

石炭液化プロセスの溶剤設計に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、化石燃料を有効活用するため、低環境負荷で高効率な石炭利用技術を開発する必要性が高まり、実用化の可能性が高い石炭液化に関心が集まっている。本研究対象の NEDOL 法石炭液化プロセスは、水素供与性溶剤の石炭液化反応を促進する効果によって高い液化成績を得ようとするものであり、商業規模の石炭液化プラントでは溶剤設計が重要なポイントとなる。本研究の目的は溶剤設計に資する知見を得ることであり、150t/日規模の石炭液化パイロットプラントの運転データに基づいて、溶剤水素化处理が液化生成物分布や収率に及ぼす効果を評価すると共に、溶剤水素化处理の反応動力学と触媒劣化、および溶剤の化合物組成を明らかにした。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 1 章では、石炭液化技術開発の経緯と意義、本研究の背景、および目的を述べた。また、石炭液化プロセスの溶剤設計に関する課題を述べた。

第 2 章では、溶剤の水素供与性能に及ぼす水素化处理の効果を評価するために、パイロットプラントの溶剤水素化处理における水素ガス消費特性と溶剤組成の変化を調べ、石炭液化プロセスにおいては溶剤の水素供与性能を水素化处理と循環によって制御できることを明らかにした。水素供与性能の向上をもたらす芳香環の水素化には消費された水素ガスの約 50% が用いられ、残りの 50% は主に窒素や酸素の除去のために費やされた。また、縮合環数の多いピレン類はナフタレン類と比べて、水素化处理による部分水素化物の増加がかなり少ないことから、縮合環構造によって芳香族化合物の水素化が異なることが示唆された。

第 3 章では、パイロットプラントにおける溶剤水素化处理が液化生成物分布と収率に及ぼす効果を評価し、溶剤水素化处理による水素供与性能の向上は液化油収率の増加に効果的であることを明らかにした。水素供与性能の高い溶剤を用いた場合には、沸点 220℃ 以下の軽質油留分が多く生成し、液化油の窒素含有率が低下することも判明した。一方、石炭液化工程における温度と圧力を高めた場合には、溶剤の水素供与性能を高めた場合よりも液化油を生成するために多くの水素ガスが有効に用いられることから、水素ガス利用効率を勘案して水素供与性溶剤を設計することが、経済性を向上させるために重要であることが示唆された。

第 4 章では、溶剤水素化处理における芳香環水素化の反応動力学を検討するため、パイロットプラントの運転で得た溶剤を小型の固定床反応器で水素化处理し、芳香族炭素分率 (fa) の変化を調べた。処理温度が高くなると、芳香環の水素化反応速度に対して熱力学的平衡による脱水素反応の寄与が大きくなり、360℃ を越えると触媒劣化の影響による水素供与性能の低下を反応温度の増加で補償できなくなることを明らかにした。芳香環水素化の総括反応速度は fa に関する一次可逆反応で定量的に整理でき、希望する水素供与性を有する溶剤を調製する水素化条件を決定できることを示した。また、原料石炭種を亜瀝青炭

(タニトハルム炭)から低石炭化度の亜瀝青炭(アダロ炭)、低石炭化度の瀝青炭(池島炭)に変えた場合、あるいは石炭スラリーの高濃度化運転では芳香環の水素化反応速度が低下すること、および水素圧を高めることは触媒寿命の延長に効果的であることを示した。

第5章では、溶剤水素化処理用のNi-Mo/ γ -Al₂O₃触媒の劣化要因を検討するため、パイロットプラントの運転で使用済みとなった溶剤水素化処理触媒の性状を調べた。触媒の劣化は、液化触媒に由来する溶剤中の鉄夾雑物の付着によるものであり、難溶解性の炭素質はほとんど影響しないことを明らかにした。鉄夾雑物の付着は反応器の入口に近い触媒層にて顕著であったことから、鉄夾雑物を除去できる充填塔を設置すれば触媒劣化を防止できる可能性がある。鉄夾雑物の付着は、触媒活性点と水素や溶剤との接触を物理的に阻害するだけでなく、触媒活性点を化学的に被毒する可能性が示唆された。

第6章では、溶剤に含まれる無極性成分の化合物組成を把握し、プロセス操作条件が溶剤性状に及ぼす影響を評価するため、パイロットプラントの運転で得た溶剤を活性アルミナカラムと高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて前処理した後に、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で分析した。これにより、溶剤中の無極性成分をパラフィン類と1~4環の芳香族化合物に分類し、これらの化学構造を明らかにした。タニトハルム炭を用いた場合にはパラフィン類の含有率が高く、アダロ炭を用いた場合には3~4環の芳香族化合物が多くなり、原料石炭種により溶剤組成が異なることを示した。石炭スラリーを高濃度化した場合には縮合環構造の大きい芳香族化合物が多く含まれ、溶剤水素化処理における水素化の程度を大きくした場合には水素化処理前の溶剤に芳香族化合物の水素化誘導体が多く含まれた。また、HPLCを用いて溶剤の品質管理指標であるfaを簡便に評価できる見通しを得た。

