

氏名	許 維 春 Xu Wei Chun
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	Studies on Coal Flash Pyrolysis and the Secondary Reactions of Volatiles (石炭の迅速熱分解反応および揮発分の二次 反応に関する研究)
指導教官	東北大学教授 富田 彰
論文審査委員	東北大学教授 富田 彰 東北大学教授 天野 泉 東北大学教授 飯野 雅

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

化石燃料の一つである石炭は21世紀のエネルギーを担うものとしての期待が大きい、固体であることや灰分が多く含まれることなどのため、利用にあたっての経済性に問題が残されている。エネルギーとしてだけでなく化学原料として利用することにより石炭利用の付加価値を高めることが非常に重要である。このような観点からタールやベンゼン類のような液状化合物の生産を目的とした石炭の迅速加熱熱分解が有望なプロセスの一つとして注目されているが、本反応に関するこれまでの研究においては、検討された石炭の種類が少なく、生成物の分析が不十分であるため、不明の点が多く残されている。とくに、揮発分の二次反応はタール等液状生成物の収率に重要な影響を及ぼすことがわかってきているが、これまでの二次反応に関する研究はごく僅かで系統的研究が必要である。石炭中の鉱物質あるいは触媒などが二次反応に及ぼす影響などを明らかにしていくことにより、生成物分布を制御する方向を見出すことが可能であると考えられる。

本論文では、迅速加熱熱分解における生成物分布に対する基本的諸因子の影響を明らかにすることにより、生成物分布を制御するための原理の確立を最終目標としている。具体的には、(1) 巾広

い炭化度の17種の石炭を選び、不活性雰囲気下で迅速加熱熱分解を行い、これまで不明であった石炭迅速加熱熱分解に対する炭種の影響を明らかにし、各生成物の収率を石炭構造パラメータと相関する試みを行なった。(2) 各生成物の収率と熱分解温度との関係が炭種によってどのように異なるかという点について検討した。(3) 揮発分の二次反応に影響を与える因子について二段反応器を用いて検討した。つまり、二次反応温度や揮発分の滞留時間を変化させ、あるいは種々の金属酸化物や触媒の存在下で二段熱分解を行った。無機ガス、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素など、計20種類の生成物の収率を丁寧に測定することにより、物質収率を明確にし、石炭熱分解反応および揮発分の二次反応の全体像を明らかにしようと試みた。

## 第2章 迅速加熱熱分解に対する石炭炭種の影響

本章では、揮発分の二次反応の少ない条件下で褐炭から無煙炭までの計17種の石炭を、キューリポイントパイロライザーを用いてアルゴン中  $3000^{\circ}\text{C}/\text{s}$  という急速加熱速度で  $764^{\circ}\text{C}$  に加熱して熱分解させ、炭種の影響を調べた。各生成物をガスクロで分析しタールの収率は間接的に求めた。

各化合物の収率はそれぞれに特有の炭種依存性を示す。各生成物の炭化度依存性は、炭素含有量の増加につれて、(1) 単調に減少する  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、(2) ほとんど変化のない  $\text{H}_2$ 、(3) 中程度の炭化度で極大値をとる炭化水素ガス、軽質液状芳香族炭化水素やタール、の三つのグループに大別される。各収率は炭素含有量に対して必ずしも滑らかな変化を示さず、例えば、炭化水素類の収率がいくつかの石炭で特に多いという結果が得られており、単純に炭素含有量による整理が妥当でないことを示している。

各生成物収率を石炭の分子構造パラメータで相関する試みを行った。 $\text{CO}_2$  収率と石炭の FT-IR スペクトルの測定から求めたカルボキシル基の含有量、 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$  炭化水素ガス収率と石炭中の脂肪族性 CH の含有量の間に、それぞれよい相関関係があることを見出した。また、軽質液状芳香族炭化水素とタールの収率の炭化度依存性が類似しており、両者の間に良好な相関関係が存在することを見出した。両者は石炭分子中の類似した部分から生成したものと考えられる。さらに、タール収率は石炭中の有機性 H/C 比に比例し、石炭中の水素含有量がタールの生成にいかにか重要であるかを示している。

