

# DMSO 中での酸素酸化による石炭の可溶化

鶴田 稔・佐藤 毅

## Dissolution of Oxidation Treated Coals in DMSO

Minoru TSURUTA, Takeshi SATO

(昭和58年10月31日受理)

In the reaction of oxidation of coals in DMSO-t-BuOK solution, the influences of reaction conditions on the yield of products were studied. At the temperature of 70°C, the Miike coal was dissolved until 95% in DMSO-t-BuOK. The yield of product still increased with the increase of temperature under mild condition, but higher than 90°C it leveled off.

The influence of the concentration of water in DMSO solution was specific for dissolution, and maximum value of yield was obtained at the concentration of 10% water. But more than 10%, the yield of product decreased with the increase of the concentration of water.

This reaction was mild and the coal was oxidized and dissolved into the solution as the high molecular weight compounds. The good yield of DMSO-soluble products was obtained.

### 1. 緒 言

石炭の溶媒抽出、あるいは溶媒可溶化の手法として、石炭の芳香核へのアルキル基またはアシル基の導入によるもの<sup>1)2)</sup>、あるいは芳香環の環元により飽和環にして溶解度を高める方法<sup>3)</sup>のほか、結合鎖の切断により石炭を低分子化して溶解性を上げる方法が知られている。アルカリ水溶液中における加水分解<sup>4)</sup>が著名であるが、Ross<sup>5)</sup>、大内<sup>6)</sup>らはアルコール-アルカリ中での加水分解を報告している。またエーテル結合、メチレン結合切断により低分子化する方法として、フェノール溶媒中強酸による接触解重合があり、詳細な検討がなされている<sup>7)8)</sup>。なお工業的には370°Cあるいは400°C以上での熱分解を伴う溶剤分解抽出、水素化分解抽出などがあり報告の数も多い。しかし、溶媒可溶化の手段として、石炭を有機溶媒中で酸化処理して低分子化させ、溶媒可溶化させる試みはほとんど行なわれておらず詳細は明らかでない。

本報では、溶媒として比較的酸化に対し安定で、塩基性溶媒でもあるジメチルスルホキシド(DMSO)を用い、アルカリとしてカリウム-t-ブトキシド(t-BuOK)を加えた水溶液中で常圧酸素酸化を行ない、石炭の溶媒可溶化を検討した。石炭質の大部分は70°C以下の穏やかな条件下でt-BuOK/DMSOに溶解し、ほとんど灰を含まぬDMSO可溶

物を好収量で得た。可溶物の収量は反応温度、DMSO溶液中の水の濃度、アルカリ添加量などに大きく依存し、最適条件が認められたほか、反応生成物の元素分析結果より得た2, 3の知見も報告する。

### 2. 実験および方法

#### 2・1 試料

試料は三池炭、赤平炭および大夕張炭を用いた。各々65~115メッシュに粉碎、篩別したものを十分真空乾燥して実験に供した。試料石炭の工業分析値および元素分析値を表1に示した。DMSOおよびt-BuOKは市販試薬をそのまま用いた。

#### 2・2 実験装置および操作

反応は回転計付カキマゼ機、酸素導入管および冷却器を備えた200ml三口フラスコを用いて恒温槽中で行なった。

反応操作はまずフラスコに試料石炭2gを精秤し、DMSO水溶液50mlおよび所定量のt-BuOKを加え、恒温槽中にセットし、酸素を吹き込みながら30°C~90°Cで一定時間かきまぜを続けた。酸素の導入は常圧、流通式とし、フローメータより一定流量の酸素を供給した。回転速度は100rpm以上であれば収量に変化がみられなかったため、300rpm一定として反応を行なった。

反応生成物の処理は図1に示す方法に従って行

表 1 試料石炭の分析値

元素分析

	C %	H %	N %	S + O %
三 池	82.0	5.5	0.9	11.7
赤 平	77.8	5.6	0.8	15.8
大夕張	81.5	5.6	1.4	11.5

工業分析

	水分%	灰分%	揮発分%	固定炭素%
三 池	2.6	9.9	36.3	51.2
赤 平	3.3	3.0	40.8	52.9
大夕張	1.2	5.7	39.3	53.8

