

氏 名	佐藤 信也
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成7年3月15日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和53年3月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻前期課程修了
学位論文題目	オイルシェールの構造解析と高度利用に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 宮野壮太郎 東北大学教授 山田 宗慶 東北大学教授 飯野 雅 東北大学教授 小沢泉太郎

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒論

石油は日本の一次エネルギーの半分近くを供給する重要な資源であるが、今後、開発途上国を中心に需要の増加が見込まれること、および2010年頃にはその生産量が約35億t/年でピークに達することから、この頃より石油の慢性的不足が顕在化し、エネルギー危機の起きる可能性がある。この時期には原子力や太陽エネルギーを始めとする新エネルギーはまだ石油を代替するほどには普及していないと予想されるため、来たる原油不足の事態に備え、1980年代後半に縮小された石油代替資源の利用技術の開発が急務である。

オイルシェールは世界62カ国に190の鉱床があること、油収量104 l/t以上の高品位資源の埋蔵量が石油換算で約17兆bblであること、乾留という比較的単純な操作で原油に近い性状の油（シェール油）を生成すること、および製造コストが比較的安価であることから実用化への関心の高い資源である。しかし、その実用化には、

- (1) シェール油製造コストの削減
- (2) 石油製品の品質の軽質化、低芳香族化への対応
- (3) 二酸化炭素発生量の抑制

という課題がある。今後のオイルシェール開発ではこれらの課題を解決するために資源の選択やプロセスの改良などが必要となる。

本研究ではこれらの課題を克服する技術の開発に資するため、

- (1) 従来の油収量だけでなく、油の性状、二酸化炭素発生量を含めたオイルシェールの新しい評価法の開発

(2) 化学原料の分離，高品位燃料の製造などによるシェール油の高度利用

(3) プロセスの改良によるシェール油の高付加価値化

に関する基礎研究を行い，上記の課題を解決するシェール油製造プロセスの概念を提示することを目的とした。

第2章 オイルシェールの品位の推算

将来のオイルシェール開発では第1章で述べた観点からオイルシェール資源の選択が重要となる。そのため，油収量のみを対象とした従来の標準のオイルシェール評価法であるFischerアッセイ法に替わり，油収量の他にシェール油の性状および二酸化炭素発生量の評価の可能な新しい評価法をオイルシェールの元素分析と固体 ^{13}C -NMR（固体NMR）で定量したオイルシェールの有機炭素および芳香族炭素含有量の分析値より検討した。その結果，油収量と生成油の芳香族性を高精度で推算する方法を開発した。

さらに本法と熱天秤-ガスクロマトグラフの組み合わせによりガス，シェール油，炭素残渣および二酸化炭素などの生成物分布を数gの試料で推算する方法を開発した。本法は少量の試料でオイルシェールの品位を総合的に評価できる初めての方法である。

第3章 オイルシェールケロージェンの構造解析

第2章の推算法の理論的根拠を得るため，本章ではケロージェン（オイルシェール中の有機物）の構造を明らかにすることを目的とした。

ケロージェンは溶媒に不溶で芳香族性が低いために従来の重質油や石炭類を対象とした構造解析法の適用が不可能であるため，ケロージェンの元素分析，固体NMR，ダイポーラーディフェージング法（Dipolar dephasing法）により定量した炭素分布から縮合環，芳香環およびナフテン環の系における環数およびその結合様式と環構成炭素数との関係を用いてケロージェンの平均構造を推定する方法を開発し，ケロージェンの構造解析を行った。その結果，ケロージェンの平均構造は2個の芳香環と2～3個のナフテン環から構成される縮合環をもつトリテルペノイドまたはステロイド類似の構造であり，2～3本の長鎖炭素鎖を持つことを明らかにした。

本解析法は従来は解析法のなかった低芳香族性の固体有機物に適用できる新しい構造解析法である。

第4章 粗シェール油の性状と構造

本章では常圧乾留法で得られた粗シェール油の性状と構造をNMR，ガスクロマトグラフ分析，タイプ分析などから明らかにし，第3章の結果と併せてケロージェンの熱分解機構を解明することを目的とした。その結果，粗シェール油は脂肪族成分と極性物質の多い低芳香族性の重質油であり，芳香族成分としては単環芳香族が多く含まれること，および粗シェール油の平均分子は18個の炭素を含む化合物であることを明らかにした。

さらに，この平均分子が第3章で明らかにしたケロージェンのトリテルペノイド骨格の芳香族化

に伴う分解生成物であることからケロージェンの分解機構を明らかにし、この分解機構により第2章の推算法の結果が再現できることから第2章の推算法の理論的根拠を得た。

第5章 シェール油からの直鎖状化合物の分離

シェール油の高度利用の観点から粗シェール油中に多量に含まれる化合物のn-パラフィンおよび従来の石油化学では合成の難しい1-オレフィンを分離するため、一般的な方法であるモレキュラーシーブ法および尿素アダクト法の粗シェール油への適用性を粗シェール油の灯軽油留分を用いて検討した。その結果、現在の工業的方法であるモレキュラーシーブ法ではこれら直鎖状化合物に対する選択性は見られなかったが、尿素アダクト法では直鎖状成分の選択的分離が可能であり、 C_{16} 以上の直鎖状化合物、特に C_{18} ~ C_{20} の直鎖状化合物の濃縮、分離に有効であることを明らかにした。

