

穏和な反応による石炭の液化

三宅 幹 夫*

1. はじめに

石炭の埋蔵量は10兆トン、可採埋蔵量は6,500億トンと推定されている。石油はあと40年で枯渇するといわれているが、石炭は今後200年間のエネルギーをまかなえるという。しかし、固体燃料である石炭をそのままの形態で現在の石油依存型社会に持ち込むことはできない。石炭を液化し、同時に、環境汚染物質である重金属類、硫黄、窒素を取り除く必要がある。

石炭は多環芳香族骨格が $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 等によって三次元的に連なった高分子物質である(図1)。さらに、これらの高分子の間

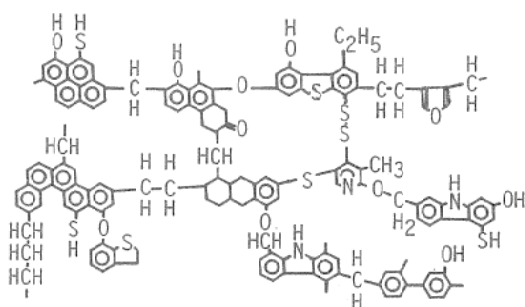


図1 石炭の構造

に芳香環相互の Van der Waals 力や $-\text{OH}$ 基による水素結合、金属イオンの架橋による凝集力が加わる。このように複雑な構造をもつ石炭から、分子量が数百以下で炭素に対する水素の原子数比が2程度の液体を選択的にえるのは至難の技である。現在パイロットプラント規模で検討されている石炭直接液化プロセスは、いずれも、1914年に発表された Bergius 法を基礎とした熱分解法である。すなわち、石炭スラリーを 450°C 程度に加熱し、生じたラジカルフ

ラグメントに、200気圧程度の高圧充填水素ガスや水素供与性溶媒から水素を付加させる方法である。この水素化分解法はきわめて過酷な反応であるため、装置上、操作上の問題点も多く、また、多量のガス生成物やコーク(重合物)が副生する。反応条件を穏和にし、しかも、液化油の収率を上げるための触媒探索が精力的におこなわれている。

我々は、フラスコ内の化学反応によって石炭を液化できないものだろうか?との大望を抱いた。文献をあさっていると興味ある論文¹⁾が目にとまった。常温常圧の条件下で金属カリウム(K)によって石炭をアニオン化し、これをアルキル化する(還元アルキル化)と Pocahontas 炭が95wt%もベンゼンに溶解したという。慣例として石炭液化の程度はベンゼンや n-ペンタン等の有機溶媒への溶解度で表わすが、還元アルキル化法を夕張炭に適用した報告によると、水素化分解法で同程度のベンゼン可溶分をえるには、水素圧220気圧、 400°C で1時間という条件が必要であるという。しかし、生成物は非常に重質であり、平均分子量は3,000~4,000もある。我々は、石炭のアニオン化反応が効果的におこなえれば、この還元アルキル化法を新しい観点に基づく石炭液化法に展開できるのではないかと考え研究を開始した。以下に従来の還元アルキル化法の詳細、および、我々がおこなった反応方法を紹介させていただく。

2. 還元アルキル化法

2.1 従来の方法

従来の還元アルキル化法の反応手順は次の通りである。テトラヒドロフラン(THF)溶媒中で固体 K から発生させた電子を THF 中に溶解させたナフタリンを介して固体石炭に渡し、石炭中の芳香環部分をアニオン化すると共

*三宅幹夫(Mikio MIYAKE), 大阪大学, 工学部, 応用化学科, 野村研究室, 助教授, 工学博士, 有機工業化学

にヘテロ結合をイオンの的に開裂させる。次に、ハロゲン化アルキル (RX) を添加して石炭アニオンをアルキル化するものである。

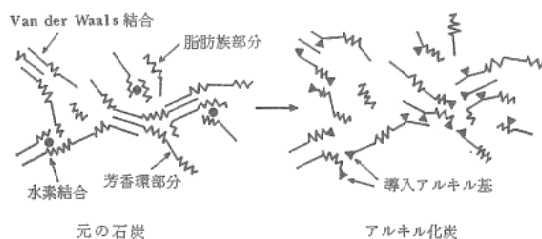
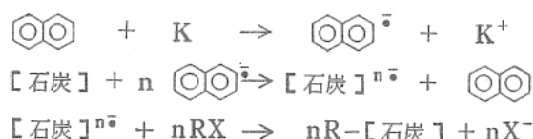


図2 還元アルキル化による石炭構造の変化

アルキル基の導入は、図2に示したように、Van der Waals 力による芳香環の重なりを緩和する“くさび”効果、-OH 基を-OR に変換することによる水素結合の破壊、さらに、石炭分子と溶媒との親和性を高める効果をもたらす、高い溶解性を賦与する。なお、アルキル基の代わりに水素を導入しても分子間水素結合が存在し、また、立体的効果も小さいため、低い溶解度しか示さない。

しかし、従来の還元アルキル化法は固体石炭と固体 K とに由来する固-固反応であるため、アニオン化反応の進行がきわめて非効率である。アルキル化生成物中に混入汚染するナフタリンを電荷移動剤として用いなければならず、さらに、2~14日もの長い反応時間を必要とする。

2.2 溶融Kを用いる方法²⁾

アニオン化反応促進の方策として、我々は、THF の沸点 (66℃) が K の融点 (63℃) よりもわずかに高いことに着目し、THF 還流下で K を溶融させて石炭のアニオン化反応をおこなえば固-液反応となり、電荷移動剤を用いなくても効果的に反応進行しうると予想した。図3にアニオン化反応時間を変えてえたブチル化夕張炭の n-ペンタンやベンゼンへの溶解性 (PS, BS 収率) を示す。従来の方法で夕張炭を48時間反応させメチル化したときには、BS