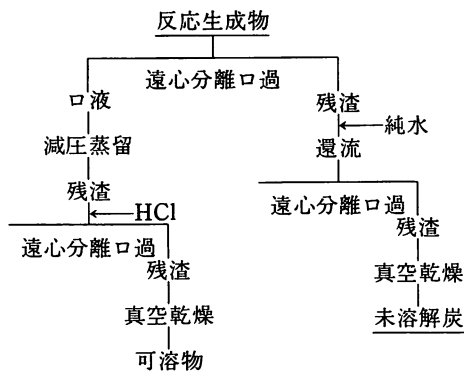


図 1 反応生成物の処理法

なった。反応終了後直ちに純水でフラスコ内容物を洗い出し、未溶解物を遠心分離した。残渣はなお溶媒 DMSO を含むため、100 ml の純水を加えて 1 時間環流、洗浄後遠心分離し、残渣を 40°C で真空乾燥、秤量して未溶解炭量とした。

反応溶液は、減圧下で水および DMSO を留去して、得られた残留物を 500 ml の純水で希釈後塩酸を

加えて微酸性とし、一夜静置して沈殿を成長させたのち遠心分離した。これを水洗後真空乾燥、秤量して可溶物量とした。

### 3. 結果および考察

三池炭、赤平炭および大夕張炭についての反応条

表 2 反応条件と反応生成物収量

試 料	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	t-BuOK 添加量 (倍)	H <sub>2</sub> O / DMSO 溶液 (%)	可溶物収量 (%)	未溶解炭収量 (%)	
三 池 炭	30	5	5.0	10	26.0	78.2	
	50	5	"	"	92.1	17.1	
	70	5	"	"	95.4	7.0	
	90	5	"	"	88.1	4.3	
	70	0.5	"	"	25.4	78.4	
	"	1	"	"	71.4	30.4	
	"	3	"	"	93.7	9.6	
	"	10	"	"	90.5	4.7	
	"	5	"	"	0	85.4	29.8
	"	"	"	"	20	83.1	18.1
	"	"	"	"	30	33.4	71.2
	"	"	"	"	50	11.6	90.9
	"	"	"	"	100	2.0	98.8
	"	"	"	0	10	0.0	101.5
	"	"	"	1.0	"	70.7	31.8
赤 平 炭	"	"	3.0	"	94.5	10.4	
	"	"	8.0	"	74.1	27.3	
	70	0.5	5.0	10	26.1	75.8	
	"	1	"	"	50.7	48.9	
大 夕 張 炭	"	3	"	"	85.2	15.9	
	"	5	"	"	95.8	6.5	
	"	10	"	"	94.0	4.0	
	70	1	5.0	10	22.2	78.7	
	"	3	"	"	40.9	62.0	
"	5	"	"	63.4	41.0		
"	10	"	"	91.5	14.1		

DMSO中での酸素酸化による石炭の可溶性

表3 反応生成物の元素分析値

	生成物	C %	H %	N %	S + O %	ash
三池	可溶物	59.4	4.0	0.7	35.8	0.4
	未溶解炭	66.5	4.6	0.8	28.1	22.3
赤平	可溶物	52.6	4.2	1.3	41.9	0.3
	未溶解炭	65.6	4.8	1.3	28.2	10.7
大夕張	可溶物	56.2	3.9	1.1	38.7	0.4
	未溶解炭	51.2	4.1	0.7	44.0	6.3

件と実験結果を一括して表2に示し、得られた可溶物および未溶解炭の元素分析値を表3に示した。可溶物と未溶解炭の収量はいずれも無水無灰試料に対する重量%である。アルカリ添加量は無水試料に対するt-BuOKの重量倍率で、また酸素供給量はいずれも600 ml/minで一定である。

可溶物の性状はさらさらした脆い固体で、粘結性はなく、灰分は0.4%以下である。いずれもC%が原炭に比べかなり減少している反面、S+O%が大巾に増加していること、また炭種および反応条件により多少の差異は認められるものの、得られた可溶物はほぼ一様な性状を示していることから、DMSO可溶物は明らかに石炭が酸化分解をうけて生成した、比較的安定な一連の物質であると考えられる。