## 第3章 迅速加熱熱分解に対する温度の影響

本章では、炭化度の異なる7種の石炭を用いて熱分解温度の影響を検討した。各熱分解温度での各化合物の収率を  $764^{\circ}\text{C}$  での収率に対する相対収率として求めたところ、(1) 各生成物の相対収率の温度プロファイルは生成物の種類によって異なるものの炭種に依存しないこと、つまり炭種が異なっても熱分解機構が類似していること、(2) 各生成物の相対収率の温度プロファイルは、温度とともに増加するものと高温部で頭打ちになるものに大別されるが、その違いは、それらの生成物の前駆体である石炭の各種官能基の分解反応が温度にどう依存するかによってきまること、などが明らかになった。この結果より、ある石炭の迅速熱分解に際して  $764^{\circ}\text{C}$  での収率が分かれば、任意温度下での収率を予測することができることを示した。

各種生成物の収率を炭種や熱分解温度によらず簡単に入手できるパラメータを用いて推算する試みを行った。任意温度での迅速加熱熱分解時の全揮発分量を工業分析の揮発分からある精度で推算しうること、CO収率を石炭元素分析の酸素含有量から推算できることを示した。

#### 第4章 揮発分の二次反応における反応温度および滞留時間の影響

本章では、二段反応器を用いて豪州の Liddell 炭の二段熱分解を行い、揮発分の二次反応に対する反応温度および滞留時間の影響を調べた。各生成物の最終的収率は反応温度および滞留時間に大きく影響され、その程度が生成物の種類によって異なった。詳細な生成物の分析をもとに、石炭熱分解反応および揮発分の二次反応における物質収支を明らかにすることができた。熱分解により石炭中の約30%の炭素、70%の水素、80%の酸素が各種ガスやタールなどの揮発分に変化し、他の部分はチャー中に残ったこと、揮発分の二次反応によってこれらの元素は再分配され、タールや比較的大きい炭化水素中の各元素が減少し、コーク、水素ガス、メタン、COが増加することなどを示した。とくに、二次反応における揮発分中の炭素分布を検討した結果、反応温度により二次反応の性質が異なることが明らかになり、700℃を境に、低温ではタールなどの重質部分の分解から軽質脂肪族炭化水素が多く生成するが、高温ではこれらの軽質脂肪族炭化水素の分解によるコークへの変化が主体であることを示した。

さらに、この明確な物質収支をもとに、石炭の熱分解及び揮発分の二次反応の挙動を、石炭の分子モデルを用いて説明する試みを行っている。まず、Liddell 炭の分析値を用いて分子量約1万の石炭分子モデルを組立て、それを用いて熱分解反応モデルを考察した。このような反応モデルにより、重量基準の収率だけの議論では分かりにくい反応の本質を明らかにすることができた。

#### 第5章 揮発分の二次反応に対する金属酸化物の影響

褐炭中のカルボキシル基とイオン交換した形で存在する金属イオンが熱分解反応に影響することが知られているが、石炭灰分中の主成分である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの酸化物がどのような影響を与えるかについては明らかではない。本章では二段反応器の後段にこの4種の酸化物を充填しその影響を不活性雰囲気下で検討した。これらの酸化物の存在は、若干の例外があるものの大むね各種炭化水素の生成を抑制した。とくに、フェノール類の減少が著しいこと、高温での酸化鉄の影響が大きく酸化鉄が部分的に還元されたこと、などが分かった。少なくとも不活性雰囲気下では、液状成分の生成がこれらの酸化物により抑制されることが明らかになった。予め石炭の脱鉍物質処理をすることにより液状成分の収率を増加することが可能かと考えられる。

