

石炭の高効率利用技術開発に向けて

京都大学大学院工学研究科 教授

(化学工学会 前会長)

三浦 孝一

1. はじめに

1-1 石炭を巡る最近の動き

最近のアジアでの石炭使用量の急激な増加、石油価格の暴騰、資源ナショナリズムの兆しと地球温暖化の顕在化等々が交錯する中で、石炭がまた注目を浴びるようになりつつあります。昨年2月と3月に、EC (European Commission) と MIT (Massachusetts Institute of Technology) から”The Future of Coal”という奇しくも全く同じタイトルのレポートが相次いで公表されました。前者は全52頁の、後者に至っては全192頁にも及ぶ大部のレポートです。いずれも、急激に進みつつある地球温暖化の中での石炭の位置づけを明確にし、それを政策に反映しようとする意図したのですが、興味深いことにその視点は大きく異なります。

後者は、地球温暖化の危険性は事実であることと、石炭はそのような状況の中でも引き続き大量に使われると言う前提に立って、CO₂排出削減に貢献する方策は何かという観点から検討を進め、CO₂の回収・隔離 (CCS: CO₂ capture and sequestration) が石炭を使用しながらもCO₂を削減できる実現可能な究極的な技術であると結論し、大規模なCCSプラントの技術、経済、環境面からの実証試験に最優先で着手すべきだと強調しています。非常にわかりやすい議論です。

一方、ECから出されたレポートは、単位エネルギー当たり低コストである、世界中に広く分布している、ならびにR/P (可採資源量/生産量) 比が大きい、という石

炭の3つの利点が2030年においても有効かという観点から詳細な検討を行っています。その結果、この5年間で石炭のR/P比が277年から155年に減少したことが如実に示すように、①石炭の可採埋蔵量は石油や天然ガスのそれより急激に減少する、②石炭を生産・輸出できる国は極めて限られ、石炭市場は非常にリスクを含んだものとなる、③採炭条件の悪化、インフラ整備のコスト高などにより石炭生産コストは徐々に増加して石炭資源の確保は困難になると予測し、石炭の未来は大きく変貌すると見通しています。MITのレポートは世界最大の石炭資源量を誇る米国の、一方のECのレポートは十分な資源を持たないEU諸国の事情を反映したものといえるのではないのでしょうか。

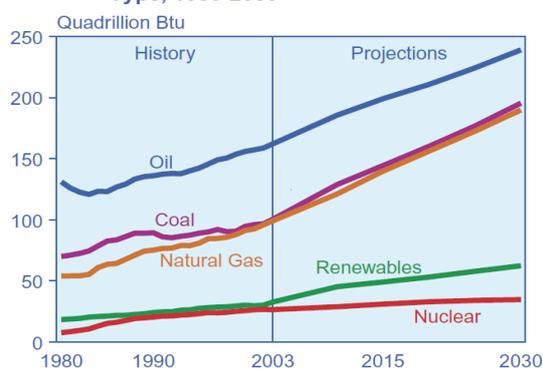
上の2つのレポートが出た約1年後の、今年の3月17日号の米国化学会が毎週発行するC&ENのCover Storyは“COAL : THE NEW BLACK—Long eclipsed by oil and natural gas as a raw material for high-volume chemicals, coal is MAKING A COMEBACK—”でありました。石油価格が100\$/bblを超えるような状況の中で、中国、米国、インドの化学産業は化学原料源として石炭を真剣に考えるようになりつつあります。世界の石炭の半分がこれらの国に埋蔵しているのがその大きな理由ですが、それに加えてこれらの国に共通するのは、国内産の石油や天然ガスの供給が逼迫しつつあるなかで、資源の海外依存度を出来るだけ減らすのが緊急の課題となりつつあるということです。その帰結として、これらの国では、熱量ベースで石油の1/4と安価である石炭をガス化してメタノールを製造し、それをエチレンやプロピレンに変換して既存の化学工業のラインに取り込むことを真剣に検討し始めています。実際、中国の寧夏省と内モンゴルでは、世界最大級の石油化学プラントに匹敵する、石炭からのポリオレフィン製造プラントが建設中です。さらに、内モンゴルのオルドスでは石炭の直接液化によって液体燃料を製造するプラントも建設中です。また、米国ではすでに25年にわたってEastmanが石炭のガス化によって酢酸、無水酢酸、アセチル繊維などを製造してきています。他の化学会社、Argim、Dowなども石炭のガス化による合成ガス、

表1 化石資源の確認可採埋蔵量と R/P 比

化石資源	石油	天然ガス	石炭
確認可採埋蔵量(固有単位)	1.2兆バーレル	180兆m ³	9,090億トン
確認可採埋蔵量(石油換算)	1730億トン	2760億トン	6360億トン
可採埋蔵量／年生産量(R/P)	40.5	63.3	147

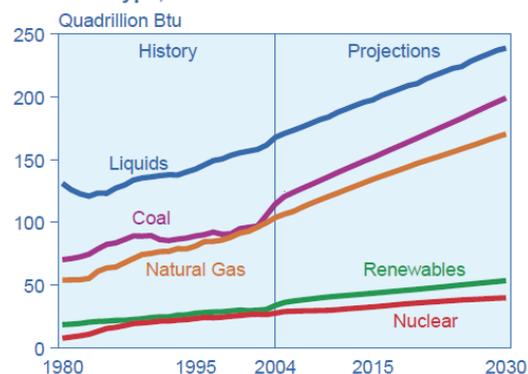
Statistical Review of World Energy 2007 (BP)

Figure 3. World Marketed Energy Use by Energy Type, 1980-2030



Sources: **History:** Energy Information Administration (EIA), *International Energy Annual 2003* (May-July 2005), web site www.eia.doe.gov/iea/. **Projections:** EIA, *System for the Analysis of Global Energy Markets* (2006).

Figure 4. World Marketed Energy Use by Fuel Type, 1980-2030



Sources: **History:** Energy Information Administration (EIA), *International Energy Annual 2004* (May-July 2006), web site www.eia.doe.gov/iea/. **Projections:** EIA, *System for the Analysis of Global Energy Markets* (2007).

