

石炭の軟化溶融現象発現に関わる 水素移行の定量的評価

野村 正勝*・村田 聡*・貴傳名 甲*・近田 司*²

Quantitative Evaluation of Hydrogen Transfer
Related to the Appearance of Coal Plasticity

Masakatsu NOMURA, Satoru MURATA, Koh KIDENA and Tsukasa CHIKADA

Synopsis : In order to investigate a relationship between chemical structural changes of coal and their thermoplasticity at the initial stage of coal carbonization process, we conducted the evaluation of donatable hydrogen in coal by the reaction of coal with hydrogen acceptable compounds. We also carried out the measurement of the ^{13}C -NMR of coal followed by the estimation of carbon distributions of coal. To obtain more quantitative information, we applied the magic angle spinning method (this is now believed to be the most quantitative) for the measurement. Gieseler fluidity is known to be one of the representative parameters for coking coal. The tendency of the amount of donatable hydrogen of coal vs. coal rank was similar to that of Gieseler maximum fluidity vs. coal rank. In addition to this, it is interested to note that the behaviour of transferable hydrogen estimated based on ^{13}C -NMR measurement also showed a close relationship to that of the above parameter. These results strongly indicate that the donatable hydrogen seems to be important to the appearance of coal plasticity.

Key words : coal plasticity ; hydrogen transfer ; MAS- ^{13}C -NMR ; chemical structural change.

1. 緒言

現在、我が国の石炭利用は、石炭火力発電をはじめとする燃料用のほかに、製鉄向けコークス製造用が最大の需要元であり、全体の60%程度を占める。しかし、効率的な鉄鋼の生産に用いられる良質なコークス製造に欠かせない原料炭は、採掘される石炭のうち軟化溶融現象を示す粘結炭であり、価格や採掘限界量が問題となっている。近年、急速加熱すると非粘結性の石炭も軟化溶融現象を示すなど、興味深い研究結果が得られているが、軟化溶融現象そのものが十分解明されていない状況にある。そこで、利用炭種拡大、新規乾留プロセスの開発といった課題に対する基盤研究として、芳香族炭化水素を主とする高分子物質である石炭の熱的挙動を化学的に明確にすることが重要であると思われる。本論文では、まず石炭化学からみた乾留過程の研究を概観し、ついで石炭の軟化溶融現象を石炭分子化学構造からとらえ、著者等の行った石炭中に存在している移行性水素量と軟化溶融現象の発現の関連について検討を行ったのでその成果を以下に述べる。

2. 乾留過程の化学

Spiro^{1,2)}は過去に提案された石炭の平均分子構造の空間充填モデルを作製し、このモデルに基づいて軟化溶融現象を定性的に説明した。Fig. 1 にその概念図を示すが³⁾、ここでは石炭を巨大分子構造と低分子物質からなる二相モデルとしてとらえている。一方、Fortinら^{3,4)}は透過型電子顕微鏡(TEM)および光学顕微鏡(OM)を用いて、石炭を熱処理したときのセミコークスを直接観察している。その結果から、多環芳香族炭化水素からなると考えられる構成単位の配列様式が石炭ランクによりかなり異なっていることを示唆し、Fig. 2 に示すような概念を提出した。彼らは、OMにより観察される光学的異方性とTEMにより観察できる微細組織の情報を考えあわせた上で、原炭の組織構造が流動挙動に深く関わっていることを指摘している。Clemensら⁵⁻⁷⁾は最近、流動性と石炭の化学構造の関連について研究している。彼らは石炭の酸化反応と流動性の関係を調べ、酸化することにより石炭の流動性が著しく減少し、同時に石炭中に存在する移行性水素量が減少することをFT-IRスペクトル等か

平成7年11月1日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 1, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

ら見いだした。他にも様々な添加物の効果も検討し、芳香族骨格間の架橋位にある水素が石炭の流動度に大きな影響を及ぼすと結論づけている。

3. 実験方法, 結果および考察

3・1 石炭中の移行性水素の定量⁹⁾

石炭と多環芳香族炭化水素(水素受容体)を420°Cで熱処理することにより石炭中の移行性水素量の定量を試みた。試料としては炭素含量81.2から88.3mass%の六種類の粘結炭を用いた。その性状をTable 1に示す。この試料は減圧乾燥した後、反応に供した。水素移行反応は、それぞれ100mgの試料炭と水素受容体として働く多環芳香族炭化水素の混合物を、内径6mm、長さ100mmのパイレックスガラス管に封入し、これを420°Cに予熱した電気炉に挿入することにより行った。このときの昇温速度は約200K/minと見積もられた。重合反応を抑制するため、加熱時間は短時間(5分間)にとどめた。石炭と混合する多環芳香族炭化水素には、アントラセン(C₁₄H₁₀)、ナフタセン(C₁₈H₁₂)、ピレン(C₁₆H₁₀)を選んだ(Fig. 3)。

