

石炭液化触媒の開発に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、石油代替エネルギー源として、安価で埋蔵量が豊富な石炭が注目されており、地球環境問題の高まりの中で、環境に調和した石炭の有効利用が問題となっている。本研究は、ニューサンシャイン計画の一環として、石炭液化技術開発における基礎研究として行われたものであり、21世紀初頭の有用なエネルギー源として考えられる未利用の石炭を、高効率で地球環境にやさしいクリーンな液体燃料に換えるための、高活性で実用的な液化触媒の開発を目的としている。本論文では、一次水素化工程に用いられる鉄系触媒、および、二次水素化工程で用いられるアルミナ担持モリブデン系触媒に関して、石炭液化反応における触媒構造の変化、触媒構造と活性点発現機構、活性の経時的な劣化機構を検討し、高活性な一次および二次水素化用触媒を提案した。本論文は8章から成り、各章は以下のように要約される。

第一章では、研究の背景を述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。また、石炭液化プロセスと触媒についての既往の研究を概説し、石炭液化に用いられる触媒の問題点と課題について述べた。

第二章では、鉄系触媒の形態と石炭液化活性について検討した。微粉碎した鉄鉱石、および、中和沈殿法により合成した種々の鉄化合物について液化活性を調べ、水酸化鉄系のリモナイト触媒、および、合成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 触媒が液化に高い活性を示すことを見出した。また、モデル反応として1-メチルナフタレンの水素化反応を行い、触媒として用いる鉄化合物の種類により生成するピロータイト(Fe_{1-x}S)の粒子サイズが異なること、水素化活性に加えて脱メチル化活性で示される水素化分解活性が液化触媒に必要であることを明らかにした。

第三章では、鉄系触媒の活性発現機構について検討した。鉄系触媒の硫化過程や生成したピロータイトの性状を調べ、ピロータイトへの転換温度や生成したピロータイトの結晶子サイズは、出発原料である鉄化合物の結晶形態に強く依存することを明らかにした。また、液化初期における水素消費量や生成物性状を調べ、触媒により活性化された気相水素は、350°C程度の低温から重質生成物中に取り込まれること、液化反応初期の昇温過程で十分な水素供与を行うことにより、炭化水素ガスの生成が抑制され、オイル収率が向上することを明らかにした。層状構造を持つ $\gamma\text{-FeOOH}$ 触媒では、石炭の熱分解が始まる250°Cの低温で、容易に微粒子のピロータイトに転換されて高い液化活性を示すことを明らかにし、石炭の熱分解に調和した触媒活性の発現を図ることの重要性を示した。

第四章では、鉄系触媒の活性劣化機構について検討した。小型連続反応装置を用いて液化反応を行い、触媒および硫黄添加量の液化油収率への影響、および、液化残渣中の硫化鉄の形態と液化活性との関係を調べ、液化反応中における触媒活性劣化の主要な原因は、活性種であるピロータイトの結晶成長と還元によるトロイライト(FeS)の生成であることを明らかにした。また、触媒活性を維持するためには、気相の硫化水素濃度を1vol%程度に保つ必要があることを明らかにした。さらに、触媒を含む液化残渣を反応器へリサイクルすることにより触媒添加量を著しく低減できることを示した。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 触媒は、石炭に対して0.3wt%程度の添加量で、60wt%以上の高い液化油収率を達成し、従来の触媒に比べて優れた液化性能を示すことを明らかにした。

第五章では、二次水素化工程用のアルミナ担持モリブデン触媒の物性と固体酸性の制御につ

いて検討した。種々のアルミナ担持モリブデン系触媒を調製して、二次水素化反応原料(DAO)の水素化分解活性や触媒上への炭素質析出量を調べ、バイモーダル型細孔構造を持つ Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒が、活性が高く、炭素質の生成も少ないことを明らかにした。また、Ca の添加により活性に影響を与えずに炭素質の生成を抑制出来ることを明らかにし、触媒の固体酸性を制御することの重要性を示した。これらの結果を基に、触媒形状にも検討が加えられ、活性が高く、しかも炭素質生成の少ないバイモーダル型細孔構造を持つ Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒(三つ葉型)を提案した。