図1 世界のエネルギー消費の変遷と予測
(左図 (1a) : 2006 年度版、右図 (1b) : 2007 年度版)

化学肥料の製造に着手しつつあるということです。これらの国では、石炭は着実に comeback を果たしつつあり、上述の EU の否定的な見通しに反して、石炭の利用は益々増えつつあります。

1-2 石炭はいつまで使えるのか？

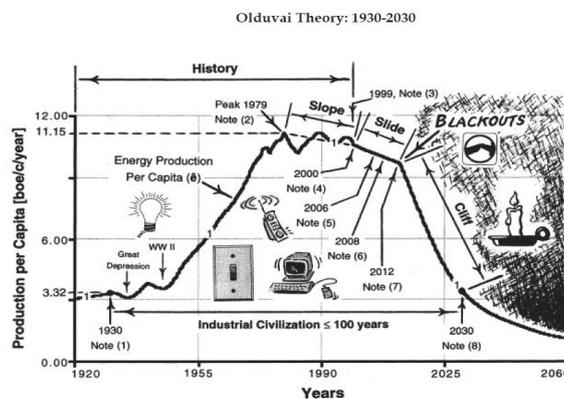
石炭が大量に使われるようになりつつあることは統計や予測にも表れています。

British Petroleum (BP) の *Statistical Review of World Energy 2007* によると、石油、天然ガス、石炭の可採埋蔵量 (R) はそれぞれ 1.2 兆バーレル (1730 億トン)、180 兆 m³ (石油換算 : 2760 億 toe)、9,090 億トン (6360 億 toe) であり、可採埋蔵量と年生産量 (P) の比、R/P はそれぞれ 40.5、63.3、147 年です。上述のように、石炭の R/P はつい数年前までは 200 年以上と言われていましたが、最近では毎年減り続けて、2007 年の統計で

は 147 年になっています。

図 1 a と 1 b には、米国エネルギー省が毎年公表するエネルギー消費の変遷と予測の 2006 年度版と 2007 年度版を示します。いずれも、2030 年まで化石資源の消費量が大きく増加するとの予測ですが、わずか 1 年で石炭消費の将来予測が大きく変化しました。2007 年度版に従えば、上述の EU のレポートが指摘するように、石炭の R/P は急激に減少していくことになります。

一方で、図 1 とは異なる予測も見られます。図 2 は、Duncan が一人当たりのエネルギー生産量 e (石油換算 barrel) のこれまでの変化と将来予測を図示したもので、



Notes: (1) 1930 => Industrial Civilization began when e reached 30% of its peak value. (2) 1979 => e reached its peak value of 11.15 boe/c. (3) 1999 => The end of cheap oil. (4) 2000 => Start of the "Jerusalem Jihad". (5) 2006 => Predicted peak of world oil production (Figure 1, this paper). (6) 2008 => The OPEC crossover event (Figure 1). (7) 2012 => Permanent blackouts occur worldwide. (8) 2030 => Industrial Civilization ends when e falls to its 1930 value. (9) Observe that there are three intervals of decline in the Olduvai schema: slope, slide and cliff - each steeper than the previous. (10) The small cartoons stress that electricity is the essential end-use energy for Industrial Civilization.

図 2 Olduvai Theory を表す図 (一人当たりのエネルギー生産量の年次変化を示す)

Olduvai theory と呼ばれています¹⁾。この名前は、旧石器時代の遺跡が発見されたタンザニア北部にある Olduvai 峡谷からとられたものです。 e は 1979 年に既にピークに達し、それ以降、徐々に減少しており、2012 年からは急坂を下るように減少し、2030 年にはピーク時の 30%にまで減少すると言うのです。そして、工業文明は終焉を迎えるというのが、Duncan の主張です。

この図の予測はあまりにも衝撃的であるので、疑い深い私はこの図の真偽を検討してみました。まず、表 1 に示した BP の Statistical Review of World Energy 2007 と国連

発表の人口推移から、1965年から2006年までの1人当たりの石油生産量を計算したところ、この図が作成された2000年までは非常によく一致しました。そして、Duncanが言うように、確かに1979年に1人当たりの石油生産量はピークに達し、その後緩やかに減少しています。ちなみに、 $e = 11.15 \text{ bbl/年/人} \doteq 1.6 \text{ toe/年/人}$ であり、世間で言われている数字に一致します（日本人は現在約4.3 toe/年/人のエネルギーを消費しています）。次に、2000年から2060年までの予測について検討しました。生産量の平均値 $\doteq 5 \text{ bbl}/(\text{人}\cdot\text{年})$ 、世界人口 $\doteq 80$ 億人とすると、2000～2060年のエネルギー総生産量 $\doteq 5 \text{ bbl}/(\text{人}\cdot\text{年}) \times 80 \text{ 億人} \times 60 \text{ 年} \doteq 2.4 \text{ 兆 bbl} \doteq \underline{3430 \text{ 億 toe}}$ となります。表1から、化石資源の可採埋蔵量の総計は約1兆toeですから、この図は今後60年間でその30%強が生産されると予測しています。可採埋蔵量が少なくなるにつれて生産が困難になることから、このような予測になったものと思われそうですが、やや少な目の予測のように思われます。しかし、いずれにしても、 e の値がすでにピークを過ぎて低下し始めていることは確かです。

次に、図1から2000年から2030年までにどの程度の化石資源が必要となるのかを計算しました。2000～2030年間の必要量平均値 $\doteq 520 \times 10^{15} \text{ Btu} \doteq 130 \text{ 億 toe/年}$ （1 Btu = $2.52 \times 10^{-8} \text{ toe}$ ）とすると、2000～2030年の総必要量 $\doteq 130 \text{ 億 toe/年} \times 30 \text{ 年} \doteq \underline{3900 \text{ 億 toe}}$ となり、化石燃料の可採埋蔵量の4割弱が使われることとなります。これは、図2よりは倍以上の速度でエネルギーが使われることを意味しています。

さて、図1と図2をどのように見ればよいのでしょうか。どちらも数字的には考え得る範囲ですが、図の表現法によって与える印象が大きく異なります。1人当たりのエネルギーの生産量は1979年にすでにピークに達しており、今後は急激に低下して2030年にはピーク時の30%に、さらに2060年には1/10以下にまで低下するのに、総エネルギー必要量は2030年まで右肩上がりに増加するのです。

一方、ごく最近の4月4日付けの朝日新聞夕刊は「鉄鋼用石炭化価格3倍」と報じました。新日本製鐵が豪州から購入する鉄鋼原料用石炭（原料炭）の2008年度の買

い入れ価格が、現行の1トン98ドルから300ドル前後に上がるというのです。国内の鉄鋼各社は、1年に7千万トン余り使う原料炭のすべてを輸入に頼っています。その約6割を占める豪州で今冬、大水害があったことと、中国の石炭消費の増加などによる需給の引き締まりの影響によるものです。図3左図に、我が国の石油、天然ガス、原料炭（Coking Coal）、一般炭（Steam Coal）の輸入価格のこの1年の推移を示しま

