Faulon: J.Chem.Inf Comput Sci., **34** (1994), 1204.
- 9) J.Haggin: Chem. Eng. News, **67** (1989), 27.
- 10) 片山優久雄, 真田雄三, 大内公耳: 石油学会誌, **21** (1978), 175.
- 11) 片山優久雄, 細井卓二, 武谷 愿: 日本化学会誌, (1975), 692.
- 12) G.R.Hill and L.B.Lyon: Ind. Eng. Chem., **54** (1962), 36.
- 13) J.H.Shinn: Fuel, **63** (1984), 1187.
- 14) 濱 浩史, 松林賢治, 村田 聡, 野村正勝: 日本エネルギー学会誌, **72** (1993), 467.
- 15) P.R.Solomon, D.G.Hamblem and Z.Z.Yu: Prepr. Am. Chem. Soc.9 Div. Fuel Chem., (1989), 1280.
- 16) P.H.Given, A.Marzec, W.A.Barton, L.J.Lynch and B.C.Gerststein: Fuel, **65** (1986), 155.
- 17) 持田 勲, 光来要三: 鉄と鋼, **77** (1991), 471.
- 18) 坂輪光弘, 佐々木正樹, 中川朝之, 加藤健次, 有馬 孝, 古牧育男: 第32回石炭科学会議発表論文集, 日本エネルギー学会, (1995), 208.
- 19) 相田哲夫: 日本エネルギー学会誌, **70** (1991), 820.
- 20) J.Kovac and J.W.Larsen: Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., **22** (1975), 181.
- 21) 川野伸一, 阿部正彦, 清水聖幸, 荻野圭三, 本田英昌: 日本化学会誌, (1987), 2301.