

氏 名	まえ 前 かず ひろ 一 廣
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論工博第2596号
学位授与の日付	平成4年5月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	溶剤膨潤を利用した石炭の迅速熱分解法に関する研究

論文調査委員 (主 査)  
教授 橋本健治 教授 渡部良久 教授 岡崎守男

### 論 文 内 容 の 要 旨

エネルギー需要の増加，新エネルギーの開発状況から鑑みて，石炭を貴重なエネルギー源，化学原料源として捉え，高効率に変換する技術を確立することは，急務の課題である。本論文は，この観点にたつて，石炭転化率，液状生成物収率の飛躍的な増加を目指した新規迅速熱分解法の開発についての一連の研究をまとめたものであり，緒論と6章よりなっている。

緒論では，石炭の熱分解挙動，既往の熱分解法，石炭構造に関する最近の研究を概観し，高効率な石炭熱分解の反応設計の方向を探り，本研究の目的と内容について述べている。

第1章では，穏和な条件下，石炭の初期熱分解反応を制御し石炭転化率，タール収率を飛躍的に増加させる溶剤膨潤—迅速熱分解法を提出し，その有効性を検討している。その考え方は溶剤膨潤によって，溶剤と石炭のOH基との緊密な接触とそれに引き続く溶剤からの速やかなラジカル移行を促進させる点にある。本法により Morwell 炭では全揮発分収率が67wt%，タールの収率が42wt%（従来の2.3倍）に達したことにより，その有用性を明らかにしている。

第2章では，石炭—溶剤の幅広い組み合わせについて迅速熱分解を実施し，新熱分解法のラジカル移行機構を検証している。その結果，溶剤膨潤は溶剤から石炭への水素ラジカルの移行と，水素ラジカルの石炭内移動の2種類のラジカル移行をもたらすことを明らかにしている。

第3章では，溶剤膨潤—迅速熱分解法を高圧系に適用し，高圧下でも転化率，タール収率が増加すること，さらに高圧水素共存下では相乗効果が現れ，転化率，タール収率が大幅に増加することを示している。また，気相水素消費量の測定法を開発し，各条件での水素移行量を評価した結果，水素ラジカル供給物質の種類とそれらの組合せを適切に選択すれば，非常に速い石炭の初期熱分解反応を制御し生成物分布を大きく変え得ることを示唆している。

第4章では，150～200℃の低温で低品位炭を加熱し，非共有結合（水素結合）を一部切断しておいて，それを迅速に熱分解する低温加熱—迅速熱分解法を提出している。具体的には，連続式熱分解装置の石炭供給機内で石炭を200℃に加熱するという非常に簡便なプロセスにより，転化率，有用液状物質が増加す

ることを示している。また、本法の効果は、水素結合の熱的切断が架橋形成反応を抑制している点にあることを明らかにしている。

第5章では、石炭の初期熱分解反応生成物の二次的気相反応の制御法として、溶剤蒸気同伴迅速熱分解法を提出している。この方法は、溶剤蒸気を含む常圧雰囲気中で、石炭を迅速に熱分解し、石炭から発生する中間生成物に蒸気からの熱分解ラジカルを効率的に供与することで、タール中の有用液状成分の選択率を向上させるものである。豪州褐炭を2-メチル-1-プロパノール蒸気中で迅速熱分解することで、BTX収率を通常の約5倍の6.4%、選択率で40%まで増加させることに成功している。さらに、初期熱分解反応を制御する溶剤膨潤法と二次的気相反応を制御する溶剤蒸気同伴法を複合化した溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解法を提出し、転化率の向上とBTX収率を同時に飛躍的に増加させることに成功している。この結果から、有用化学物質を高収率・高選択率で回収するには、石炭粒子内外の異なる2つの反応場をそれぞれ最適の溶剤を用いて制御すればよいことを明らかにしている。

第6章では、石炭転換反応の改善に必要な石炭内非共有結合の強度を評価する方法を提出している。本法は、石炭を予め無極性溶剤で膨潤した試料を昇温して溶剤脱離を行い、その脱離曲線及び熱的変化から膨潤による非共有結合切断時のエンタルピー変化及びその量を算出するものである。これによって、既往の湿潤熱の測定法の問題点を解決し、膨潤時に切断される水素結合の平均的な数を推定可能にしている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、石炭の高効率変換技術の確立を目標に、有用生成物収率の飛躍的な増加を目指した新規な迅速熱分解法を提出し、その有用性を実験的に検証した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 溶剤による石炭の膨潤を利用した新しい迅速熱分解法を提出した。この方法を用いて、常圧、不活性ガス雰囲気のもとで熱分解した結果、石炭転化率67%、そのうちタールの収率が42%に達した。このタール収率の値は、従来の値の2.3倍に相当する。

2. 石炭熱分解時の水素ラジカル移行量の測定法を提出し、ラジカル移行機構を検討した。その結果、溶剤膨潤は、溶剤から石炭への水素ラジカルの移行および水素ラジカルの石炭内移動という2種類の水素ラジカル移行を促進させることを明らかにした。

3. 溶剤蒸気を含む常圧雰囲気中で、石炭を迅速に熱分解する溶剤蒸気同伴迅速熱分解法、およびそれと溶剤膨潤法と複合化した溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解法を提出した。この方法を用いると、石炭転化率が向上すると同時にBTX収率も従来の5倍にあたる6%に増加することを示した。

4. 無極性溶剤で膨潤した石炭を昇温し、溶剤脱離に伴う重量減少および熱的特性の変化の測定から、膨潤による非共有結合切断時のエンタルピー変化及びその量を算出する方法を提出した。それによって、膨潤時に切断される水素結合の平均的な数が推定可能になった。

以上要するに、本論文は、石炭から有用化学物質が高収率で得られる新規な熱分解法についての研究成果をまとめたものであり、学術的、實際上、寄与することが少なくない。よって、本論文は京都大学博士

(工学) の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成4年4月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。