

研究ノート オーストラリア褐炭の直接液化研究

野村正勝*

現在石炭の最大の需要先は製鉄に使用されるコークス製造用で、これには瀝青炭のうちでも粘結性のある石炭が不可欠で値段も高い（原料炭と呼ぶ）。また価格が高騰したため、高炉に吹き込んでいた重油に代り、一般炭が用いられるようになったが、これらの石炭も安価とは言え、発熱量が 5,000~7,000 kcal/kg の瀝青炭（非粘結性）や亜瀝青炭である。ここで述べようとする褐炭は上述の炭に比べ水分を多く含み、極めて低品位の石炭（極めて安価）であるが米国のノースダコタ州やカナダのサスカチュワン州（いずれも Ignite と言う）、オーストラリアのビクトリア州などに多量に賦存する。とくにオーストラリアの褐炭は確認埋蔵量が 650 億トンで推定埋蔵量になると 2,000 億トンにも達する。このような褐炭も、しかしながら、わずかに地域的に利用されているに過ぎず、その有効利用はエネルギーに関わる極めて重要なテーマとなっている**。筆者らは昨年 1 月、オーストラリア、CSIRO***の我が国ではめずらしい有機地質学者の Philp 博士（化石燃料部門）からヤルーン褐炭 3 種の送付を受け、同 4 月から Joint project としてその液化反応の研究を開始した。ヤルーン炭はビクトリア州の Latrobe 峡谷から露天掘りで採取されるが、表土はわずか数メートルで褐炭層はいくつかの色合いのしま模様を描いて広がっている（図 1）。

われわれの得た試料はこの炭層の異なる色調から分離した Pale, Medium-light (M-1 と略す), Medium-dark (M-d) と称する 3 種の

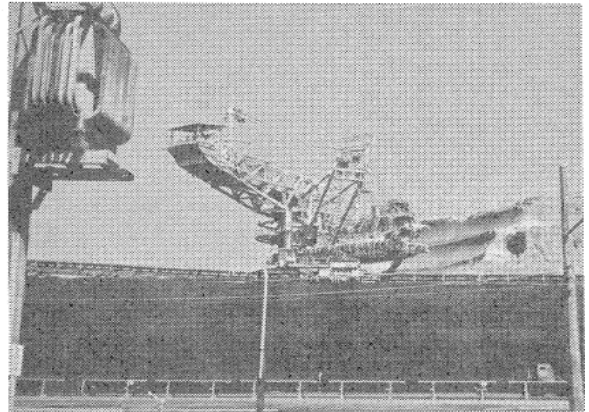


図 1 オーストラリアの褐炭層
白い部分がシルトと呼ばれる表土。
下がしま模様をみせる褐炭層。

リソタイプであった。石炭は化学的に記述すると俗に亀の甲と呼ばれるベンゼン環が数個縮合した多環の芳香族がエーテやメチレンなどの結合で結ばれた 3 次元的拡がりをもつ天然高分子化合物であるが、薄片を顕微鏡で観察すると花粉や種子、ときには植物細胞が元の姿で保存されており、根元植物が長期に亘り、石炭化作用を受けたものであることが理解される。石炭岩石学では石炭はミネラルに相当するマセラル（偏光顕微鏡で識別）からなるとされ、その組織分析はコークス製造に必須の情報となっている。筆者らは試料の褐炭を関西熱化学研究所に送付、組織分析を依頼する一方、塩化亜鉛を主体とする触媒を用い、オートクレーブで試料の

表 1 3 種のヤルーン褐炭の組織分析

マセラルグループ	マセラル	Pale	M-1	M-d
	テクスチニット	7.9%	8.2	11.3
	ウルミニット	0.6	4.4	12.8
フミニット	アトリニット	18.2	10.4	8.3
	デンシニット	60.0	53.4	37.5
	ゲリニット	9.7	15.6	24.1
	コルポフミニット		省略	
その他				

* 野村正勝 (Masakatsu NOMURA), 大阪大学, 工学部, 応用化学科, 助教授, 工学博士, 有機工業化学

** ご承知のようにビクトリア州では日本褐炭液化による日量 50 トン処理の液化プラントの建設がスタートしている。

*** Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization

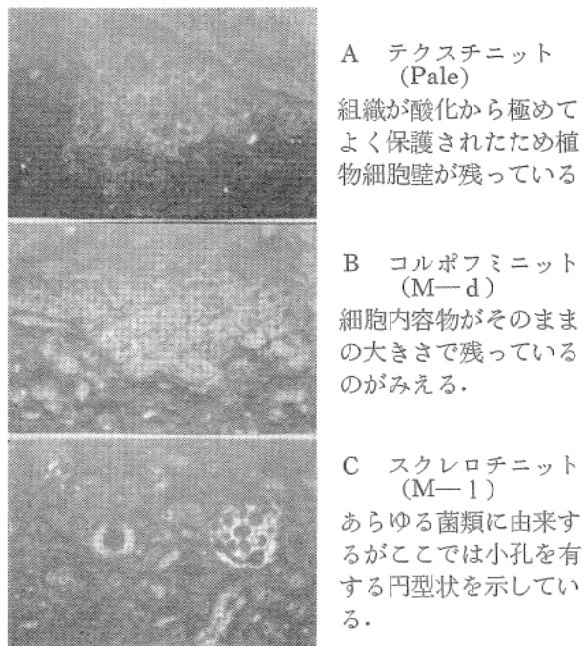


図2 褐炭組織の写真

表2 ヤルーン褐炭の反応結果

リソタイプ	触媒	転化率 (%)
Pale	無触媒	70
	ZnCl ₂	94
	ZnCl ₂ -KCl	97
M-1	無触媒	63
	ZnCl ₂	69
	ZnCl ₂ -KCl	81
M-d	無触媒	57
	ZnCl ₂	72
	ZnCl ₂ -KCl	73

