



Title	石炭の急速水素化熱分解に関する研究
Author(s)	松井, 久次
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39440
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	まつ い ひさ し 松 井 久 次
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 9 8 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 5 月 1 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	石炭の急速水素化熱分解に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野村 正勝 教 授 足立 吟也 教 授 米山 宏 教 授 野島 正朋 教 授 池田 功 教 授 永井 利一 教 授 園田 昇 教 授 福住 俊一 教 授 松林 玄悦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は石炭を急速水素化熱分解し、メタンとBTX等の化学原料を製造するプロセス開発に関する研究成果をまとめたものである。

第1章では最適なプロセス反応条件を決めることを目的として、石炭の転化率が決まる初期分解時の石炭や精製チャーの化学構造変化を固体¹³C-NMRを用い、またタール等の揮発分の組成変化をHPLC-FIMSを用いて追跡し、石炭中の水素が石炭の巨大構造の開裂部位の安定化に寄与し高温・高圧水素が石炭の細孔内に生成する一次揮発分の安定化と分解を促進することを明らかにしている。また一次揮発分の気相での二次的水素化分解挙動を考察し、メタンとBTX等の液状製品を収率良く取得するための反応条件を明らかにしている。第2章では石炭の添加率とBTXの収率を飛躍的に向上させることを目的として触媒と触媒の転化方法の検討を行い、Ni、Feなどの第8族の金属をイオン交換法で石炭の含酸素官能基等の熱分解部位に担持する方法が極めて有効であることを見いだしている。

第3章では石炭の急速水素化熱分解チャーを水素の製造原料として評価することを目的とし、種々の昇温速度、雰囲気ガス、圧力で石炭を熱分解して製造したチャーの水蒸気ガス化特性を調べ、急速水素化熱分解で製造したチャーのガス化反応性が不活性ガス雰囲気下で製造した熱分解チャーに比べて高いことを明らかにしている。特に熱分解時の昇温速度が急速水素化熱分解チャーのガス化反応性に大きな影響を与えることを見いだしている。またNi、Feの金属イオン担持炭の急速水素化分解によって生成するチャーは低温においてもガス化反応性が高いことを明らかにしている。

第4章ではタール中の含有量の高いフェナントレンおよびピレンの水素化分解反応について検討をおこない、触媒として細孔径の大きいNi-Y型ゼオライトを用いた場合、基質の転化率および単環、二環生成物収率が最も高い値になることを見いだしている。実験結果と計算機を用いたゼオライト細孔への多環芳香族の拡散挙動のシミュレーションの結果はよく一致することを認めている。

第5章では、第1章から第4章まで得られた知見について総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、石炭利用の経済性を高めることが期待できる革新的SNG 製造プロセスとして国内外で活発な研究が行われている石炭水添ガス化プロセスの開発研究に関するものである。本プロセスの内容は石炭微粒子を $10^2 \sim 10^6$ °C/秒という極めて大きな昇温度速度で急速水素化熱分解し直接メタンとベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) などの化学原料を併産するもので本論文の取り扱った範囲は急速水素化熱分解過程、チャーのガス化過程およびタールの接触水素化分解過程に関するものでその主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 急速水素化熱分解チャーと熱分解チャーの走査型電顕による観察およびチャーの固体NMR 測定から低温での石炭の初期熱分解はカルボキシル基やエーテル結合などの官能基の分解と脂環芳香族からの水素引き抜きであり、活性チャーが生成する。一方750 °C以上の高温での熱分解では高圧水素と活性チャーの反応が促進され高圧水素が石炭の初期熱分解に大きな影響をおよぼすことを明らかにしている。
- (2) 2次的水素化分解は750 °C以上で活発となり825 °CでBTX, ナフタリン, フェナントレンなどの含有率が生成油中85 %以上に達し、870 °C付近でBTX の収率が最大値を示している。
- (3) Ni, Fe などの第8族の金属イオン交換法で石炭に担持することによって石炭からBTX の収率を飛躍的に向上させることに成功している。Niは石炭中の架橋結合の分解によるフリーラジカルの生成と水素による安定化を促進するのに対しFeは石炭の初期分解によるタールの生成に大きな影響を与えることを見い出している。
- (4) 種々の昇温速度、雰囲気ガス、および圧力低下で石炭を熱分解して製造したチャーの水蒸気ガス化特性を調べ、急速水素化熱分解チャーが不活性ガス雰囲気下で製造したチャーより反応性が高いことを明らかにしている。すなわち水素下での熱分解ではチャーの反応活性点が維持され、また揮発分の存在はガス化過程で活性点の増加と細孔の発達に寄与していることを見い出している。
- (5) タール中の含有量が高いフェナントレンとピレンを対象にNi担持Y型ゼオライト触媒が、単環、二環生成物の収率上昇に極めて有効であることを認めている。また細孔径の異なる3種のゼオライトを使用し細孔径が生成物の分布を立体的に制御することを見い出し、コンピューターシミュレーションにより明確に説明している。

以上のように本論文は石炭水添ガス化技術の開発を通して多くの新しい知見を見い出しており、石炭化学および有機工業化学の発展に寄与するところが極めて大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。