反応終了後、内容物をジクロロメタンを用いて回収し、

ガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-14A, CBP-1キャピラリーカラム)により定量を行った。石炭と多環芳香族炭化水素の反応において観測される生成物は、水素化された多環芳香族化合物およびメチル化物である。これら生成物の生成に由来する水素やメチル基は石炭に由来するものと考え

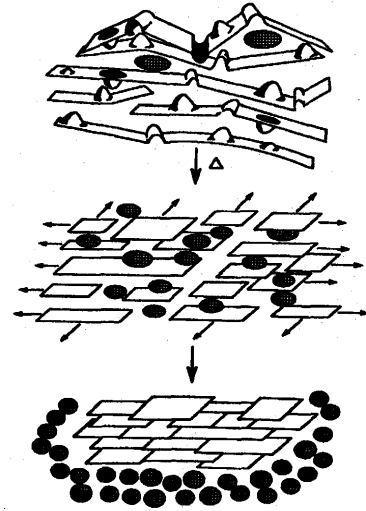


Fig. 1. Schematic illustration of coal pyrolysis.^{1,2)}

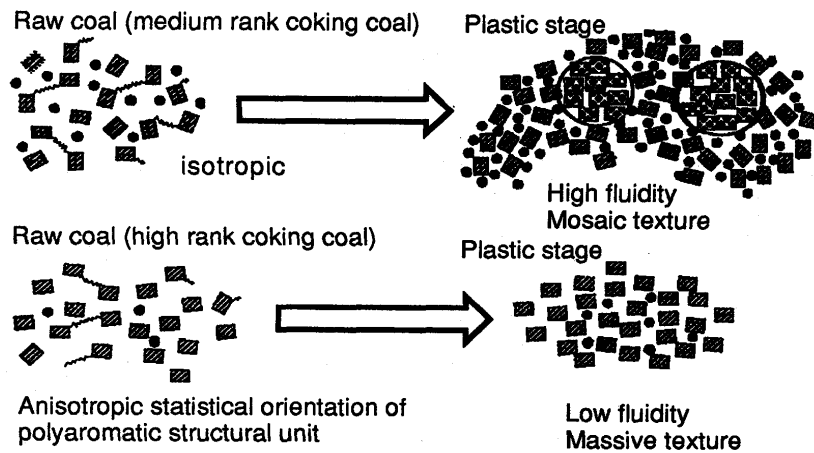


Fig. 2. Sketches of the two different mechanisms of coke microtexture formation: ■, polyaromatic structural unit; ●, molecular component; ~, aliphatic compounds.

Table 1. Analyses of the sample coals.

coal ^a	proximate analyses (mass%, db)			ultimate analyses (mass%, daf)					maximum fluidity log (ddpm)
	ash	VM	FC	C	H	N	S	O ^b	
LS	9.5	23.5	67.0	88.3	4.6	1.5	0.3	5.3	2.30
GN	9.8	23.4	66.8	88.1	5.1	1.9	0.6	4.3	2.99
PM	7.3	34.3	58.4	85.7	5.5	1.7	1.0	6.1	3.81
WW	13.8	34.2	52.0	84.7	5.9	1.8	0.6	7.0	2.47
WB	8.0	32.9	59.1	82.7	4.5	2.2	0.6	10.0	0.95
KP	3.8	43.4	52.8	81.2	5.9	1.3	0.4	11.2	0.60

^aLS : Lusca; GN : Goonyella; PM : Pittstone-M; WW : Workworth; WB : Witbank; KP : K-Prima ^b By difference

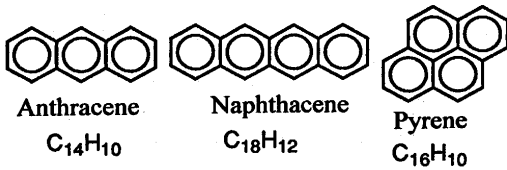


Fig. 3. Chemical structure of the polyaromatic hydrocarbons employed.

