

学 位 論 文 題 名

# 石炭液化用溶剤ならびにニードルコークス原料油の水素 供与性に基づく評価

## 学位論文内容の要旨

今日、エネルギーと素材はその大部分を石油に依存しているが、石油資源は有限であるから、代替資源の利用技術を開発する必要がある。石炭は全世界に広く埋蔵されており安定供給が期待できることから、石油代替資源となる。固体である石炭は、ハンドリング・貯蔵が不便であるので、石炭を広く利用するためには液体化・流体化することが必要である。石炭直接液化法は、既存の石油精製設備を利用できること、エネルギーだけでなく化学原料を供給できることなどから有望な技術である。

一方、限られた鉱物資源を有効に利用するためには、リサイクル使用が効果的である。今日、鉄のリサイクルとしては電炉を用いたスクラップ鉄からの粗鋼製造が広く行われている。この電炉の操業効率は使用電極の消耗原単位、ひいては電極原料であるニードルコークスの特性に依存している。

本研究は、このような石油代替利用技術としての石炭直接液化の効率を左右する溶剤の性能と、ニードルコークス特性を大きく支配する原料油特性を、一貫して化学構造解析に基づく水素供与性指数により評価することを目的とした。論文は次の7章から構成されている。

第1章では、本研究を開始するにいたった背景と関連する既存の研究について述べ、本研究の位置付けと目的を明確にした上で、研究の概要を説明した。

第2章では、水素化アントラセン油を出発溶剤としたリサイクル石炭液化実験を行い、出発溶剤が石炭からの液化生成物を主成分とする擬平衡循環溶剤にいたるまでの変化を追跡した。循環溶剤の蒸留性状は、循環回数とともに軽質化の傾向を示した。循環3回目まで蒸留性状は大きく変化したが、4回目以降6回目まででほぼ一定となることを明らかにした。高速液体クロマトグラフィーと質量分析を組み合わせた化合物タイプ分析から、循環4回目までは水素化アントラセン油に多量に含有されていた部分水素化芳香族が減少し、芳香族が増加し、側鎖アルキル基炭素が減少することを明らかにした。

第3章では、ナフテン環水素含有量に基づく水素供与性指数を質量分析とNMR測定から別々に算出し、この水素供与性指数を用いて循環溶剤の水素供与性を評価した。循環溶剤を高速液体クロマトグラフィーにより芳香環数毎の化合物クラスに分別すれば、 $^1\text{H}$ -

NMR スペクトルにおける  $\alpha$  位ナフテン環水素の化学シフトを帰属できることを見出し、 $^1\text{H-NMR}$  から水素供与性指数を算出する方法を提案した。質量分析法と NMR 法から算出された水素供与性指数は一致した。

循環回数とともに溶剤の水素供与性指数は低下し、この時石炭転化率も低下することを見出した。さらに二次水素化を経た組成の大きく異なる溶剤では、水素供与性指数が増加しているにもかかわらず石炭転化率が向上しないことを見出した。溶剤の水素供与性を評価するには、ナフテン環水素量だけでなく、供与可能水素の質も考慮に入れる必要があることを指摘した。

第4章では、液化用溶剤の水素化反応条件を検討するため、石炭中の不純物（硫黄および灰分）を除去して石炭を精製し、溶剤には溶けるが常温では固体の溶剤精製炭(SRC)を製造するパイロットプラント(SRC-II プロセス)から得られた重質留分を用いた水素化実験を行ない、水素化生成物の高速液体クロマトグラフィーと質量分析による化学構造解析を実施した。400℃、30分の反応条件において水素供与種としての部分水素化芳香族含有量及び溶剤留分の回収が最大となることを見出した。430℃以上の反応温度では、ナフテン環の分解と側鎖アルキル基の脱離が起こっていることを明らかにした。このとき見掛け上、有機ガス生成量はアルキル側鎖炭素とナフテン環炭素の減少量と、軽質留分の生成量が芳香環炭素の減少量とそれぞれ一致することを見出した。

第5章では、第4章で得られた水素化 SRC-II 重質留分の化学構造から水素供与性指数を算出し、水素化 SRC-II 重質留分を溶剤とする液化実験における石炭転化率との関係から、溶剤中の各化学種の相対的水素供与性を重回帰分析により評価した。第3章で論じた石炭液化実験での溶剤の水素供与性指数と石炭転化率の相関係数は、本章で求められた重回帰係数により水素供与性指数を補正することにより大きくなることを見出し、この方法により化合物の相対的水素供与性の算出が可能であることを明らかにした。