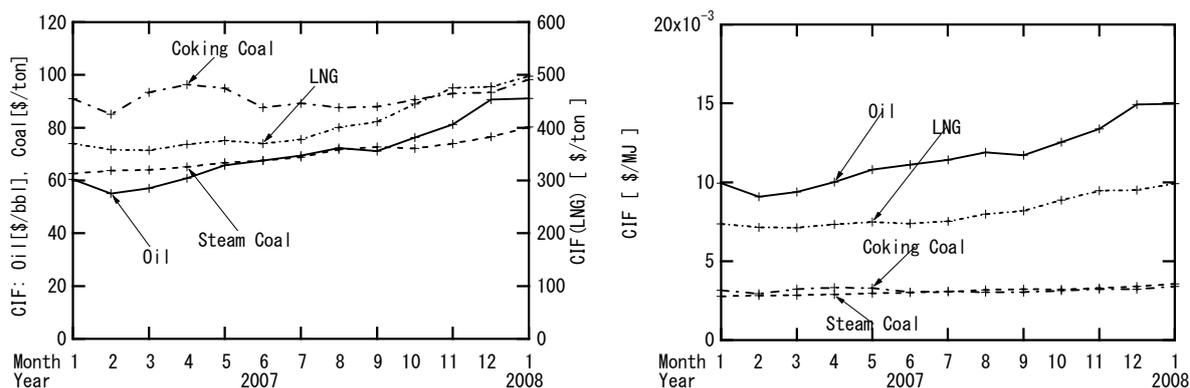


図3 化石資源のこの1年間の我が国の輸入価格推移(左図:石油連盟統計資料より、右図:左図を以下の換算係数で換算して作成、Oil = 6074 MJ/bbl, LNG = 50164 MJ/ton, Coking Coal = 28900 MJ/ton, Steam Coal = 26600 MJ/ton)

す。右図は、これを熱量ベースに換算したものです。熱量ベースでは、石炭の価格は石油の1/3~1/4と低いレベルで推移してきたが、原料炭についてはいまやそのような石炭に有利な状況も崩れようとしつつあります。前述のEUのレポートの危惧がはや現実のものとなりつつあるのでしょうか。

1-3 我が国の石炭エネルギー政策と技術開発計画

さて、エネルギーと石炭を巡る世界中のこのような急激で先行き不明な動きに対して、我が国ではエネルギーに関連して石炭の問題がどのように捉えられているのでしょうか。経済産業省HPによると、石炭は我が国のエネルギー政策上、次のように位置付けられています。『石炭は可採埋蔵量が多く世界各国に広く分布するので、石油や天然ガスに比べて供給安定性が高く、経済的に優れていることから今後も重要なエネルギーです。しかし、石炭は単位エネルギー当たりの二酸化炭素排出量が大い等の環境面での制約要因が多い。このため、クリーンコールテクノロジーの開発・普及

によりこれらの課題の克服に努めるとともに、産炭国との関係を強化しつつ海外からの安定的な供給を確保し、環境適合的な石炭利用の拡大を図ることが必要です。特に世界最先端の石炭・採掘技術をもつ我が国として、クリーンな石炭利用技術等をアジアを始めとする途上国に提供していくことは、地球環境問題の解決と安定供給の確保の双方に有用であり、こうした取組みを促進することとします。』 この基本方針に沿って、経済産業省「石炭安定供給施策研究会」では、2006年5月に、最近の国際エネルギー市場の構造変化を踏まえて、石炭の安定供給という政策目標を考える上で、

- (1) 透明で安定的な石炭市場の形成
- (2) ネットワークの構築
- (3) ポートフォリオの模索
- (4) エネルギー及び石炭の安定供給に資する技術開発
- (5) 技術の面的普及の促進

の5つの基本的方向性の重要性を指摘するとともに、それぞれの政策パッケージを提示しています。

今年の20年3月には、我が国が緊急にとりくむべきエネルギー技術開発について、経済産業省は「Cool Earth エネルギー革新技术計画」を発表しました。その冒頭を以下にそのまま引用します。

「平成19年5月24日、地球温暖化に関する総理のイニシアティブ「美しい星50（クールアース50）」が発表され、世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標が提案された。この目標の実現は、従来の技術の延長では困難であり、革新的技術の開発が不可欠であるとされている。

平成19年6月に開催されたハイリゲンダムサミットでは、気候変動が主要テーマの一つとなり、「2050年までに世界全体の温室効果ガスの排出量を少なくとも半減することなどを真剣に検討する」こと、技術開発については、「エネルギー安全保障を強化するとともに、気候変動を抑える鍵である」との位置づけでG8首脳の間で合意が得

られた。

エネルギー分野において、世界トップ水準の技術を有する我が国は、世界をリードできる技術分野に研究開発資源を重点化し、技術開発を加速・推進することにより、我が国の競争力を強化・維持しつつ、技術は我が国の貴重な資源であるとの認識に立った上で、国際的な連携を協力を推進し、世界全体での 2050 年までの大幅削減に積極的に貢献していくことが必要である。

このため、2050 年を見通した上で、エネルギー分野における革新的な技術開発の具体的な取組のあり方について検討を進めてきた。検討にあたっては、まず、2050 年の大幅削減に向け、我が国が国として重点的に取り組むべき技術を特定した上で、長期にわたる技術開発を着実に進めるためのマイルストーンとして、各技術の開発に向けたロードマップを作成した。

そして、これに基づいて 21 の重点的に取り組むべき技術、“エネルギー革新技術「21」”を選定されました。その中に、「革新的太陽光発電」、「先進的原子力発電」、「燃料電池自動車」、「バイオマスからの輸送用代替燃料製造」、「革新的製鉄プロセス」等と並んで、“高効率石炭火力発電”と“二酸化炭素回収・貯留（CCS）”が選定されています。2005 年に約 270 億トンと推計されている世界のエネルギー起源二酸化炭素排出量を 2050 年に半減するためには、世界経済が順調に成長を続けると仮定すれば、二酸化炭素換算で約 400 億トンを超えるエネルギー起源二酸化炭素排出量の削減を行う必要があるとされています。今回選定されたエネルギー革新技術が大規模な削減へどのように寄与するかについて、技術の開発がロードマップに沿って進展し、技術開発が加速的に進むと想定した試算を基に検討した結果、「21」の革新技術全体で、半減に要する削減量の約 6 割の削減に貢献できるということです。