三池炭、赤平炭および大夕張炭について反応時間と反応生成物収量との関係を図2に示した。3種の試料石炭はC%が77.8~82.0%で類似した炭化度を示しているが、可溶性の速度は炭種により異なることが認められた。三池炭はDMSO中で酸素によりすみやかに酸化分解を受け、反応開始後30分で可溶物収量が急激に増加し、同時に未溶解炭収量は減少する。可溶物収量は5時間の反応で最大収量95%を与え、10時間後ではやや減少する。赤平炭もほぼ三池炭に近い傾向を示しているが、大夕張炭は誘導期間が長く、反応開始10時間後に可溶物収量がピーク

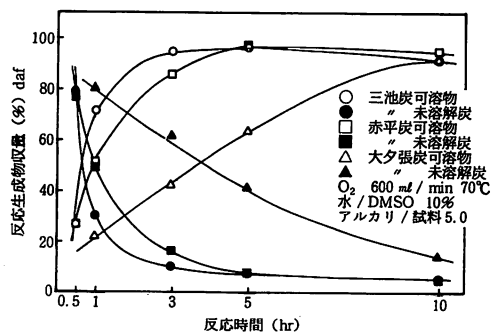


図2 反応時間と反応生成物収量の関係

に達することが認められた。

石炭の湿式酸化においては比較的炭化度の低い石炭の場合、ゆるやかな条件で容易に反応が進行し溶液化することは良く知られているが、t-BuOK/DMSO中での酸化ではより高炭化度炭でも穏和な条件で反応が進行し、かつ可溶物収量が高いことが特徴的である。三池炭について反応温度と反応生成物収量との関係を図3に示した。可溶物収量は30°Cから50°Cにかけて急激に増加し、70°Cで最大収量を示しているが、90°Cでは逆に減少している。また未溶解炭収量も70°C以上でなお減少が続いていることから、70°Cを境に可溶物の分解が生じていることが推測される。

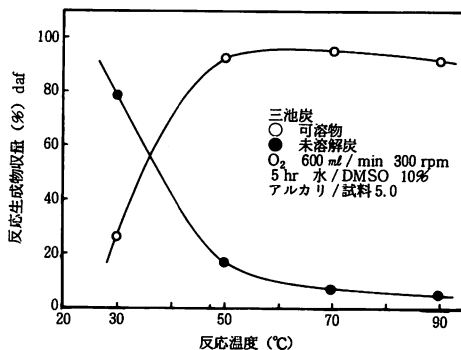


図3 反応温度と反応生成物収量の関係

DMSOは有機酸化反応の溶媒として用いられるほか、芳香族系の抽出溶媒としても知られており、また少量の水を添加し選択性を高めることも工業的に行なわれている。本研究においても、DMSO溶液中の水が反応生成物収量に特異的な効果を示すことが確かめられた。図4に三池炭について、DMSO溶液中の水の濃度と反応生成物収量との関係を示した。反応生成物収量には水の濃度10%付近に転位点が認められた。水を含まぬDMSO中の反応では86%の可溶物が得られるが、少量の水の添加により可溶物収量は増加し、水の濃度10%で最大収量95%

