

Study on Upgrading of Coal-derived Liquid

(石炭液化油のアップグレーディングに関する研究)

学位論文内容の要旨

将来の石油の枯渇に備えるためには、石炭液化による石油代替輸送用燃料の製造研究を推進することが必要である。石炭液化装置から得られた液化油留分は、石油留分と比較して硫黄含有量が少ないが、窒素含有化合物と芳香族成分が多いのが特徴である。触媒を用いた接触水素化処理では、硫黄含有化合物を低減するのに比べ、窒素含有化合物と芳香族成分を低減するためには、より過酷な水素化精製条件が必要である。このため、石炭液化油を石油と同様に処理することによりガソリン燃料やディーゼル燃料(軽油)を製造するのは困難である。石油からガソリン留分を得る精製では水素化脱窒素、ディーゼル留分を得る精製では水素化脱アロマ(芳香族水素化)を効率的に行うことが重要である。

本研究では、低コストで効率的に石炭液化油から窒素含有化合物や芳香族成分を除去する水素化精製プロセスを構築するために、石炭液化油の水素化脱窒素と水素化脱アロマの特性を反応機構、反応動力学の視点から明らかにすることを目的にした。

本論文は7章から成っている。

第1章では、石炭液化の意義を述べ、従来の水素化精製、特に水素化脱窒素の研究を概括し、本論文の目的を明確にした。

第2章では、石炭液化油のナフサ(ガソリン)留分を市販の水素化精製触媒を用いて、高温高圧下で水素化処理し、主に反応時間を変えて液化油中の窒素含有化合物の組成がどのように変化するかを調べた。また、反応転化率と生成物組成におよぼす水素分圧の効果、および、液化油と石油との混合処理の効果も調べた。その結果、液化油ナフサ中には、大きく分けてピリジン、ピロール、アニリンの3タイプの窒素含有化合物が含まれることが判った。それぞれのタイプの窒素含有化合物を単独で反応させたときには、反応性はピリジン<ピロール<アニリンの順であるが、液化油中での反応性は逆転し、アニリン<ピロール<ピリジンの順になることを見いだした。液化油の脱窒素反応は、含まれる各窒素含有化合物がそれぞれ別々に反応しているのではなく、それぞれの窒素化合物が触媒表面上で互いの反応を阻害しながら、競争吸着機構で反応が進行していることが判った。すなわち、ピリジンは反応性が低い触媒への吸着力が強く、アニリンは反応性が高い触媒への吸着力が弱く、ラングミュア-ヒンシェルウッド型の競争吸着機構で脱窒素反応が進行していると結論した。

第3章では、脱窒素反応におよぼす水素分圧の影響を調べたところ液化油に対しては、水素分圧の効果は殆どないが、モデル反応で3種の窒素化合物に及ぼす水素分圧の効果別々に調

べたところ、ピリジンでは水素分圧の効果はなかったが、ピロール、特にアニリンでは水素分圧が高いほど脱窒素反応がよく進行した。以上の結果および最近のスピルオーバー水素に関する研究結果から、ピリジンのような吸着力の強い窒素化合物は触媒上の他の窒素化合物の吸着ばかりでなく、窒素化合物と水素との反応サイトをも阻害することが明らかになった。

第4章では、石炭液化油の脱窒素反応でみられる競争吸着機構をモデル反応で検証するために2種の窒素化合物、ピリジンとアニリン、を単独で反応させた系で反応速度（反応速度定数）と触媒への吸着力（吸着平衡定数）を速度論的に求めた。その結果をピリジンとアニリンの混合系の反応結果に適用させたところ、単独系で得た反応速度定数と吸着平衡定数を用いて、混合系の脱窒素反応をラングミュアー-ヒンシェルウッド式で定量的に予測できることが確かめられ、仮定した反応機構が妥当であることを検証した。

第5章では、液化油と石油の混合物を用いて水素化処理すると、石油留分の混合比率がある混合率以上になると脱窒素反応が促進されることを見いだした。第4章で作成したラングミュア-ヒンシェルウッド式により脱窒素反応の促進効果を検証したところ、反応の促進は石油混合希釈による出発原料の窒素濃度の低下が主因となっていることが確かめられた。

第6章では、芳香族成分を低減する水素化脱アロマについて検討を行った。石炭液化油の灯油留分の中には、主にナフタレンタイプ（縮合2環芳香族）の芳香族化合物が主化合物として含まれることが判った。そこで1-メチルナフタレンをモデル反応として水素化アロマを行い、ナフタレンの脱アロマ反応はテトラリン（1環芳香族）、デカリン（環状飽和炭化水素）へと逐次的に進行しており、ナフタレンからテトラリンへの反応は速く、テトラリンからデカリンへの反応は遅いことが判った。反応温度を上げていくと脱アロマ反応が熱力学的平衡の制約を受けて脱水素反応が優位となり、ディーゼル燃料の重要な指標であるセタン指数が逆に低下する現象が確かめられた。また、反応圧力が高いほど熱平衡制約を受けにくく、従って、脱アロマ反応に関しては、最適条件の設定が重要となることが判った。1-メチルナフタレンの反応結果を使い、反応速度と熱力学的平衡による逆反応の進行を検証した結果、反応速度定数と熱平衡定数を反応式に組み込むことにより、脱アロマ反応を定量的に予測できることが検証できた。