1-4 なぜ石炭か？

私自身、20 歳台の後半から 30 年、「石炭を効率よくかつクリーンに利用する技術を開発する。」ということの一つの目的に掲げて、石炭のガス化、熱分解、溶剤抽出

などの研究に従事してきました。少しでも社会に役立つ研究をという思いと、石油危機で明らかになった我が国のエネルギーの海外依存性の大きさなどがその契機になりました。最近、CO₂による地球温暖化がクローズアップされる中で、石炭が地球温暖化の元凶であるので、ただちに使用をやめるべきだといった議論も見受けられます。しかし、一方では上述のような複雑で急激な変化も起こっています。エネルギー自給率がわずか4%に過ぎない我が国が石炭なしでやっていけるのか、いや石炭すら将来は輸入が難しくなるのではないのか、バイオマスなどの再生可能なエネルギーで将来は大丈夫か、等々と考えると、石炭の利用には確かにいくつかの問題がありますが、今後、中国、インドを始めとするアジアの諸国で大きくエネルギー消費量が増えて行く

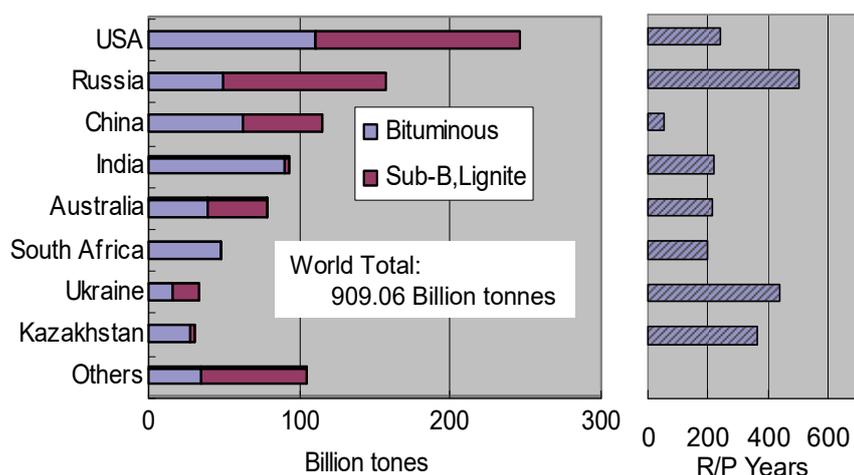


図4 各国の石炭の可採埋蔵量と可採年数（ロシアの可採年数は五百年以上である）

ことを考えれば、今後も石炭を大量に使用して行かざるを得ないことは明らかのように思えます。石炭は石油や天然ガスに比べて二酸化炭素の排出量が多いから使用量は減らすべきだと言うのはやさしいが、では石炭にとって代われるエネルギー源は存在するのでしょうか。水素エネルギー社会が実現されるとしたら、その水素源は石炭に求めざるを得ないとすら言われています。

ところで、石炭の埋蔵量が多いといっても我が国ではごくわずかを産出するだけで、

年間 1.5 億トンの石炭が輸入されています。これは石炭に限らず、実にわが国のエネルギーの 96%は輸入に頼っています。エネルギーセキュリティの面からも石炭を使わざるを得ないのは明らかではないでしょうか。

1-5 今後どのような石炭を使えるか？

前述のように石炭の埋蔵量は石油や天然ガスよりも多いのですが、現在我が国で製鉄や発電に用いられているのは瀝青炭と呼ばれる品位の高い石炭です。ところが、**図 4**に示すように、大量に石炭資源を有する米国、ロシア、さらに我が国が大量の石炭を輸入しているオーストラリアの石炭資源の半分は亜炭、褐炭、亜瀝青炭と呼ばれる品位の低い石炭です。したがって、今後はこれらの低品位の石炭を利用していく必要があります。**図 5**はオーストラリア、ビクトリア州の Loy Yang 炭鉱とそれに隣接する発電所の写真です。



図 5 オーストラリア、ビクトリア州の露天掘り褐炭炭鉱とそれに隣接する火力発電所

この地域には 300 億トンにも達する褐炭が埋蔵していると言われています。Loy Yang 炭鉱は炭層が 60m にも及ぶ広大な炭鉱で、露天掘りされた褐炭は隣接する火力発電所にベルトコンベアで運ばれて燃焼・発電に利用されています。この地域にある発電所

だけでビクトリア州の電力需要の80%を賄っています。しかし、このように莫大な資源量を誇り、瀝青炭に比べて格段に安価である褐炭も輸出はされていません。その理由は、褐炭などの低品位の石炭は酸素含有率が高く、また一般に多量の灰分や水分を含むため、発熱量が低いからです。最近、前述のように、製鉄用の高品位炭の価格が大幅に上昇するとともに、近い将来にはこれらの高品位炭の供給が逼迫することも予想されています。これらのことを考えると、我が国にとっては、今後は亜瀝青炭、褐炭を我が国に輸入・利用するための多面的方策が緊急・不可欠になると考えられます。

1-6 褐炭を利用するために必要な技術開発は何か

石炭利用は、経済産業省の政策にあるように、我が国のエネルギーセキュリティと国際的視野からのエネルギー・環境問題への貢献という観点から考える必要があります。石炭利用のためには長期的視野に立った研究・技術開発とともに、産炭国との緊密な友好・協力が不可欠です。

褐炭利用のもう一つの視点として、それを単に発電用として用いるだけではなく、石油代替の燃料・化学原料源として利用する途も考えて行く必要があります。

その方法として、最初に述べたように、現在は高温高压下のガス化による水素、合成ガスへの変換を経ての燃料・化学原料の製造と、高压水素存在下での直接液化による燃料・化学原料化が検討・実用化されています。

これらの変換技術は非常に有望であり、それを一層高効率化する努力は引き続き必要です。一方で、より温和な反応条件で燃料・化学原料化する技術の開発も必要です。

図6は、化石資源中の炭素と主要な炭化水素、炭素酸化物中の炭素の酸化数を比較したものです²⁾。

また、図7にはこれらの炭素化合物の燃焼熱、ならびに標準化学エクセルギーと炭素の酸化数との関係を示します。燃焼熱、あるいは標準化学エクセルギーと炭素の酸化数の間に非常によい相関関係が成立することがわかります。