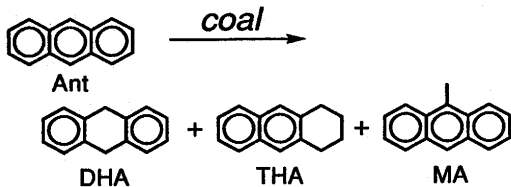


Fig. 4. Schematic representation of the reaction of anthracene with coal.

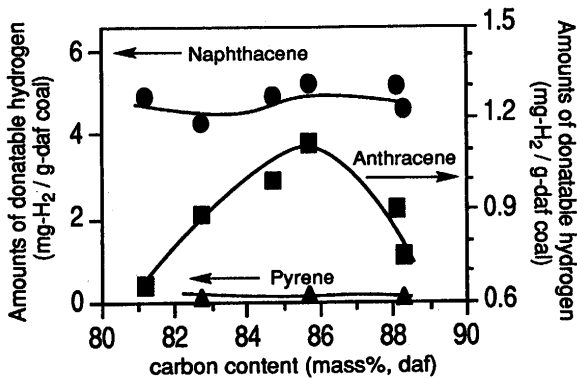


Fig. 5. Evaluated hydrogen donor ability (HDA) of the sample coals from the reaction with polyaromatic hydrocarbons.

られる。アントラセン (Ant) と石炭の反応を例にとると、9, 10-ジヒドロアントラセン (DHA) のほかに少量のテトラヒドロアントラセン (THA), さらにメチルアントラセン (MA) が検出され (Fig. 4), アントラセン基準の回収率は90%以上であった。主生成物は二水素化物で、少量の四水素化物が見られたが、これらの生成量から下式を用いて石炭中の放出しうる水素量を計算した。

$$\begin{aligned} & \text{石炭の水素供与能 (HDA, mg-H}_2\text{/g-daf coal)} \\ &= (\text{THA重量} \times 4/182 + \text{DHA重量} \times 2/180) \\ & \times 1000/\text{石炭重量} \end{aligned}$$

なお、アントラセン以外の多環芳香族炭化水素を用いた場合にも同様の反応が観察され、同様の計算を行った。その結果を Fig. 5 に示す。図から、反応させる多環芳香族炭化水素の種類が異なると、石炭が放出する水素量は著しく異なることがわかる。これは、各水素受容体 (多環芳香族炭化水素) にはそれぞれ異なる反応性の水素が移行するためであると考えられる。

Table 2. The difference of heat of formation by MOPAC-AM1 method.

	ΔH_f (A) ^a	ΔH_f (H ₂ A) ^a	$\Delta(\Delta H_f)$ ^b
naphthalene	86.9	57.7	-29.2
anthracene	62.9	38.3	-24.6
pyrene	67.3	49.4	-17.9

^a A : Aromatic compound, H₂A : Di-hydrogenated aromatic compound ; kcal/mol

^b ΔH_f (H₂A) - ΔH_f (A).

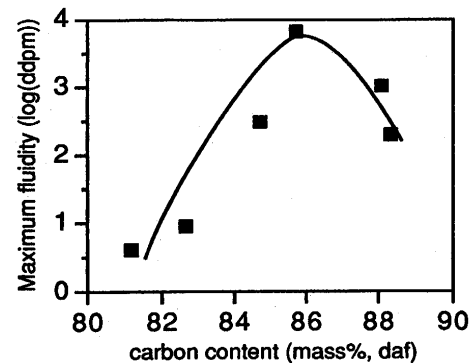


Fig. 6. Relationship between carbon content and maximum fluidity by Gieseler plastometer of the sample coals.

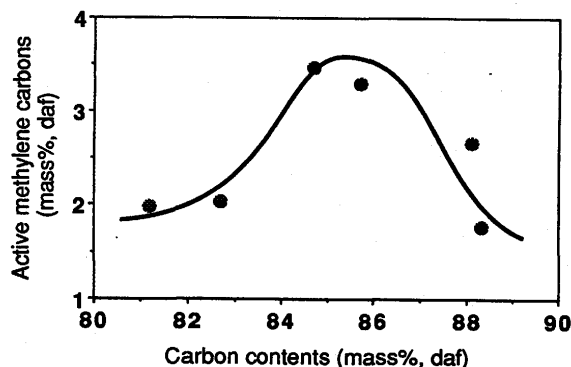
このことは、半経験的分子軌道計算、MOPAC-AM1法 (CACH Scientific社製コンピュータ支援化学 (CACH) システム, CACH MOPAC ver.94) により求められる多環芳香族化合物と対応する二水素化物の間の生成熱差により、うまく説明することができる (Table 2)。生成熱差から考えると、水素化物となるときの安定化はナフタセン>アントラセン>ピレンの順で、石炭から移行しうる水素量の順番と一致している。すなわち、ナフタセンを用いた場合には反応性の低い水素も移行していると考えられる。