#### 第6章 揮発分の接触水素化分解反応

本章では、揮発分の水素化分解反応に対する触媒の効果を大気圧下で検討した。研究の目的としては、希望する製品を選択的に生成するような触媒を探索することである。

まず、最終生成物組成が温度によってどのように変わるかを調べた。Co/Mo 触媒の場合において  $\text{CH}_4$  の生成量は温度とともに増加するが、他の炭化水素はある温度以上になると減少する。

触媒の活性は $\text{Co}/\text{Mo} = \text{Ni}/\text{Mo} > \text{Ni}/\text{W}$ の順となっている。この結果は、反応の過酷度が増加するにつれて重質成分から中質成分へ、さらに軽質成分へというように逐次的に進行すること、およびそれが触媒の活性に支配されていることを示している。

触媒量を一定にし石炭量を変えることにより揮発分と触媒の接触程度によって生成物分布がどう変化するかを調べた結果、触媒/石炭比が大きくなるにつれて水素化分解の程度が大きくなり、B T X（ベンゼン，トルエン，キシレン）の収率が最大値をとるようになり最終的にはメタンにまで水素化分解が進行することが明らかになった。B T Xを得るには適度の分解が，メタンを得るには揮発分と触媒の十分な接触が必要であることを示している。B T Xの収率は無触媒の場合に比べて触媒の存在によりかなり増加することが分かった。

揮発分中の硫黄化合物による触媒硫化の影響を調べるために，Co/Mo触媒を予備硫化し実験を行った。予備硫化により触媒/石炭比が大きい領域でもメタンへの過度の水素化が抑制され，揮発分の水素化分解が適度のところで止まるという興味ある結果が得られた。

## 第7章 総 括

本章では，本研究で得られた結果を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

石炭利用の経済性を高めるためタールやベンゼン類のような液状成分の生産を目的とした石炭迅速熱分解プロセスが注目されているが、本反応に関するこれまでの研究は、検討炭種数が少ないこと、生成物の分析が不十分であることなどのため、総合的理解を得るまでに至っていない。著者は、多種類の石炭の迅速熱分解反応および揮発分の二次反応を行い、生成物収率を詳細に測定することを通して、生成物分布制御の指針を得るための研究を行った。本論文はその成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は、褐炭から無煙炭にわたる計17種類の石炭をAr中で迅速加熱熱分解し、無機ガス、炭化水素ガス、軽質液状炭化水素など、20種以上の生成物の収率と炭種との関係を明らかにしている。また、生成物の収率と石炭の分子構造との間に種々の相関関係があることを見出している。これらは迅速熱分解反応の設計に対して貴重な基礎データを提供するものである。

第3章は、7種の石炭を用いて熱分解温度の影響について論じている。各生成物の764℃での収率に対する種々の温度での相対的な収率を求め、相対収率の温度変化が石炭の種類によらず生成物の種類によって決まる一定の傾向を示すことを見出している。これは石炭の熱分解反応を系統的に理解する上で貴重な知見である。

第4章は、揮発分の二次反応における温度や滞留時間の影響を詳しく検討したものである。石炭の熱分解と揮発分の二次反応における物質収支を確立し、各生成物の収率を最大にするための諸条件を明らかにしている。

第5章では、Ar雰囲気中での揮発分の二次反応において石炭灰分の主成分であるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が炭化水素類の生成量を減少させる作用をもつことを明らかにしている。

第6章は、揮発分の水素化分解反応に対する触媒の効果を検討しており、反応条件を適切に設定することによって有用物質の選択的生成が可能となることを示している。これは液状成分収率を増加させるための有用な方法になるものと期待できる。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、石炭の迅速熱分解における諸因子の影響を多数の石炭を用いることによって明らかにし、熱分解反応および揮発分の二次反応における物質収支を明確にするとともに、生成物の組成を自由に制御するための基礎を確立したもので、石炭工業化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。