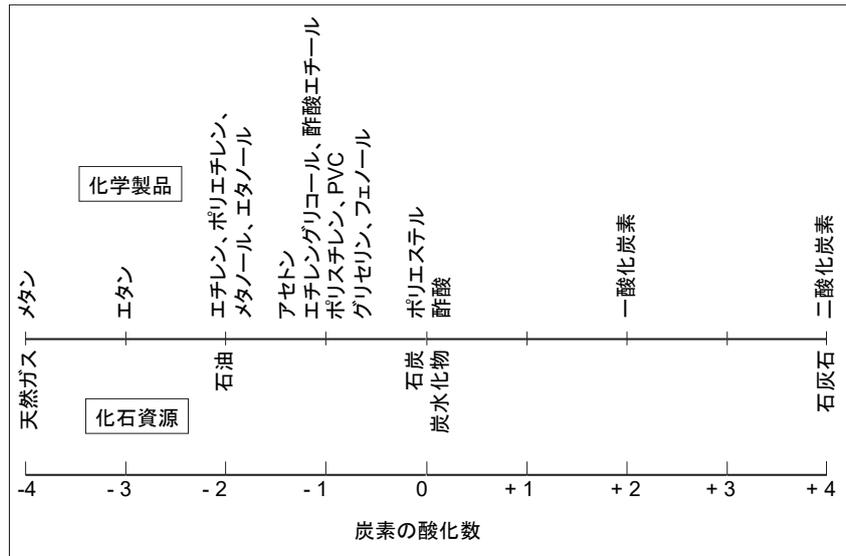


図 6 化石資源中の炭素と主要な炭化水素、炭素酸化物中の炭素の酸化数の比較

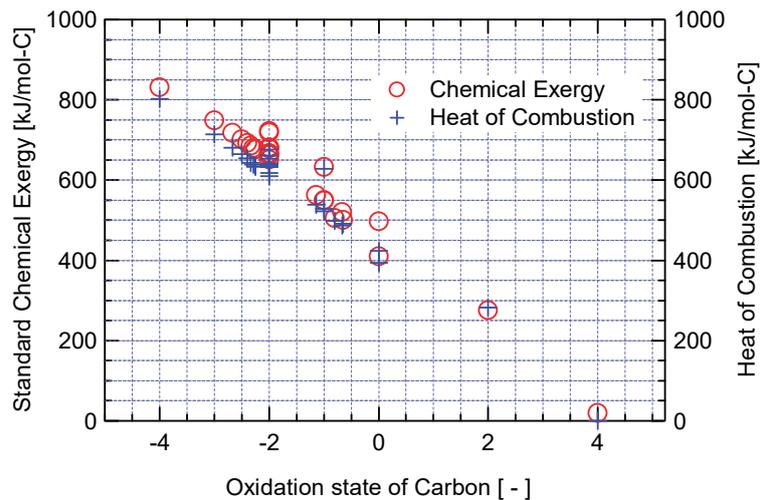


図 7 炭素化合物、化石資源の燃焼熱、あるいは標準化学エクセルギーと、それに含まれる炭素の酸化数との関係

これらの図からわかることは、可能な限り酸化数の近い間での変換がエネルギー的に有利であるということです。したがって、石炭を石炭と酸化数の近い化学原料へ変換するような反応経路、技術の開発も非常に有益であると思われます。

2. 石炭の高効率変換技術の開発を目指して

2-1 溶剤抽出による石炭のフラクショネーション^{3,4)}

最近の分析技術の進歩によって石炭の構造が解明されつつあります。図 8 に示す瀝

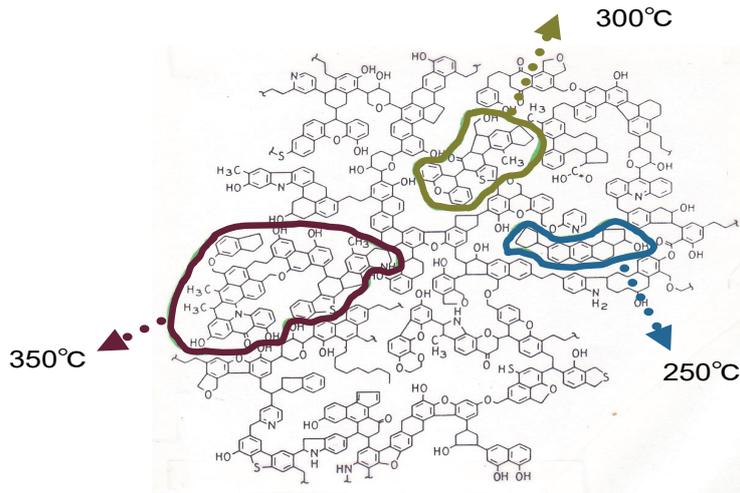


図 8 瀝青炭の構造 (Shinn のモデル) (抽出温度の上昇とともに、より大きな分子が抽出されるようになる。)

青炭の化学構造の例からわかるように、石炭中には比較的 low molecular weight の成分が含まれており、それらが凝集して石炭が固体を形成しています。もし、これらの low molecular weight 成分を温和な条件で取り出すことができれば、上で述べた酸化数の近い物質への変換と言えます。そこで、我々は石炭の溶剤による抽出に注目しました。従来より、ピリジンなどの極性溶剤を用いる石炭の抽出は石炭の構造解明の手段として用いられてきました。これに対して、我々は図 9 に示すように、350°C 程度までの石炭が分解しない温度において非極性溶剤を連続的に石炭層に通じながら抽出する方法を提案しました。

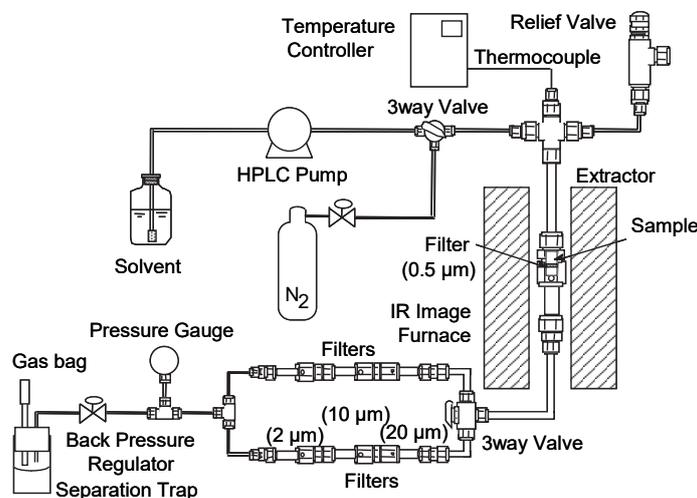


図 9 流通溶剤による石炭の抽出装置

この方法によると、室温では石炭はほとんど抽出されないが、温度が上昇するに従って徐々に低分子量成分から抽出され、高温になるとより高分子量の成分が抽出されるようになります。抽出物は室温でも溶剤に溶けている成分（Soluble と呼ぶ）と室温では固体として析出する成分（Deposit と呼ぶ）成分に分離されます。