第六章では、硫化処理による Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒の構造変化と活性点の形成機構について検討した。昇温硫化反応(TPS)やX線光電子分光法(XPS)を用いた分析結果からは、モリブデンは 250°C 以下では、Mo⁶⁺の状態では酸素原子の一部と硫黄原子との置換が進み、高温では Mo⁴⁺への還元とともに硫化が急激に進行して MoS₂ が生成することを明らかにした。また、NH₃ の昇温脱離(TPD)の結果から、Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ は予備硫化処理により固体酸性が急増すること、Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒に比べて弱酸点の多い酸強度分布を示すことなどがわかり、Ca の一部は MoS₂ 空孔付近に配位して酸性度を弱める働きをするものと推察された。Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒では、予備硫化処理により CaMoO₄ から MoS₂ へ触媒構造が大きく変化して活性点が形成されることから、適切な予備硫化処理方法として、低温硫化(230°C)と高温硫化・エージング処理(380°C)を組合わせた二段硫化法を提案した。

第七章では、Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒の活性劣化機構について検討した。反応原料中のプレアスファルテンや灰分濃度の触媒活性低下におよぼす影響を調べ、活性劣化の主要な原因は、反応初期における炭素質とアルカリ金属の触媒上への蓄積であること、Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒は、炭素質の析出が少なく、高濃度のプレアスファルテンを含む反応原料を処理できることを明らかにした。また、豪州褐炭液化パイロットプラントから回収された使用済み触媒、および通算約 7,800 時間の寿命評価試験で使用された触媒の分析を行い、触媒粒子外表面では、Mg などの灰分中の金属蓄積量が運転時間とともに増加するが、触媒の表面積や細孔容積の変化は小さいことなどを明らかにするとともに、Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒は約 1 年間の触媒寿命を有することを確認した。Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒では、Ca 修飾により炭素質の生成が抑制されているとともに、比較的均一に発達したバイモーダル型細孔構造を持つことから、炭素質や金属成分の蓄積による細孔の閉塞や表面積の低下が比較的起こり難いものと考えられた。

第八章では、総括として、本論文の研究成果をまとめた。

以上、本論文では、石炭液化触媒の活性発現機構や活性劣化機構について検討し、一次水素化触媒として γ -FeOOH 触媒、二次水素化触媒として Ca-Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒が、実用的な石炭液化触媒として有望であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	服 部	英
副 査	教 授	伊 藤	博 徳
副 査	教 授	竹 澤	暢 恒
副 査	教 授	千 葉	忠 俊
副 査	教 授	古 市	隆三郎

学 位 論 文 題 名

石炭液化触媒の開発に関する研究

近年、石油代替エネルギー源として、安価で埋蔵量が豊富な石炭が注目されており、地球環境問題の高まりの中で、環境に調和した石炭の有効利用が将来のエネルギー問題を解決する際の課題となっている。21世紀初頭の有用なエネルギー源として考えられる石炭を、高効率で地球環境にやさしいクリーンな液体燃料に換える、高活性で実用的な液化触媒の開発が問題解決の1つの具体的課題となっている。

本論文は、石炭の液化の一次水素化工程に用いられる鉄系触媒、および、二次水素化工程で用いられるアルミナ担持モリブデン系触媒に関して、高活性な実用触媒を開発することを目的として行われたものであり、石炭液化反応における触媒構造の変化、触媒構造と活性点発現機構、活性の経時的な劣化機構を検討し、その結果に基づいて一次および二次水素化用触媒を提案した。本論文は8章から成り、各章の要約と評価は以下のとおりである。

第一章では、研究の背景として、石炭液化プロセスと触媒についての既往の研究を概説し、石炭液化に用いられる触媒の問題点と課題について述べた。これにより、本研究の目的と意義を明らかにすることができた。

第二章では、鉄系触媒の形態と石炭液化活性について検討した。微粉碎した鉄鉱石、および、中和沈殿法により合成した種々の鉄化合物について液化活性を調べ、水酸化鉄系のリモナイト触媒、および、合成 γ -FeOOH 触媒が液化に高い活性を示すことを見出した。また、モデル反応として 1-メチルナフタレンの水素化反応を行い、触媒として用いる鉄化合物の種類により生成するピロータイト(Fe_{1-x}S)の粒子サイズが異なること、水素化活性に加えて脱メチル化活性で示される水素化分解活性が液化触媒に必要であることを明らかにした。これにより、高活性な一次水素化触媒の最適な出発原料と触媒の機能を明らかにすることができた。

第三章では、鉄系触媒の活性発現機構について検討した。鉄系触媒の硫化過程や生成したピロータイトの性状を調べ、ピロータイトへの転換温度や生成したピロータイトの結晶子サイズは、出発原料である鉄化合物の結晶形態に強く依存することを明らかにした。また、液化初期における水素消費量や生成物性状を調べ、触媒により活性化された気相水素は、350°C 程度の低温から重質生成物中に取り込まれること、液化反応初期の昇温過程で十分な水素供与を行うことにより、炭化水素ガスの生成が抑制され、オイル収率が向上することを明らかにした。層状構造を持つ γ -FeOOH 触媒では、石炭の熱分解が始まる 250°C の低温で、容易に微粒子のピロータイトに転換されて高い液化活性を示すことを明らかにし、石炭の熱分解に調和した触媒活性の発現を