第6章では、ニードルコークス原料油である流動接触分解装置塔底油を水素供与性指数により評価することを目的とした。流動接触分解装置塔底油の水素化脱硫実験と、これに続く水素化脱硫油及び未脱硫油の炭化実験を実施して、得られたコークスの特性とその原料油特性との関係を検討した。

生成コークスの熱膨張係数は原料油を 340℃で水素化することで低下するが、水素化温度を 400℃に上昇させるといったん低下した熱膨張係数が増大することを見出した。原料油の化学構造解析から、水素化温度が高いと、芳香環の水素化により生成したナフテン環が開環することが明らかとなり、このナフテン環の減少が水素供与性の低下をもたらし、このため熱膨張係数が増大したものと推察した。

第7章では、以上の結果を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳

## 学 位 論 文 題 名

# 石炭液化用溶剤ならびにニードルコークス原料油の水素 供与性に基づく評価

今日、エネルギーと素材は大部分を石油に依存しているが、石油資源は有限であるので石油代替資源の利用技術を開発する必要がある。石炭は、埋蔵量が多く、しかも埋蔵地は全世界に広く分布しており、石油代替資源としては最も有望な資源である。固体である石炭は、ハンドリングや貯蔵に不便であるので、石炭の液体化や流体化することが必要である。石炭の直接液化法は、既存の石油精製設備を利用できるほかに、エネルギー源だけではなく化学原料を供給できるなどの利点を有する。一方、限られた鉱物資源を有効に利用するためにはリサイクル使用が効果的である。今日、鉄のリサイクルとしては電炉を用いたスクラップ鉄からの粗鋼製造が広く行われている。電炉の操業効率の使用電極の消耗原単位、ひいては電極原料であるニードルコークスの特性に依存している。

本論文は、このような石油代替の石炭利用技術としての石炭直接液化の効率を左右する溶剤の性能と、ニードルコークスの特性を大きく支配する原料油特性を、化学構造解析に基づく水素供与性指数により評価することを目的としたもので、主な成果は次の点に要約される。

(1)出発溶剤として水素化アントラセン油を用いた石炭液化のリサイクル実験を行い、リサイクルにともなう溶剤の組成変化を高速液体クロマトグラフィーと質量分析法を組み合わせた化合物タイプ分析により追跡した。循環溶剤は循環の回数が3回目までは軽質化したが、4回目以降はほぼ一定の組成になった。この平

平衡循環溶剤に達する過程で、出発溶剤として用いた水素化アントラセン油に多量に含まれていた部分水素化芳香族が減少し、芳香族と側鎖アルキル基の炭素数が減少することを明らかにした。

(2)ナフテン環水素含有量から求める水素供与性指数とNMRから求める水素供与性指数を比較し、芳香族環数毎の化合物クラスに分別したのちの $^1\text{H-NMR}$ から水素供与性指数を算出する方法を提案した。同時に、水素供与性と石炭液化転化率との関連を検討し、石炭液化に適用するためには、これら方法で求めた水素供与性指数に加えて、供与可能な水素の質をも考慮する必要性を指摘した。

(3)液化用溶剤の水素化の最適反応条件を検討するため、パイロットプラントから得られたSRC-II重質留分を用いた水素化実験を行い、反応温度 $400^\circ\text{C}$ 、反応時間30分が液化用溶剤の水素供与性を最大にすることを見出した。

(4)水素化SRC-II重質留分を溶剤とする石炭液化実験の石炭液化率と溶剤の組成分析に基づく水素供与性指数との関係から、溶剤中の各化学種の相対的な水素供与性を重回帰分析により評価した。重回帰係数を用いて水素供与性指数を補正することによって、石炭液化により良い相関性を示す相対的水素供与性指数の算出が可能であることを明らかにした。

(5)ニードルコークスの原料油を水素供与性指数を用いて評価し、熱膨張率の小さいコークスを製造するためには、水素供与性の大きい原料油を用いることが必要であることを明らかにした。

これを要するに、著者は、石炭液化に用いる溶剤ならびにニードルコークス製造の原料油の評価をする際に、水素供与性に基づく評価が重要であることを明らかにしたものであり、石炭の利用技術の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。