図 10 はテトラリンを溶剤として、石炭化度の異なる 20 種類の石炭を 350℃において抽出した結果を示します。褐炭から半無煙炭にわたるほとんどの石炭が大量に抽出され、特に瀝青炭では 80%以上も抽出される石炭があることから、図 8 に示したような石炭の構造が妥当であることが示されました。抽出物はほとんど灰分を含まないので、クリーンな燃料や化学原料源の利用が期待されます。

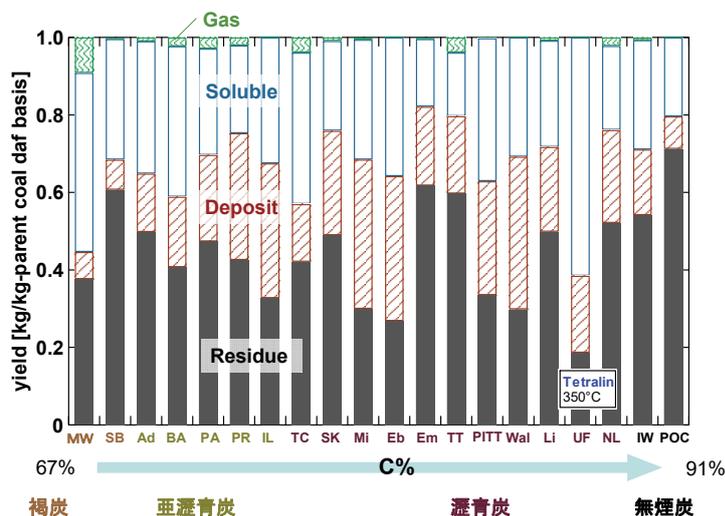


図 10 各種の石炭をテトラリンによる抽出結果（抽出温度 350℃）

2-2 褐炭の水熱抽出と抽出物の水熱ガス化^{5,6)}

前に述べたように、褐炭は一般的に含水率が高く、また含酸素官能基を多く含むため発熱量が低いという問題を抱えています。また、脱水された褐炭は高い自然発火性を持つため、貯蔵・運搬に際しては脱水に加えて改質が不可欠となります。我々は、350℃程度における水熱処理が褐炭中のカルボキシル基、カルボニル基を選択的に除去して、発熱量の向上、含水率の低減、自然発火性の抑制を実現できる脱水・改質法であることを示しました。しかし、この操作を単独で実施するのは非経済的である上

に、大量に副生する有機物を含んだ水溶液の処理が必要になるなどの新たな問題が生じてきました。

そこで、次に、水熱処理を単なる脱水・改質操作に留めず、より積極的に褐炭を抽出する操作（水熱抽出）とするとともに、得られる水溶性の抽出物を水熱抽出と同条件でガス化する水熱ガス化プロセスを水熱抽出操作に直結して実施すれば上記の諸問題を解決できると考えました。ここでは、褐炭の水熱抽出、褐炭抽出物の水熱ガス化、さらに水熱抽出と水熱ガス化を連結した操作について紹介します。

①褐炭の水熱抽出

図 9 と同様の装置を用いて、7 種類の褐炭を 300, 350°C において水熱抽出した時の収率を図 11 に示します。いずれの抽出温度においても、より低品位な試料ほど高い抽出率を示します。350 °C の水熱抽出における BP (C : 54.5 %) と MB (C : 74.4 %) の抽出率は、それぞれ 70、40 % であり、LY 炭 (C : 66.9 %) の抽出率は 54 % でした。比較として用いたバイオマス SD (C : 47.3 %) の抽出率は 95 % にも達しました。また、瀝青炭である PT (C : 81.2 %) の抽出率は約 22 % でした。これは、350 °C の水はテトラリンと比べて瀝青炭を膨潤できず、また瀝青炭に含まれる成分を溶解できないためです。

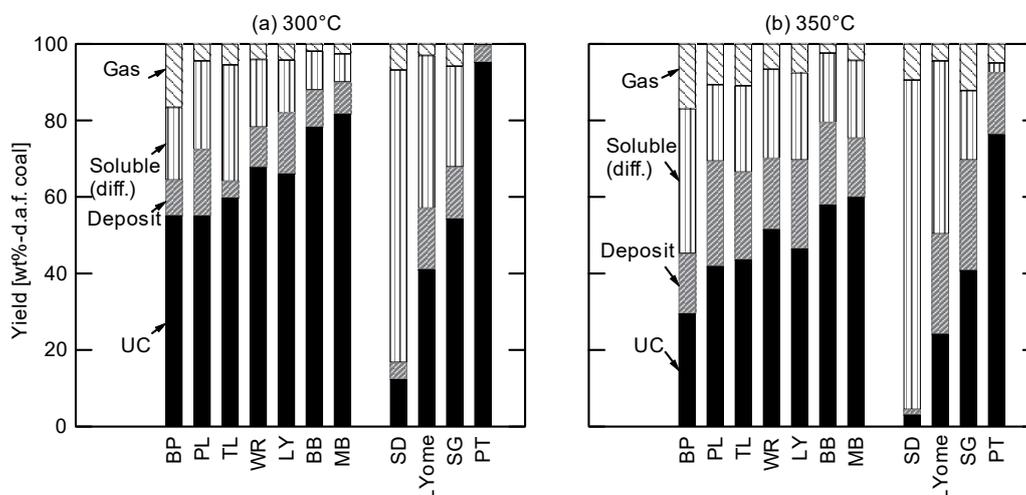


図 11 水を用いて、各種試料を(a) 300 °C、(b) 350 °C で抽出して得られた各生成物の収率

300°C の水熱抽出における抽出率は、Deposit と Soluble を含む水溶液をリサイクルして用いることによってさらに向上することができることを、モデル溶媒としてフェノール水溶液を用いて水熱抽出した結果より確認しました。いずれにしても、300～350°Cの水熱条件下において褐炭の約半分を抽出できることが明らかになりました。抽出物は、抽出温度では全てが水に溶解しているが、室温に冷却すると、約半分が固体として析出します。

