

Title	モリブデン系並びにニッケル系触媒を用いた石炭液化及びSRCの水素化分解に関する研究
Author(s)	宋, 春山
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36414">https://hdl.handle.net/11094/36414</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【3】

氏名・(本籍)	そう	しゆん	ざん
学位の種類	工	学	博
学位記番号	第	8642	号
学位授与の日付	平成元年3月24日		
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	モリブデン系並びにニッケル系触媒を用いた石炭液化及び SRCの水素化分解に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 野村 正勝		
	教授 米山 宏	教授 足立 吟也	教授 永井 利一
	教授 岡原 光男	教授 池田 功	教授 城田 靖彦

論文内容の要旨

本論文は、石炭の一段階接触液化に対して液化油を選択的かつ効率的に生産する高性能複合塩触媒の探索と、二段階石炭液化における第一段階の高効率化ならびに第二段階に適用する触媒の選択性とその効果に影響を及ぼす因子の解明を目的として行った研究をまとめたもので、八章から構成されている。

第一章の緒論では、本研究の目的と概要を述べている。

第二章では、従来殆ど検討されなかった $\text{MoCl}_3$ と $\text{NiCl}_2$ 等を含む種々の複合塩を液化触媒としてWandoan亜瀝青炭の液化に適用し、 $\text{MoCl}_3 - \text{LiCl} - \text{KCl}$ と $\text{NiCl}_2 - \text{LiCl} - \text{KCl}$ が従来高活性液化触媒として知られている $\text{ZnCl}_2$ や $\text{SnCl}_2$ 系複合塩よりも高い石炭転化活性とオイル選択性を示す優れた新規触媒であることを見出ししている。

第三章では第二章で見出した $\text{MoCl}_3 - \text{LiCl} - \text{KCl}$ と $\text{NiCl}_2 - \text{LiCl} - \text{KCl}$ の両複合塩触媒を用いて、低石炭化度のMorwell褐炭と太平洋亜瀝青炭の液化を行い、炭種と産炭地の異なる褐炭と亜瀝青炭の液化に対する両触媒の適用性を確立している。また、液化油の $^1\text{H}$  NMR分析とモデル反応の結果から、両複合塩触媒が高いオイル選択性と液化活性を示すのはこれらが石炭液化を強く促進するものの、過度な水素化分解を抑えるためであることを明らかにしている。

第四章において上記の両複合塩触媒による赤平瀝青炭の液化を検討し、これらの新規触媒が瀝青炭の液化に対しても有効であることを明らかにしている。更にこれらの触媒反応系に水素供与性テトラリン溶媒を添加すると、無溶媒時に比べ全水素消費量が低下したにもかかわらず、オイル収率と転化率が更に向上することを見出ししている。

第五章ではテトラリン存在下の石炭液化に対する上記の両触媒添加量の影響を調べ、触媒添加量の増加

につれてオイル収率が増加し、テトラリンからの水素移動量が減少すること、並びに低い添加量では  $\text{NiCl}_2$  系触媒が  $\text{MoCl}_3$  系よりも効果的であり、高い添加量では両触媒が同程度の効果を示すことを見出ししている。また、生成物分布と性状分析等から両複合塩触媒の作用特徴を明らかにしている。

第六章では、二段階石炭液化の第一段階として気相水素を使用せず、窒素-テトラリン系中で短接触時間熱分解型液化反応 (SCT-PL) を行い、新規な第一段階法である SCT-PL の有効性を明らかにしている。次に、一段階液化に有効であった  $\text{MoCl}_3$  系ないし  $\text{NiCl}_2$  系複合塩触媒を用いて SCT-PL から得た SRC の水素化分解を検討し、このような SCT-SRC が高い反応性を示し、比較的容易に水素化分解されることを明らかにしている。

第七章では、SCT-SRC の水素化分解に対する酸化物系 ( $\text{NiO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) および硫化物系 ( $\text{S}-\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 担持触媒の効果を調べている。その結果酸化物系触媒は前章で検討した塩化物系触媒と同程度の触媒効果を示すのに対し、硫化物系触媒はそれらのいずれよりも高活性であることを認めている。さらに、細孔径の異なる  $\text{S}-\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いて SRC の反応を行い、細孔径の大きい触媒がより効果的に反応を促進するなどの触媒孔径の影響に関する基礎知見を得ている。

第八章総括では、本研究で得られた主な結果と知見をまとめている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、石炭の一段階液化に対する高性能触媒の開発と触媒特性の検討および二段階石炭液化の高効率化と触媒の選択を目的とした研究の結果をまとめたもので、その主要な成果を要約すると次の通りである。

- (1) Wandoan 亜瀝青炭の液化に対して、 $\text{MoCl}_3$  と  $\text{NiCl}_2$  等を含む種々の複合塩の触媒効果を検討し、 $\text{MoCl}_3-\text{LiCl}-\text{KCl}$  と  $\text{NiCl}_2-\text{LiCl}-\text{KCl}$  両複合塩が高い触媒活性とオイル選択性を示す優れた新規触媒であることを見出ししている。
- (2)  $\text{MoCl}_3$  系と  $\text{NiCl}_2$  系両複合塩触媒を用いて、褐炭から瀝青炭にわたる石炭の液化を検討し、炭種と産炭地の異なる多種の石炭の液化に対する両新規触媒の有効性を確立している。また、 $^1\text{H NMR}$  による液化油の分析とモデル反応結果から両複合塩触媒が高いオイル選択性を示すのはこれらが過度な水素化分解を抑えるためであることを明らかにしている。
- (3) 上記の両複合塩触媒を用いた液化反応系に水素供与性テトラリン溶媒を添加すると、無溶媒時に比べ全水素消費量が低下したにもかかわらず、オイル収率と転化率が更に向上することを見出ししている。また、両触媒添加量の増加につれてオイル収率が著しく増加し、テトラリンからの水素移動量が減少すること、並びに低い添加量では  $\text{NiCl}_2$  系触媒が  $\text{MoCl}_3$  系よりも効果的であり、高い添加量では両者が同程度の効果を示す等、両触媒の作用特徴を明らかにしている。
- (4) 石炭の二段階液化の第一段階として窒素-テトラリン系中での短接触時間熱分解型液化反応 (SCT-PL) を提案し、新規な SCT-PL 法は低い水素消費で高い石炭転化率を与えることを見出して

いる。またSCT-PLから得たSRC（溶剤精製炭）が高い反応性を示し、比較的容易に水素化分解されることを認めている。

- (5) 種々のMo系とNi系触媒を用いてSRCの水素化分解を行い、硫化物系触媒は最も効果的であることを認めている。また、SRCの軽質化において、同じ硫化物系触媒でも、細孔径の比較的大きい触媒がより有効であることを示している。

以上の成果は、学術ならびに応用の両面において石炭液化触媒および高効率液化法の開発に貢献するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。