石炭の粘結性を評価するパラメータとして Gieseler 流動度がある。この値は、コークス製造現場において原料炭を配合する際の指標の一つとして用いられている。Fig. 6 に Gieseler 最高流動度と石炭の炭素含量の関係を示す。この値の示す傾向は、先の水素移行反応において、アントラセンを水素受容体として用いた場合の、石炭から放出される水素量の示す傾向 (Fig. 5) と比較的好く一致していることがわかる。Gieseler 流動度は石炭の持つ流動度を数値的に表すものである。このことは、流動性発現に関してアントラセンに移行しうる程度の反応性を有する水素の量が重要であることを示唆している。大内らの石炭の流動性発現機構⁹⁾では、高分子であると考えられている石炭分子の部分的な解重合反応による低分子化が重要な役割を果たすと考えられている。解重合反応による低分子化が進行するとき、水素によるラジカルの捕捉が必要であり、ここで得られた結

果はその水素量と流動性が定量的な相関を持っているという点で興味深いものである。

3・2 固体 ^{13}C -NMR測定

石炭は通常、溶媒に難溶で、有機化合物一般に用いられる溶液法NMRからは直接的な情報を得ることができない。一方、固体NMRの問題点は、測定試料のスピンの異方性が存在し、化学シフト異方性が生じることと、炭素核の励起および緩和に時間がかかるために短時間測定においてノイズによる定量性低下を招くことなどがあげられる。これらの問題を解決した測定が $^3\text{CP}/\text{MAS}$ (交差分極/マジック角回転)法¹⁰⁾である。この測定法を用いると、短時間で比較的良質なスペクトルが得られるが、これを石炭に適用した場合、次のような問題が生ずる。すなわち、石炭が芳香族炭素を含む非常に複雑な高分子物質であるため、交差分極がすべての炭素で平均的には起こらないという点である。そこで本研究では、炭素核を直接励起し、長時間積算する方法を採用した。このSPE/MAS(Single pulse excitation/Magic angle spinning)法^{11,12)}は、石炭の固体 ^{13}C -NMRを測定する際には最もよい方法であると考えられている。測定は、Chemagnetics CMX-300にて、共鳴周波数75.506MHz、パルスくり返し時間200sec、室温で一日積算することによりスペクトルを記録した。得られたスペクトルは脂肪族と芳香族部分に二つのブロードなシグナルを示した。石炭は複雑な高分子物質で、様々な炭素種を含むと考えられるため、データ処理ソフトウェア(日本電子データム製MacAlice ver. 1.7.5)を用いてスペクトルのカーブ分割処理を行い、炭素種の分類、定量を行った。分類した炭素種は以下の通りである¹³⁾：カルボニル炭素($\text{C}=\text{O}$ ：187ppm)、酸素と結合した芳香族炭素($\text{Ar}-\text{O}$ ：167,153ppm)、アルキル基と結合した芳香族炭素($\text{Ar}-\text{C}$ ：140ppm)、芳香族炭素($\text{Ar}-\text{C},\text{H}$ ：126ppm、 $\text{Ar}-\text{H}$ ：113ppm)、酸素と結合した脂肪族炭素($-\text{OCH}_2\text{O}-$ ：93ppm、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2-$ ：56ppm)、架橋メチレン炭素(CH_2' ：40ppm)、アルキル基中のメチレン(α 位を除く)炭素(CH_2 ：31ppm)、芳香族 α 位のメチル基($\alpha-\text{CH}_3$ ：20ppm)、アルキル側鎖の末端のメチル基($t-\text{CH}_3$ ：13ppm)。ここで、それぞれの化学シフト値はカーブ分割したときのピークトップの概略値を示す。これらの値に基づき、カーブ分割した後のピークの面積比から炭素分布を求めた。このうち、水素を放出しやすいと考えられる炭素種の濃度をプロットしたものをFig. 7に示す。このような炭素種には9,10-ジヒドロアントラセンに含まれるような架橋メチレン炭素が考えられ、その種の炭素は ^{13}C -NMRスペクトルでは40ppm付近に現れる。しかし、この付近は水素供与性をそれほど持たない、芳香族側鎖の α 位のメチレン炭素を含む。このような側鎖の α 位のメチレン炭素の量はその末端メチル基(13ppm付近に現れる)の量と対応していると考えられるので、Fig. 7に示した値は40ppm付近のピーク面積から13ppm付近のピーク面積を差し引いて計算した。この値の