図 12 に、350 °C の水熱抽出によって得られた Soluble と Deposit の分子量分布を示します。Deposit はいずれも分子量 1000 以下の成分で、Soluble はいずれも分子量 500 以下の成分で構成されていました。この分子量分布に相当する成分は原炭にも含まれていることと、分解を伴う抽出が起こっていることを考え合わせると、Deposit と Soluble は原炭中の低分子量成分がそのまま抽出されたものと、水熱条件下で分解、

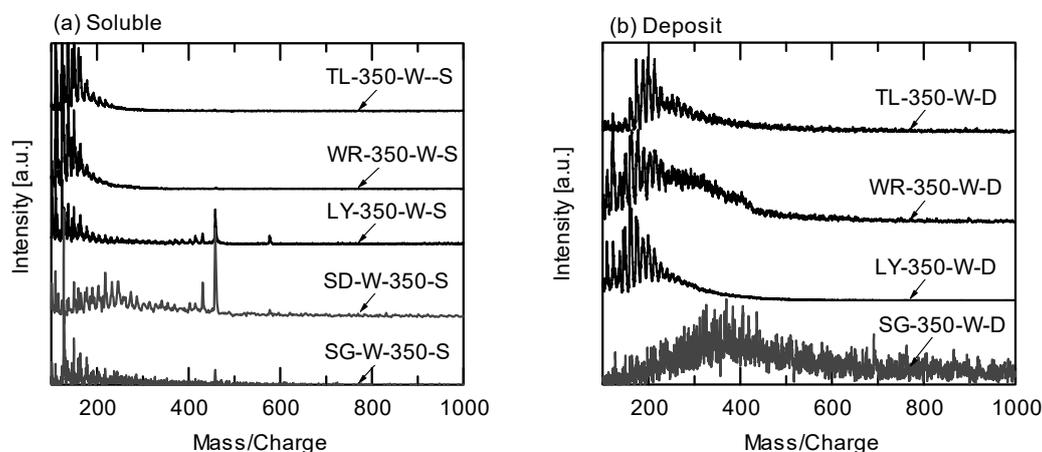


図 12 得られた(a) Soluble、(b) Deposit の分子量分布

低分子化した成分が抽出されたものを含むと考えられます。350 °C の亜臨界水は分子量 1000 程度までの成分を溶解できるが、常温では分子量 500 以下の成分しか溶解できないこともわかります。

②新規 Ni 担持炭素触媒による水溶性有機物の水熱ガス化

我々は、種々のカチオンで交換したイオン交換樹脂を 500～900°Cで熱分解・炭素

化するという簡単な操作で、多孔性炭素中に大量の金属が高分散して存在する特異な炭素多孔体を製造できることを明らかにしました。図 13 は、弱酸性の陽イオン交換樹脂（三菱化学 WK-11）を Ni でイオン交換してから 500℃で焼成して製造した Ni 担持炭素多孔体の SEM、ならびに TEM 写真を示します。得られた炭素多孔体は元の樹脂の球状形状を保持しており、非常に硬いものでした。表面積は約 200 m²/g で、ミクロ、マクロ細孔をともに有しています。最大の特徴は、Ni の含有率が 50wt%にも達し、かつそれが、TEM 写真からわかるように、3～4 nm の Ni 超微粒子として存在していることです。我々はこのようにして調製した炭素多孔体を触媒として用いることを検討してきました。

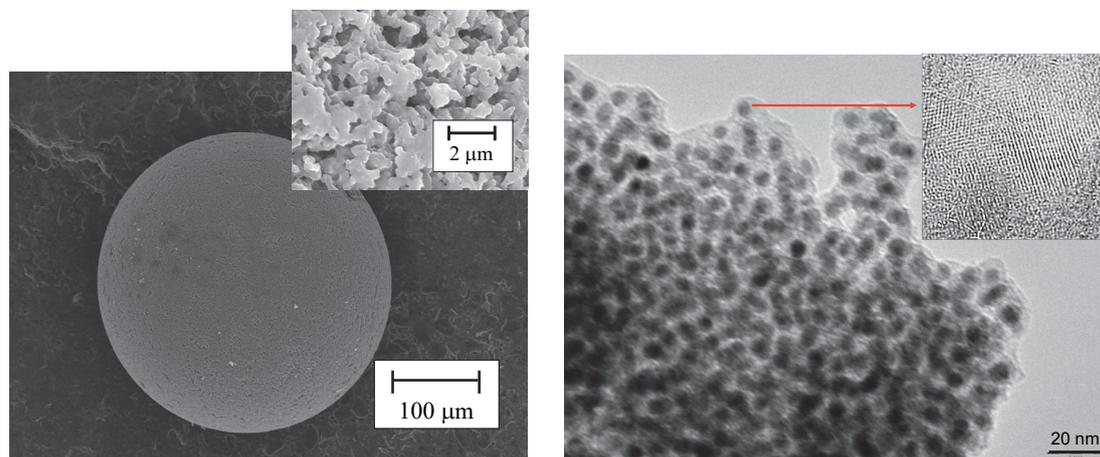


図 13 イオン交換樹脂を前駆体として調製した Ni 担持炭素触媒の SEM(左)と TEM(右)像

Ni は水蒸気改質用の触媒としてよく知られているので、調製した Ni 担持炭素多孔体の水蒸気改質反応への適用を試みました。その際に、担体が炭素であることの特徴を生かすために、水溶性の有機物の水熱条件下でのガス化を試みました。

図 14 は、種々の低品位炭の抽出物を、350℃で Ni/C 触媒を用いて水熱ガス化して得られた各生成物の収率を、各抽出物に含まれる炭素基準で示します。いずれの低品位炭から調製された Soluble も完全にガス化され、水素、メタン、二酸化炭素に転換されました。Ni/C 触媒を用いることにより、350℃の水熱条件下で、分子量 250 までの水溶性炭化水素を完全にガス化できることがわかりました。

