

## 石炭液化プロセスにおける触媒および循環溶剤に関する研究

### 学位論文内容の要旨

石炭は来世紀において石油を補完、代替する最も有望なエネルギー資源であり、すでに東アジア圏では消費量が急速に増加している。石炭の直接液化プロセスは、石炭を高温高压下で水素化分解し、常温で液状の発電あるいは輸送用燃料油に転化するもので、今後逼迫するであろう石油供給を補う技術プロセスとして、先進国で開発が進められている。わが国においても、国家プロジェクトとして褐炭ならびに瀝青炭液化プロセスの開発研究が実施され、現在 150T/D 瀝青炭液化パイロットプラントプロセス (NEDOL プロセス) の運転研究が行われている。本研究はこの NEDOL プロセス開発に関連し、現在液化油製造コストの20% 以上を占める液化反応触媒を大量かつ安価に製造する方法と、水素利用効率を向上させる循環溶剤性状を制御する方法を開発することを目的とし、本論文はこれらに関する一連の基礎研究成果を纏めたものである。

本論文は6章から構成される。

第1章では、本研究の背景を概説し、これに関連した既往の研究成果をレビューして、本研究の位置付けと目的を明確にしている。

第2章では、入手が容易で安価な天然パイライトを含む各種鉄系化合物を触媒試料として系統的な石炭液化実験を行い、鉄系化合物の化学的および物理的性状と石炭熱分解生成物に対する水素移行量との関係から、触媒反応機構および活性発現機構を検討した結果を述べている。すなわち、いずれの鉄系化合物も反応条件下では平均粒径が 0.1~0.4 $\mu\text{m}$ 、比表面積が 3~17 $\text{m}^2/\text{g}$ のピロータイトとなり、熱分解生成物に水素を供給して安定化させることを明らかにしている。また、ピロータイトは粉砕調製中や反応条件下で大気中および石炭中の酸素等により酸化され、失活し易いが、ピロータイト生成に化学量論的に必要以上の硫黄を添加すれば、これを抑制できることを見出している。さらに、これらの結果に基づき、天然パイライトを不活性雰囲気下で平均粒径がサブミクロンとなるまで粉砕することにより、工業的に有用な触媒前駆体を調製できることを示している。

第3章では、スラリー調製用プロセス循環溶剤の水素化反応および石炭の液化実験を行い、溶剤各留分の水素化反応特性および水素供与性能を検討した結果を述べている。

循環溶剤に含まれる部分水素化芳香族化合物は、芳香環数が少ないほど水素供与性に富み、水素化反応活性も高いのに対し、多環化合物は液化反応条件下では安定な水素供与体ラジカルを形成して水素を供与しないため、水素供与性が小さいことを見出し、循環溶剤が重質化すると水素供与性能が低下するのは、多環芳香族化合物の含有量が増すためと説明している。さらに、溶剤の水素化反応条件を苛酷にして多環芳香族化合物を減少させ、部分水素化一環芳香族化合物の含有量を高めることにより溶剤の水素供与性を高めることができることを明らかにしている。

第4章は、第3章までに得られた知見に基づき、NEDOL プロセスの工業化のための具体的方策を考察した結果を述べたものである。3種の粉碎機を用いた天然パイライトの粉碎実験および粉碎触媒の流動性を比較、評価して、粉碎触媒製造システムとしては、プロセス循環溶剤を溶媒として天然パイライトを60~70wt%含むスラリーを湿式で2段粉碎することにより、工業的規模で安定な触媒を安価に製造できることを明らかにしている。また、プロセス循環溶剤の留分別水素化反応実験を行い、溶剤の水素供与性を制御する方法を検討して、循環溶剤を中質油留分と重質油留分に分けて水素化し、重質油留分に対する気相水素移行量が中質油留分の約1.5倍となるように水素化反応条件を設定すれば、留分変動があっても溶剤の水素供与性を一定に制御でき、水素利用効率を高めることが可能であることを示している。

第5章では、本研究の成果を総括し、石炭直接液化プロセスの改善と工業化の可能性について展望している。本研究により、液化油製造コストの大きな割合を占める触媒と水素のコストを低減する方法が明らかになり、今後は得られた触媒反応機構および活性発現機構に関する知見に基づいて触媒の添加方法や最低添加量を決定し、石炭液化反応特性および溶剤水素化反応特性に関する知見に基づいて液化および溶剤水素化反応条件や水素供給量を最適化し、ガス、水の生成量と液化残渣への水素移行を抑制すれば、一層高効率で軽質な液化油を製造できると結論している。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳  
副 査 教 授 服 部 英  
副 査 助 教 授 林 潤 一 郎

学 位 論 文 題 名

## 石炭液化プロセスにおける触媒および循環溶剤に関する研究

石炭を高温高圧下で水素化分解し、常温で液状の発電あるいは輸送用燃料油に転化する直接液化プロセスは、今後逼迫するであろう石油供給を補う技術プロセスとして、先進国で開発が進められている。わが国においても、褐炭ならびに瀝青炭液化プロセスの開発研究が国家プロジェクトとして実施され、現在 150T/D 瀝青炭液化パイロットプラントプロセス (NEDOL プロセス) の運転研究が行われている。本研究は、この NEDOL プロセス開発に関連し、安価な触媒を大量に製造し、循環溶剤性状を制御して水素利用効率を高めることにより液化油製造コストを低減することを目的として行われた一連の基礎研究成果を纏めたもので、その主要な成果はつぎの点に要約される。

- ① 異なる鉄系化合物を触媒として用いても、液化反応条件下ではピロータイトとなり、気相水素の溶媒への移動に寄与する。ピロータイトは粉碎や反応中、酸素等により失活するが、硫黄をピロータイト生成量論以上に添加すれば、これを抑制できる。プロセス循環溶剤を溶媒として、天然パイライトを 60~70wt%含むスラリーを 2 段湿式粉碎することにより、活性が安定な触媒を工業的規模で製造できる。
- ② プロセス循環溶剤中の部分水素化芳香族化合物は、芳香環数が少ないほど水素供与性に富むのに対し、多環芳香族化合物は反応条件下では安定な水素供与体ラジカルを形成するため、水素供与性が小さい。したがって、溶剤の水素化反応条件を苛酷にして、後者を減少させ、前者の含有量を高めれば、溶剤全体の水素供与性を高めることができる。
- ③ プロセス循環溶剤を中質油留分と重質油留分に分離してそれぞれを水素化し、重質油留分への気相水素移行量が中質油留分の約 1.5 倍となるような水素化反応条件を選べば、生成油留分の変動があっても溶剤全体の水素供与性を一定に保持でき、水素利用効率を高めることができる。

これを要するに、著者は、石炭液化反応における触媒作用機構と多環芳香族化合物の水素化分解反応特性に関する新知見を得、これに基づいて工業プロセス最適設計に関する工学的指針を明らかにしたものであり、石炭転換工学ならびに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。