液化反応を行った (400°C, 3時間, 水素初期圧 100 kg/cm²)。表1は組織分析の結果で図2にマセラルの写真の一部を掲げ簡単に説明を加えた。液化反応結果は表2に示した。表1からヤルーン褐炭は3種共殆んどフミニットと呼ぶマセラルグループに入るが、各々のマセラルの分布はかなり異なる。無触媒の反応結果から転化率は Pale, M-1, M-d と減少, 量的考察からもデンシニット・マセラルの挙動に極めてよく一致する。一方テクステニットやウルミニットは Pale, M-1, M-d の順に増加傾向を示すことから, デンシニット, テクステニット, ウルミニットが無触媒の反応で容易に分解を受けるのに対し, アトリニットやゲリニットは触媒存在下でようやく分解してくることが推測される。これらの結果は褐炭の組織分析と反応性を相関

させたものとして, 今年の Fuel 誌に速報として掲載された¹⁾。

さて石炭液化ではオイルの生成が多い程よいが, Pale は触媒なしでも 30% のオイル収率があり, 筆者らの開発した ZnCl₂-KCl 系触媒を用いると50%近くになる。

Pale や M-1, M-d から生成するオイルは当然のことながら元の石炭の化学構造を反映して, 極めて複雑な化合物からなる。現時点ではこれらの液化油の分析はそれなりに確立しているが²⁾, 必ずしも充分なものではない。筆者らは褐炭3種から得たオイルをシリカ・アルミナのカラムで分離 (飽和炭化水素類, 単環芳香族類, 二環芳香族類, 多環芳香族類および極性化合物の5つのフラクション), 各々のフラクションを Philp 博士に送付し, キヤピラリーカラム (50 m) による GC-Mass 分析を依頼した。飽和分には C₉~C₃₃位までの直鎖の飽和炭化水素類が含まれていることをすでに明らかにしていたが, Pale, M-1, M-d とも ZnCl₂-KCl 触媒から得たものには C₂₃~C₂₇ 迄のピークに奇数炭素に比べ偶数炭素のものが優位である even/odd predominance の傾向が見い出され, ZnCl₂ 触媒からのものにはこの傾向が見られなかった。植物のワックスに含まれる長鎖アルコール類がこの even/odd predominance を示すことから長鎖炭化水素の起源がアルコールによるのではないかと推測され, 同時に我々は未処理の石炭の溶剤による抽出を行った。ヘキサン, ベンゼンで抽出した留分はスペクトル分析から共に芳香族水素を含まず, 長鎖状アルカンであることが判明し, しかも驚くべきことに, その量が各々の液化油から得られた飽和炭化水素量に極めて類似することである。このことから筆者らはヤルーン褐炭に存在する長鎖炭化水素は芳香環に直接結合せず, 石炭マトリックスの中にアルコールないしは炭化水素類として存在すると推定した³⁾。同時に単環芳香族, 二環, 多環芳香族類については各フラクションを分子サイズで分離し, 直接導入法による低電圧での質量分析から各々特徴あるピーク群を得, その解析から比較的炭素鎖の短い 2, 3, 4, 5 環の多環芳香族類がいくつかの系列をつ

くって存在することがわかった。

オーストラリア褐炭の利用という本プロジェクトはまだスタートしたばかりではあるが、リソタイプと呼ぶある種の色調を持つ褐炭が顕微鏡下に見せる様々な組織は、分子レベルでは一部規則性を残しながら複雑な化学反応を経由した天然高分子の remains として理解される。有機地質学者の中にはこのような組織を出来るだけ正確に、化学的に記述しようとする夢を持った人達がいるが、部分的であれ石炭構造に関する新しい有機化学的知見は石炭の高度利用技術を飛躍させる力を秘めていると言えるのである。

本年5月16日から約1週間シドニーに滞在する機会を得たが、Symposium on Characteristics of Australian Coals and their conse-

quences for utilization に参加した後、Ravensworth 鉱区への Post Symposium tour では気の遠くなりそうな広大な露天掘りの現場をこの目で確め改めて、我が国とオーストラリアの石炭利用に関する技術交流が基礎、応用の両面で一層深まっていくのではないかと確信した次第である。

参考文献

- 1) M. Nomura, T. Yoshida, S. Kikkawa and P. Philp, Fuel, 61, 472 (1982).
- 2) Separating and Characterizing High-Boiling Petroleum Distillates: The USBM-API procedure by Haines, W. E, and Thompson, C. J. LERC/RI-75/5 and BERC/RI-75/2, July 1975.
- 3) M. Nomura, T. Yoshida, P. Philp and T. Gilbert, Fuel, in contribution.