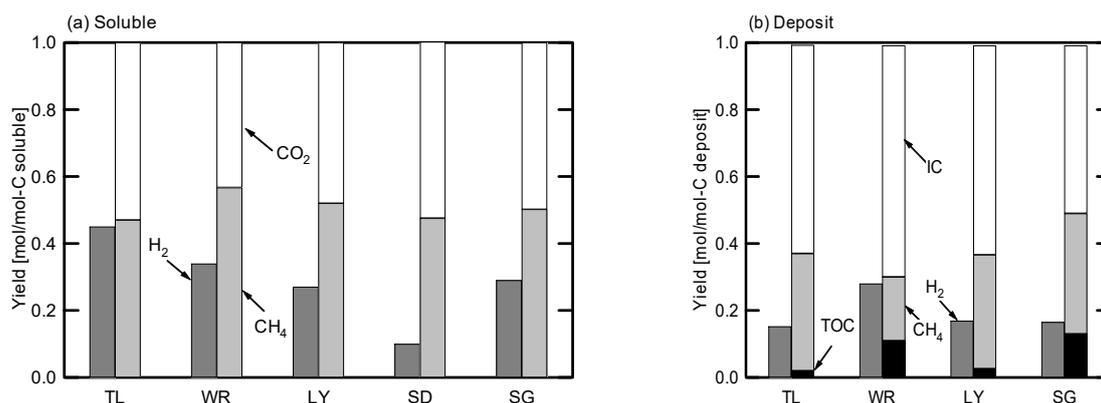


図 14 (a) Soluble、(b) Deposit を触媒水熱ガス化して得られた各生成物の収率

Soluble の触媒水熱ガス化によって、Soluble に含まれる炭素 1 mol 当たり 0.09 ~ 0.45 mol の水素と 0.47 ~ 0.57 mol のメタンが得られました。

一方、Deposit のガスへの転化率は炭種に依存しました。生成した二酸化炭素は、水酸化ナトリウム水溶液に溶解した状態で回収された (図中の IC) ため、生成ガスはメタンと水素のみが存在する高品位な燃料ガスでした。図中の TOC は、触媒に接触後も水酸化ナトリウム水溶液中に残留した有機炭素分であり、ガス化されなかった Deposit に相当します。TL と LY から調製された Deposit は、ほぼ完全にガス化されましたが、WR と SG から得られた Deposit のガスへの転化率は、それぞれ 0.90、0.87 でした。図 12b に見られる高分子量成分に富む Deposit ほど転化率が低いことがわかり、Ni/C を用いた触媒水熱ガス化が有効である上限の分子量が存在することが示唆されました。室温で固体である炭化水素であっても、水酸化ナトリウム水溶液に溶解するものであれば、流通式の操作で Ni/C 触媒を用いた水熱ガス化を実施できることがわかりました。

③ 褐炭の水熱抽出と抽出物の水熱ガス化の連結

①より 300~350°Cでの水熱抽出により褐炭の半分程度が抽出されること、②より褐炭由来の水溶性有機物が同じく 300 から 350°C程度で我々の開発した新規な Ni 担

持炭素触媒により完全にガス化されることがわかりました。さらに、水熱抽出と水熱ガス化の圧力条件も同じでした。これらの結果から、水熱抽出と水熱ガス化を独立に行うのではなく、連結して行えばエネルギー効率が大幅に改善されることが示唆されました。この考え方の妥当性を検討するために、抽出器の後に Ni 担持炭素触媒を充填した反応器を直結し、同じ温度・圧力下で水熱抽出と水熱ガス化を実施しました。その結果の一例を、**図 15** に、石炭中の炭素 100 mol を基準にした物質収支として示します。図には、これらの物質収支と各成分の低位発熱量を用いて推算したプロセスの熱効率も示します。乾燥試料基準で原炭の発熱量は 43.9 MJ であり、全ての生成物の発熱量の合計は 42.4 MJ でした。したがって冷ガス効率は 0.97 になります。また、原炭と改質炭に付着する水を考慮した場合、冷ガス効率は 1.07 (42.0 MJ/39.0 MJ) となります。これらの結果より、本プロセスが非常に高効率の褐炭転換プロセスであることが示されました。

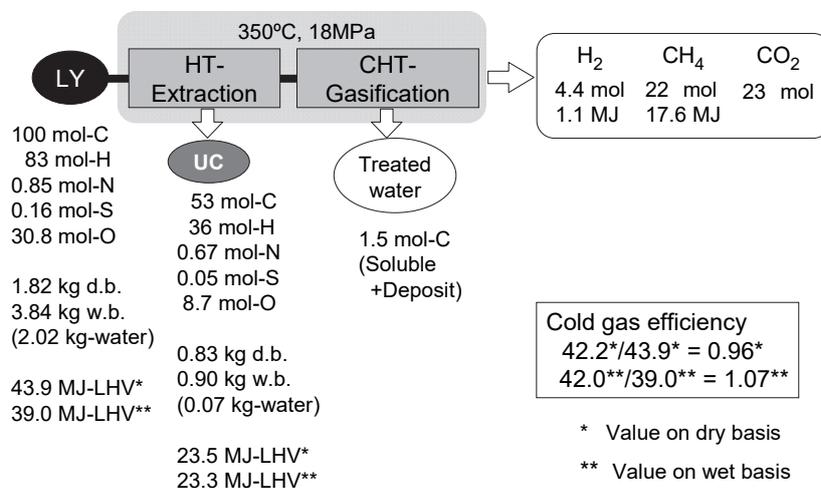


図 15 100 mol の炭素を含有する LY 炭に 350 °C の水熱抽出－触媒水熱ガス化プロセスを適用したときの物質収支とエネルギー収支

3. おわりに

Olduvai theory は一人当たりのエネルギー生産量 e は 1979 年に既にピークに達した後、徐々に減少しており、2012 年からは急坂を下るように減少し、2030 年には工

業文明は終焉を迎え、工業文明の寿命は高々100年に過ぎないと予測しています。当然かもしれませんが、化石資源に代わるエネルギー源が見出されない限り、いつかは工業文明は終焉を迎えるのです。石炭の高効率利用技術が工業文明の寿命の延長に少しでも寄与できれば幸いです。

参考文献

- 1) Richard C. Duncan: The peak of World Oil Production and the Road to the Olduvai Gorge, Pardee Keynote Symposia, Geological Society of America Summit 2000, Reno, Nevada (Nov. 13, 2000).
- 2) Siirola, J.J.: Sustainability in the Chemical and Energy Industries, Plenary Lecture of Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh (Sep. 13, 2005).
- 3) Miura K., M. Shimada and K. Mae: *15th Pittsburgh Int. Coal Conf.*, Paper No.30-1, (Pittsburgh, 1998)
- 4) Miura, K., H. Nakagawa, R. Ashida and T. Ihara: *Fuel*, **83**, 733 (2004).
- 5) Miura, K., H. Nakagawa, M. Miwa and T. Tamura: *Int Sym Chem React Eng*, Paper No. 169. (2002)
- 6) Nakagawa, H., A. Namba, M. Böhlmann and K. Miura: *Fuel*, **83**, 719 (2004).