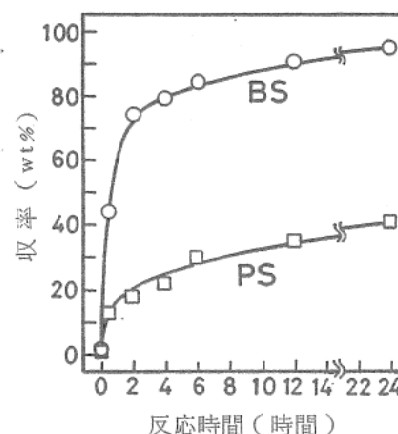


図3 ブチル化夕張炭の溶解性 (K/石炭=0.8 重量化)

収率 61%, PS 収率 25%と報告されているので、THF を還流させるというだけの操作でアニオン化反応が飛躍的に進行するようになったことがわかる。特に、脂肪族部分に富み、平均分子量が450程度にまで分解された PS が50%近く生成したことは注目に値する。K 量を増やすと PS, BS 収率共さらに増加した。石炭に導入されたブチル基数は BS 収率と同様な傾向で変化している (図4)。従って可溶分

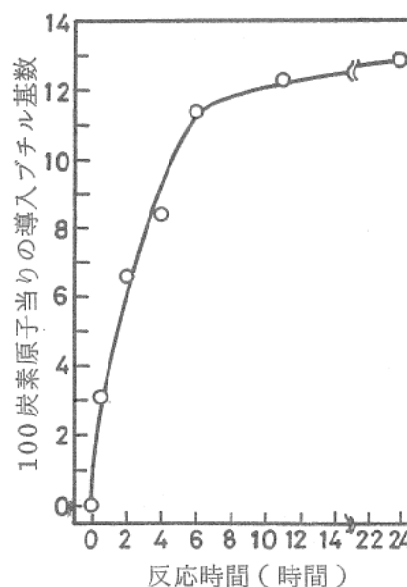


図4 導入ブチル基数の反応時間依存性

BS の生成量はアルキル基の導入数によって制御されていると推察される。

2.3 超音波を照射する方法³⁾

K は化学的活性が非常に高く空気中で発火

することもある。我々も、反応中何らかの拍子でフラスコの活栓がはずれそこから赤い炎がチヨロチヨロと出ていて、肝を冷やした経験がある。こうしたことから、活性が低く取り扱いやすいナトリウム (Na) やリチウム (Li) を用いて反応がおこなえないものかと思案を巡らしていた。その矢先の1982年に、超音波を照射すると Na による芳香族アニオンの生成が促進されるという論文⁴⁾が発表された。そこでさっそくこの超音波照射法の適用を試みた。超音波は、洗浄器、非破壊検査装置、溶接機、分散・凝集装置等の各方面に 응용されている。しかし、化学反応への利用は最近注目され始めた新しい分野である。

我々は市販の超音波洗浄器 (100W, 45kHz) の水槽にガラス製フラスコを浸し、石炭のアニオン化反応をおこなった。夕張炭を Na と6時間超音波照射した後、ヨウ化エチルを添加して調製したエチル化炭の性質を表1にまとめ

表1 各種エチル化炭の性質

溶 媒	BS収率 (Wt %)	100炭素原子当りの 導入エチル基数
THF ^{a, b)}	58	4.0
HMPA ^{a)}	90	7.1
THF ^{c)}	86	8.9

a) 夕張炭 3 g を Na 2 g と 6 時間反応。

b) 0.15 g のナフタリンを添加。

c) 夕張炭 10 g を溶融 K 4 g と 6 時間反応。

た。従来法と類似のナフタリン存在下 THF 中で反応をおこなったところ、従来法で K と 48 時間反応させた場合に匹敵する結果が得られた。溶媒として、アルカリ金属から放出される溶媒和電子をより安定に存在させるヘキサメチ

ルリン酸トリアミド (HMPA) を用いると、90 % の高い BS 収率が達せられた。表1より HMPA 系の有効性は、前述の溶融 K 法と同等であることがうかがえよう。超音波照射が有効である要因として、固体 Na の表面を常に清浄に保ち溶媒和電子の放出を促進する効果が考えられている。

3. おわりに

還元アルキル化法のアニオン化反応を溶融 K を用いたり超音波を照射することによって効果的におこなうと、石炭の分解が促進され軽質なペンタン可溶分を 50 % 近くも得ることができた。本法は、熱分解による水素化分解法とは異なりガスやコークの副生がなく、反応試薬や条件をうまく選択することによって液化油の収率を極限にまで高められる可能性を有している。現段階では高価な試薬を使い、また、分解の程度も未だ不十分であるので、直接実用に結びつくものではない。しかし、本反応はフラスコ内の化学反応によっておこなう新しいタイプの石炭液化法として、化学者に大いなる夢を抱せてくれよう。

文 献

- 1) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, P. Pantages, E.C. Moroni, and R.E. Markby, *Fuel*, **50**, 432 (1971).
- 2) M. Miyake, M. Sukigara, M. Nomura, and S. Kikkawa, *Fuel*, **59**, 637 (1980). 日化, 939 (1980).
- 3) M. Miyake, R. Uematsu, and M. Nomura, *Chem. Lett.*, 535 (1984).
- 4) T. Azuma, S. Yanagida, H. Sakurai, S. Sasa, and K. Yoshino, *Synth. Commun.*, **12**, 137 (1982).