図ることの重要性を示した。これにより、液化工程の進行と各所における触媒の作用機構を明らかにすることができた。

第四章では、鉄系触媒の活性劣化機構について検討した。小型連続反応装置を用いて液化反応を行い、触媒および硫黄添加量の液化油収率への影響、および、液化残渣中の硫化鉄の形態と液化活性との関係を調べ、液化反応中における触媒活性劣化の主要な原因は、活性種であるピロータイトの結晶成長と還元によるトロイライト(FeS)の生成であることを明らかにした。また、触媒活性を維持するためには、気相の硫化水素濃度を 1vol%程度に保つ必要があることを明らかにした。さらに、触媒を含む液化残渣を反応器へリサイクルすることにより触媒添加量を著しく低減できることを示した。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 触媒は、石炭に対して 0.3wt%程度の添加量で、60wt%以上の高い液化油収率を達成できた。これにより、従来の触媒に比べて優れた液化性能を示す一次水素化触媒を提案することができた。

第五章では、二次水素化工程用のアルミナ担持モリブデン触媒の物性と固体酸性の制御について検討した。種々のアルミナ担持モリブデン系触媒を調製して、二次水素化反応原料(DAO)の水素化分解活性や触媒上への炭素質析出量を調べ、バイモーダル型細孔構造を持つ $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が、活性が高く、炭素質の生成も少ないことを明らかにした。また、Caの添加により活性に影響を与えずに炭素質の生成を抑制出来ることを明らかにし、触媒の固体酸性を制御することの重要性を示した。これらの結果を基に、触媒形状にも検討が加えられ、活性が高く、しかも炭素質生成の少ないバイモーダル型細孔構造を持つ $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒(三つ葉型)を提案することができた。

第六章では、硫化処理による $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の構造変化と活性点の形成機構について検討した。昇温硫化反応(TPS)やX線光電子分光法(XPS)を用いた分析結果からは、モリブデンは 250°C 以下では、 Mo^{6+} の状態では酸素原子の一部と硫黄原子との置換が進み、高温では Mo^{4+} への還元とともに硫化が急激に進行して MoS_2 が生成することを明らかにした。また、 NH_3 の昇温脱離(TPD)の結果から、 $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は予備硫化処理により固体酸性が急増すること、 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に比べて弱酸点の多い酸強度分布を示すことなどがわかり、Caの一部は MoS_2 空孔付近に配位して酸性度を弱める働きをするものと推察された。 $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では、予備硫化処理により CaMoO_4 から MoS_2 へ触媒構造が大きく変化して活性点が形成されることを明らかにした。これにより、適切な予備硫化処理方法として、低温硫化(230°C)と高温硫化・エージング処理(380°C)を組合わせた二段硫化法を提案することができた。

第七章では、 $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性劣化機構について検討した。反応原料中のプレアスファルテンや灰分濃度の触媒活性低下におよぼす影響を調べ、活性劣化の主要な原因は、反応初期における炭素質とアルカリ金属の触媒上への蓄積であること、 $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、炭素質の析出が少なく、高濃度のプレアスファルテンを含む反応原料を処理できることを明らかにした。また、豪州褐炭液化パイロットプラントから回収された使用済み触媒、および通算約 7,800 時間の寿命評価試験で使用された触媒の分析を行い、触媒粒子外表面では、Mgなどの灰分中の金属蓄積量が運転時間とともに増加するが、触媒の表面積や細孔容積の変化は小さいことなどを明らかにした。 $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では、Ca修飾により炭素質の生成が抑制されているとともに、比較的均一に発達したバイモーダル型細孔構造を持つことから、炭素質や金属成分の蓄積による細孔の閉塞や表面積の低下が比較的起こり難いと結論した。これにより、約1年間の触媒寿命を有する $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を設計することができた。

第八章では、総括として、本論文の研究成果をまとめた。

以上、本論文では、石炭液化触媒の活性発現機構や活性劣化機構について検討し、一次水素化触媒として $\gamma\text{-FeOOH}$ 触媒、二次水素化触媒として $\text{Ca-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が、実用的な石炭液化触媒として有望であることを明らかにした。

これを要するに、著者は石炭液化触媒について新知見をえたものであり、触媒化学および石炭化学の分野に貢献するところ大である。

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。