第7章では、溶剤に含まれる極性成分の化合物組成を把握するために、パイロットプラントの運転で得た溶剤に含まれる極性成分を酸塩基抽出した後に、GC-MSで分析した。極性成分はフェノール性化合物と窒素化合物から成っており、フェノール性化合物のうちフェノール類とインダノール類は主に酸性成分中に存在し、その他の2~4環のものは中性極性成分中に存在した。窒素化合物は、主に2~4環の塩基性ピリジン型構造と非塩基性ピロール型構造に分類できた。なお、塩基性成分と中性極性成分の縮合環構造を評価するには、熱分解GC-MS分析が有効であることを示した。原料石炭の窒素含有率が高い場合は溶剤に窒素化合物が多く含まれ、溶剤の石炭溶解能力、溶剤水素化処理における水素化受容性に影響を及ぼすことが示唆された。

第8章では、総括として本研究の成果をまとめた。

以上、本論文では、溶剤水素化処理が液化反応成績に及ぼす効果を評価すると共に、溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応動力学と触媒劣化、および溶剤の化合物組成を明らかにし、商業用石炭液化プラントの溶剤を設計できる見通しを得た。

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 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

石炭液化プロセスの溶剤設計に関する研究

近年、化石燃料を有効に活用するため、低環境負荷で高効率な石炭利用技術を開発する必要性が高まり、実用化の可能性が高い石炭液化に関心が集まっている。NEDOL 法石炭液化プロセスは、水素供与性溶剤が石炭液化反応を促進することを利用して高い液化成績を得ようとするものであり、溶剤設計が重要なポイントとなる。

本論文は、150t/日規模の石炭液化パイロットプラントの運転データに基づいて、溶剤水素化処理が液化生成物分布や収率におよぼす効果を評価するとともに、溶剤水素化処理の反応動力学と触媒劣化、および溶剤の化合物組成を明らかにし、溶剤設計に資する知見を得ることを目的としている。研究の成果は以下のように要約される。

1 溶剤水素化処理における水素ガス消費特性と溶剤組成の変化を調べ、石炭液化プロセスにおいては、溶剤の水素供与性能を水素化処理と循環によって制御できることを明らかにした。また、縮合環構造と芳香族化合物の水素化の程度との関連を明らかにした。

2 パイロットプラントにおける溶剤水素化処理が液化生成物分布と収率におよぼす効果を検討し、溶剤水素化処理による水素供与性能の向上は液化油収率の増加に効果的であることを明らかにした。水素供与性能の高い溶剤を用いた場合には、沸点 220℃以下の軽質油留分が多く生成し、液化油の窒素含有率が低下し、石炭液化工程における温度と圧力を高めた場合には、溶剤の水素供与性能を高めた場合よりも液化油を生成するために水素ガスが有効に用いられ、したがって、水素ガス利用効率を勘案して水素供与性溶剤を設計することが、経済性を向上させるために重要であることを示した。

3 溶剤水素化処理における芳香環水素化の反応動力学を検討し、水素化処理温度が高くなると、熱力学的平衡による逆反応の寄与が大きくなり、360℃を

越えると触媒劣化による活性低下を反応温度の増加で補償できなくなること
を明らかにした。芳香環水素化の総括反応速度は一次可逆反応で定量的に表現
でき、希望する水素供与性を有する溶剤を調製する水素化条件を決定できるこ
とを示した。また、芳香環の水素化反応速度は、原料の石炭種や石炭スラリーの
濃度に依存し、触媒寿命の延長には水素圧を高めることが効果的であることを
示した。

4 溶剤水素化处理用の Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 触媒の劣化要因を検討し、触媒の劣
化は液化触媒に由来する溶剤中の鉄夾雑物の付着によるものであり、難溶解性
の炭素質はほとんど影響しないことを明らかにした。反応器の入口に近いところ
に適切な細孔径を持つ多孔質の充填塔を設置すれば、鉄夾雑物を捕捉し、触
媒の劣化を防止できることを示した。

5 溶剤に含まれる無極性成分の化合物組成をパラフィン類と1~4環の芳香
族化合物に分類し、これらの化学構造を明らかにした。タニトハルム炭を用い
た場合にはパラフィン類の含有率が高く、アダロ炭を用いた場合には3~4環の
芳香族化合物が多くなり、原料石炭種により溶剤組成が異なることを示した。
石炭スラリーを高濃度化した場合には縮合環構造の大きい芳香族化合物が多く
含まれ、溶剤水素化处理における水素化の程度を大きくした場合には水素化処
理前の溶剤に芳香族化合物の水素化誘導体が多く含まれることを明らかにした。
また、液体クロマトグラフを用いて溶剤の品質管理指標である芳香族指数
(fa)を簡便に評価できる見通しを得た。

6 溶剤に含まれる極性成分の化合物組成は、フェノール性化合物と窒素含
有化合物から成っておりフェノール性化合物のうちフェノール類とインダノー
ル類は主に酸性成分中に存在し、その他の2~4環のものは中性極性成分中に存
在し、窒素含有化合物は、主に2~4環の塩基性ピリジン型構造と非塩基性ピロ
ール型構造として存在することを明らかにした。なお、塩基性成分と中性極性
成分の縮合環構造を評価するには、熱分解 GC-MS 分析が有効であることを示し
た。

これを要するに、著者は、石炭液化の溶剤設計について新知見を得たもので
あり、石炭科学に対して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。