第7章では、1章から6章までを総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

Study on Upgrading of Coal-derived Liquid

(石炭液化油のアップグレーディングに関する研究)

将来の石油の枯渇に備える一つの対策として、石炭液化による石油代替輸送用燃料の製造技術を完成することが挙げられる。石炭液化装置から得られる液化油留分は、石油留分と比較すると硫黄含有量が少ないが、窒素含有化合物と芳香族成分が多いのが特徴である。このため、触媒を用いた接触水素化処理では、硫黄含有化合物を低減するのに比べ、窒素含有化合物と芳香族成分を低減するためには、より過酷な水素化精製条件が必要である。すなわち、石炭液化油を石油と同様に処理することによりガソリン燃料やディーゼル燃料（軽油）を製造するのは困難である。石炭液化油からガソリン留分を得る精製では水素化脱窒素、ディーゼル留分を得る精製では水素化脱アロマ（芳香族水素化）を石油留分の水素化処理よりも効率的に行うことが必要となる。

本論文は、低コストで効率的に石炭液化油から窒素含有化合物や芳香族成分を除去する水素化精製プロセスを構築するために、石炭液化油の水素化脱窒素と水素化脱アロマの特性を反応機構、反応動力学の視点から明らかにすることを目的とした研究をまとめたものである。研究の成果は以下のように要約される。

1 石炭液化油のナフサ（ガソリン）留分を市販の水素化精製触媒を用いて、高温高压下で水素化処理し、液化油中の窒素含有化合物の組成が反応時間の経過とともにどのように変化するかを調べるとともに、反応転化率と生成物組成におよぼす水素分圧の効果、および、液化油と石油との混合処理の効果も調べた。その結果、液化油ナフサ中には、大別してピリジン、ピロール、アニリンの3タイプの窒素含有化合物が含まれることを示した。それぞれのタイプの窒素含有化合物を単独で反応させたときには、反応性はピリジン<ピロール<アニリンの順であるが、液化油中での反応性は逆転し、アニリン<ピロール<ピリジンの順になることを見いだした。液化油の脱窒素反応は、含まれる各窒素含有化合物がそれぞれ別々に反応しているのではなく、それぞれの窒素化合物が触媒表面上で互いの反応を阻害しながら、競争吸着機構で反応が進行していることを明らかにした。すなわち、ピリジンは反応性が低い触媒への吸着

力が強く、アニリンは反応性が高いが触媒への吸着力が弱く、ラングミュア－ヒンシェルウッド型の競争吸着をする状態で脱窒素反応が進行している反応機構を提案した。

2 脱窒素反応におよぼす水素分圧の影響を調べ、液化油に対しては水素分圧の効果は殆どないが、モデル反応で3種の窒素化合物に及ぼす水素分圧の効果を別々に調べたところ、ピリジンでは水素分圧の効果はなかったが、ピロール、特にアニリンでは水素分圧が高いほど脱窒素反応がよく進行した。以上の結果および最近のスピルオーバー水素に関する研究結果を考慮に入れ、ピリジンのような吸着力の強い窒素化合物は、触媒上の他の窒素化合物の吸着ばかりでなく、窒素化合物と水素との反応サイトをも阻害することを明らかにした。

3 石炭液化油の脱窒素反応でみられる競争吸着機構をモデル反応で検証するために2種の窒素化合物、ピリジンとアニリン、を単独で反応させた系で求めた反応速度（反応速度定数）と触媒への吸着力（吸着平衡定数）を用いて、混合系の脱窒素反応を予測するのに、ラングミュア－ヒンシェルウッド式を用いると定量的に予測できることを明らかにした。

4 液化油と石油の混合物を用いて水素化処理すると、石油留分の混合比率がある混合率以上になると脱窒素反応が促進されることを見だし、反応の促進は石油混合希釈による出発原料の窒素濃度の低下が主因となっていることを明らかにした。

5 芳香族成分を低減する水素化脱アロマについて検討を行った。石炭液化油の灯軽油留分の中には、主にナフタレンタイプ（縮合2環芳香族）の芳香族化合物が主化合物として含まれることを確認し、1-メチルナフタレンをモデル反応として水素化アロマを行い、ナフタレンの脱アロマ反応はテトラリン（1環芳香族）、デカリン（環状飽和炭化水素）へと逐次的に進行しており、ナフタレンからテトラリンへの反応は速く、テトラリンからデカリンへの反応は遅いことを明らかにした。反応温度を上げていくと脱アロマ反応が熱力学的平衡の制約を受けて脱水素反応が優位となり、ディーゼル燃料の重要な指標であるセタン指数が逆に低下する現象を確かめた。また、反応圧力が高いほど熱平衡制約を受けにくく、従って、脱アロマ反応に関しては、最適条件の設定が重要となることを明らかにした。

6 1-メチルナフタレンの反応結果を使い、反応速度と熱力学的平衡による逆反応の進行を考慮し、反応速度定数と熱平衡定数を反応式に組み込むことにより、脱アロマ反応が定量的に予測できることを検証した。

これを要するに、著者は、石炭液化油の高品質燃料油への転換に関して、アップグレーディングプロセス設計に必要な新知見を得たものであり、触媒化学と化学工学の発展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。