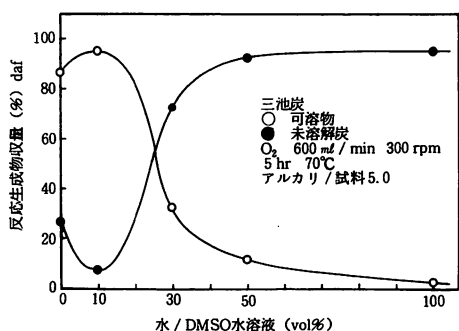


図4 水 / DMSO水溶液と反応生成物収量の関係

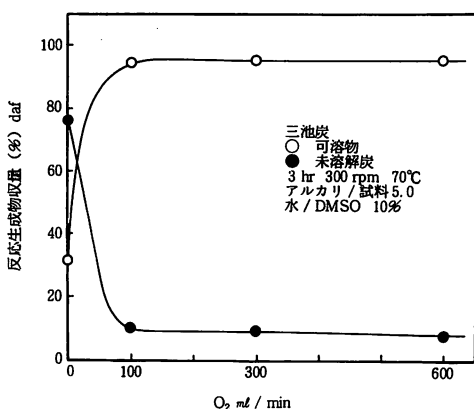


図5 酸素供給量と反応生成物収量の関係

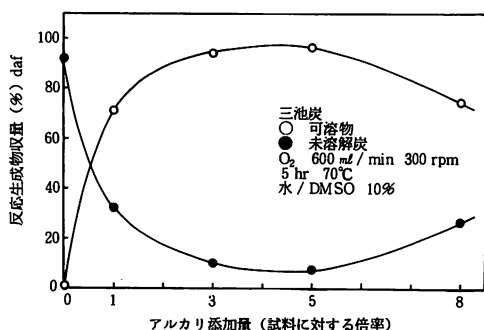


図6 アルカリ添加量と反応生成物収量の関係

を示す。同時に未溶解炭収量は最少となる。DMSO中の水の濃度が10%以上になると可溶物収量は急激に低下し、t-BuOK/水中ではわずかに2~3%が可溶化するに過ぎない。また図6に示すように水の濃度10%においても、酸化処理しないと、可溶物収量は30%程度しか得られない。しかし少量の酸素の供給と共に可溶物収量は急増し、100 ml/min以上酸素供給量を増やしても可溶物収量は変わらない。これら

の結果から、DMSO中での酸素酸化による石炭の可溶化は、石炭の酸化に伴うDMSOへの溶解とt-BuOKのアルカリとしての作用が複雑に関係しているものと思われる。

石炭のアルカリ湿式酸化では、石炭は酸化の進行と共に順次溶解し、生成する高分子酸はアルカリの作用で水溶液中に分散安定化する利点がある。t-BuOK/DMSOのアルカリとしての効果はKOH/水に比べはるかに強い<sup>9)</sup>ことから、t-BuOK/DMSO中における石炭の酸化では、少量のt-BuOKの使用で反応が円滑に進行することが期待される。事実、図7に示すように、アルカリを含まぬDMSO中で三池炭を酸化しても可溶化は認められないが、少量のt-BuOKの添加で著しく可溶化が進行する。t-BuOKの添加量1倍では可溶物収量71%、添加量3倍では可溶物収量95%が得られた。また過剰にアルカリを使用した場合、可溶物収量は逆に減少し、かつ未溶解炭収量が増加することから、却って反応の進行が抑制されるものと考えられる。

#### 4. 結 言

三池炭、赤平炭および大夕張炭をt-BuOK/DMSO水溶液中で酸素酸化した場合、室温から70°Cまでの穏やかな条件下で反応は容易に進行し、DMSO可溶物を好収量で得ることを認めた。

可溶化に及ぼすDMSO水溶液の作用はきわめて選択的で、DMSO溶液中の水の濃度が10%のとき可溶物収量は最大となり、水の濃度10%以上では急激に収量が低下し、DMSOを含まぬときはほとんど可溶化しない。

少量のt-BuOKの存在で反応は促進されるが、良好な収量を得るにはt-BuOKは無水試料に対し2~3倍の使用が望ましい。

可溶物はほとんど灰を含まぬC: 53~60%、S+O: 36~42%の脆い固体で、石炭の酸化分解により生じた高分子酸であると考えられる。

終りに、本研究において元素分析をしていただいた秋田大学鉱山学部資源工学科猿田真司技官に深く感謝の意を表します。

本研究の一部は昭和58年10月7日、化学系協会連合東北地方大会において講演したものである。

#### 文 献

- 1) C. Kröger, H. G. Rabe, B. Rabe, Brennstoff-

DMSO中での酸素酸化による石炭の可溶化

- Chem., 43, 179 (1962)
- 2) W. Hodek, G. Kölling, Fuel, 52, 220 (1973)
  - 3) 塚島寛, 加藤勉, 脇田文雄, 車哲治, 根井仁三郎, 燃協誌, 55, 254 (1976)
  - 4) F. G. Parker, J. P. Fugassi, H. C. Howard, Ind. Eng. Chem., 47, 1586 (1955)
  - 5) D. S. Ross, J. E. Blessing, Fuel, 58, 443, 438 (1979)
  - 6) 大内公耳, 真壁正孝, 燃協誌, 57, 249 (1978)
  - 7) L. A. Héredy, M. B. Neuworth, Fuel, 41, 221 (1962)
  - 8) 伊牟田和敏, 山下安正, 大内公耳, 田中秀夫, 燃協誌, 44, 582 (1965)
  - 9) 神谷佳男, 「有機酸化反応」, pp. 93, pp. 371 (1973) 技報堂