Amount of Active Carbons = (Amounts of Bridge Methylene - Amounts of Terminal Methyl) X Carbon Contents

Fig. 7. Amounts of active methylene carbons determined by MAS ^{13}C -NMR.

炭素含量に対する関係は、炭素含量が中程度(C84-85mass%)の石炭で極大となり、Fig. 5のアントラセンへの水素移行量やFig. 6の流動性の示す傾向と大きく外れることはなかった。また、その絶対量は2-3 mass%であるが、水素量に換算すると0.17-0.25mass%となる。一方、アントラセンと水素移行反応により観測される水素量は約0.06-0.11mass%であった。したがって、この水素移行反応において観測される量は ^{13}C -NMRにより定量した架橋メチレンよりも少なく、水素移行反応においてすべての水素が観測されているわけではないことがわかる。観測されない部分は石炭マトリックス中で消費されていると考えられる。これらの結果は炭素含量85-86mass%の石炭で極大を示すという点で一致しているといえる。また、ナフタセンを水素受容体として用いたときの水素移行反応において移行する水素の量は約0.5mass%であった。MOPACによる生成熱の計算を考えにいれると、ナフタセンに移行した水素を放出した炭素は、架橋メチレン炭素以外の反応性の低い炭素も含む可能性がある。

4. 結論

本研究では、これまで定量的に示されていなかった、移行性水素量と流動度の関係を明確にした。多環芳香族化合物と石炭の反応により、本実験条件下、アントラセンに移行する程度の反応性を有する水素が流動性の発現に重要な役割を演じていると考えられ、アントラセンより水素を受け取りにくい化合物や、受け取りやすい化合物の場合、その移行性水素量は著しく異なっていた。また、反応性の比較から、この実験結果は半経験的分子軌道計算によって説明できることがわかった。さらに、定量性が良いと考えられているSPE/MAS法によって固体 ^{13}C -NMR測定を行い、水素を放出しやすいと考えられる炭素の濃度を計算したと

ころ、水素移行反応より見積もった量と比較して、2倍程度となり、石炭ランクに伴う増減傾向は比較的類似していることがわかった。このように、水素移行反応から見積もった値と固体 ^{13}C -NMRから直接測定した値のいずれにおいても移行性水素が重要であることを定量的に示すことができた。

文 献

- 1) C.L.Spiro: Fuel, **60** (1981), 1121.
- 2) C.L.Spiro and P.G.Kosky: Fuel, **61** (1982), 1080.
- 3) F.Fortin and J.N.Rouzaud: Fuel, **72** (1993), 245.
- 4) F.Fortin and J.N.Rouzaud: Fuel, **73** (1994), 795.
- 5) A.H.Clemens, T.W.Matheson, L.J.Lynch and R.Sakurovs: Fuel, **68** (1989), 1162.
- 6) A.H.Clemens and T.W.Matheson: Fuel, **71** (1992), 193.
- 7) A.H.Clemens and T.W.Matheson: Fuel, **74** (1995), 57.
- 8) 横野哲朗, 小原寿幸, 伊山彰一, 山田 淳, 真田雄三: 燃料協会誌, **63** (1984), 239.
- 9) K.Ouchi, H.Itoh and M.Makabe: Fuel, **68** (1989), 735.
- 10) A.Pines, M.G.Gibby and J.S.Waugh: J.Chem. Phys., **59** (1973), 569.
- 11) J.A.Franz, R.Garcia, J.C.Linehan, G.D.Love and C.E.Snape: Energy Fuels, **6** (1992), 598.
- 12) G.D.Love, R.V.Law and C.E.Snape: Energy Fuels, **7** (1993), 639.
- 13) 早水紀久子, 柳沢 勝, 矢部篤子, 杉本義一, 山本 修: 日本エネルギー学会誌, **73** (1994), 267.