第6章 シェール油の精製

シェール油からの高品位燃料の製造の観点からシェール油のディーゼル燃料特性の検討を目的とし、粗シェール油灯軽油留分の水素化脱窒素反応による精製および精製油のディーゼル燃料特性のセタン指数による評価を行った。その結果、粗シェール油灯軽油留分の水素化精製油はセタン指数が60以上でありディーゼル燃料用原料として極めて優秀なものであることを明らかにした。

また、粗シェール油の水素化脱窒素反応において、粗シェール油中の硫黄含有量が脱窒素率に大きく影響すること、および粗シェール油の溶剤希釈により脱窒素率の大幅な向上が可能なことを明らかにし、高効率の水素化精製のための指針を得た。

第7章 種々の乾留法による生成油の性状の検討

乾留による高品位シェール油の製造の観点から水素化分解による軽質化の可能性のある加圧乾留法、および採掘や廃シェール処理の不要な地下乾留法のモデルとして開発した部分燃焼乾留法による乾留条件と生成油の性状の関係を検討した。その結果、加圧乾留法では $11\text{kg}/\text{cm}^2$ までの加圧により油収量は変化せず、若干の加圧で重質油留分が大幅に減少したことから、加圧乾留が軽質粗シェール油の製造に有効なことを明らかにした。

また、部分燃焼乾留法では炭素残渣の燃焼熱のみで乾留が可能なこと、および油収量と炭素芳香族性には第2章の推算法が適用できるが、本法により生成した粗シェール油はFischerアッセイにより生成した粗シェール油に比べ重質であることから、軽質化には鉱物表面または気相中の二次分解反応が重要であることを明らかにした。

さらに、本研究の成果を基に、将来のシェール油製造プロセスとして二酸化炭素抑制型、化学原料併産型軽質シェール油製造プロセスの概念を提案した。

第8章 総括

本論文の研究全体を総括した。

以上、本論文は前述のオイルシェール開発の課題に対する対策として、油収量、油性状および二酸化炭素排出量の観点からのオイルシェールの品位の評価法、およびシェール油からの化学原料および高品位燃料の製造などの、シェール油の高度利用に関する基礎研究を行ったものである。

本論文の研究の結果、オイルシェールの品位をケロージエンのトリテルペノイド構造の分解反応に基づく機構で少量の試料で汎用の分析機器を用いて評価することが可能となった。また、シェール油からの化学原料の分離および高品位ディーゼル燃料用原料の製造などのシェール油の高度利用、および軽質粗シェール油の製造のための乾留法についての有用な知見を得、これらの結果に基づく将来のシェール油製造プロセスの概念を提案した。

審査結果の要旨

オイルシェールは21世紀初頭には石油を補完する主要な有機炭素資源の一つとなるものと予想され、地球環境に配慮しつつその特徴を生かした高度利用技術の開発が緊急の課題となっている。本論文はオイルシェール中の有機物（ケロージェン）の構造解析法を開発し、それに基づき乾留等の熱処理によるシェール油生成過程を解明するとともに、環境保全型シェール油製造プロセスの提案を行ったもので、全編8章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、 ^{13}C NMR法と重回帰分析法とを組み合わせ、数グラムの試料量で標準乾留法（Fischer アッセイ法）によるシェール油の生成量、およびその性状を推算できるオイルシェール資源の品位を簡便、かつ精度よく評価する方法を開発した。さらに、熱天秤とガスクロマトグラフ法を組み合わせることにより、オイルシェールからの二酸化炭素発生量の温度依存性の予測も可能となった。

第3章では、固体 ^{13}C NMR法によるオイルシェールケロージェンの平均構造の解析法を開発し、その代表的な骨格がトリテルペノイドまたはステロイド類似のものであることを述べている。

第4章では、常圧乾留で得られた粗シェール油のタイプ分析、NMR分析、ガスクロマトグラフ分析などを行い、粗シェール油の平均構造を明らかにし、n-パラフィンおよび1-オレフィンを多量に含むことを示した。これらの結果は、第3章の結果と併せて常圧乾留における熱分解機構を合理的に説明するばかりでなく、第2章の推算法に理論的根拠を与えている。

第5章では、上記のn-パラフィンや1-オレフィンをその分子形状で分離・濃縮する方法として尿素アダクト法を検討している。本方法を粗シェール油軽油留分に適用し、炭素数16~20の直鎖状化合物を高濃度で分離・回収するための条件を明らかにした。

第6章では、一次精製法として水素化脱窒素における触媒活性について硫黄および窒素の効果を詳細に検討し、効率的な精製プロセス設計のための重要な指針を与えた。さらに、得られるシェール油がセタン価60以上のすぐれたジーゼル燃料特性を有することを示している。

第7章では、加圧乾留法がシェール油軽質化に有効であることを明らかにするとともに、部分燃焼乾留法についても検討し、次世代技術の地下乾留法に対して貴重な基礎データを提供している。さらに、本研究の成果に基づき、二酸化炭素発生量を抑制しつつ、軽質のシェール油を製造するための効率的プロセスの概念を提案している。

第8章は総括である。

以上要するに本論文はオイルシェールの構造とその熱的挙動を詳細に調べ、生成するシェール油の収量・性状等を予測する手法を明らかにして、オイルシェール資源の高度利用の基礎となる有用な知見を提示したものであって、有機資源化学、炭化水素化学および関連する化学工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。