



Title	酸化鉄系触媒による褐炭熱分解油の接触分解条件の検討
Author(s)	園山, 希; 吉川, 琢也; 林, 潤一郎 他
Description	第47回石炭科学会議 (改質・処理・クリーン化(1)) No. 56 開催地: 長良川国際会議場 開催日: 2010/09/21 - 2010/09/22
Citation	石炭科学会議発表論文集, 47, 112-113 https://doi.org/10.20550/jiesekitanronbun.47.0_112
Issue Date	2010-09-21
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70959
Type	conference paper
File Information	sekitanronbunshu47.pdf



No.56 酸化鉄系触媒による褐炭熱分解油の接触分解条件の検討

(出光興産) ○園山希、(北大院工) 吉川琢也、(九大先導研) 林潤一郎
(北大院工) 多湖輝興、増田隆夫

Catalytic cracking of pyrolytic oil derived from Loy Yang coal over iron oxide catalysts in steam

○Nozomu SONOYAMA (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Takuya YOSHIKAWA (Hokkaido University),
Jun-ichiro HAYASHI (Kyushu University), Teruoki TAGO, Takao MASUDA (Hokkaido
University)

SYNOPSIS: We carried out the catalytic cracking of pyrolytic oil derived from Loy Yang coal with an iron oxide catalyst bearing Ce, Zr and Al in a steam atmosphere. The durability of iron oxide catalysts was examined by powder X-ray diffractometry (XRD). Iron oxide catalysts required an appropriate amount of Ce, Zr and Al for the cracking of the pyrolytic oil in a steam atmosphere. The steam partial pressure of 87 kPa and the reaction temperature of 773 K were favorable to the durability of the iron oxide catalysts.

【緒言】化成品の多くは、ナフサを原料とする化学原料から製造される。近年、ナフサだけでなく随伴ガス、天然ガス、石炭などからの化学原料の製造が始まりつつある。化学原料製造における原料の多様化が進むと、安価な原料からの化学原料製造方法が選択可能になり、化学原料の低価格化が進むことが懸念される。したがって、日本における化成品の安定供給および国際競争力の強化には、より安価な資源からの化学原料製造技術を確立することが重要である。

褐炭は、水分が多く、乾燥すると自然発火しやすいため、その利用は山元での発電に限られる。褐炭の脱水・改質では、大量の有機廃液やタールが発生するため、それらを効率良く処理する必要がある。そこで、タールの高付加価値化によるプロセスの経済性向上を検討している。

ZrO₂を担持した酸化鉄を用いることにより、水蒸気を酸素・水素源として、常圧残油を軽質化できることが報告されている¹⁾。本研究では、水蒸気雰囲気下で酸化鉄系触媒を用いた褐炭熱分解油の接触分解について、酸化鉄系触媒の劣化特性を検討し、接触分解条件の最適化を図った。

【実験】酸化鉄系触媒は、Ce、Zr、Al、Feの各硝酸塩から共沈法により調製し、バインダーを使用せず圧粉成型した後、粉碎、整粒し、粒子径 300-850 μm のペレットにした。酸化鉄系触媒は、Ce(X)-Zr(Y)-Al(Z)-FeOx と表記した。X、Y、Z は、酸化鉄系触媒中の Ce、Zr、Al の酸化物重量換算の含有率[wt.%]である。触媒の構造解析は、X 線回折装置 (XRD) を用いた。

原料は、Loy Yang 炭の熱分解油を 10~30 wt.%に

希釈したベンゼン溶液である。熱分解油は、Loy Yang 炭を、不活性雰囲気下、熱分解温度 873 K、滞留時間 47 s で熱分解し、423 K に保持した石英フィルターを通過した非水溶性成分を回収することにより得た。

接触分解試験装置の概略図を Fig. 1 に示す。固定層反応管に触媒を約 1 g 充填した。原料の供給速度は、1 g/h である。水蒸気/窒素混合ガスは 36 ml-STP/min、水蒸気分圧は 29~87 kPa である。固定層反応管に原料と水蒸気/窒素混合ガスを供給し、常圧 673~773 K で接触分解試験を行った。

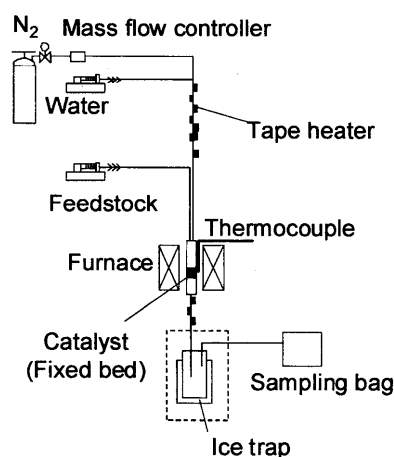


Figure 1 Experimental apparatus for cracking with an iron oxide catalyst in a steam atmosphere.

原料および接触分解生成物に含まれる単環芳香族、フェノール類、ケトン類は、GC-FID により定量した。原料および接触分解生成物に含まれる重質タールは、不活性雰囲気下 523 K に保持した熱天秤によ

り試料重量変化を測定し、試料残渣として定量した。

【触媒組成の影響】本研究で使用する酸化鉄系触媒は、ヘマタイト構造では活性を示すが、マグネタイト構造ではほとんど活性を示さない。したがって、XRDにより触媒構造を分析し、触媒の耐久性、劣化の様子を把握することができる。各触媒のX回折図形をFig. 2に示す。反応前と2時間接触分解した後のX線回折図形を比較した。FeOxは、反応後に完全にマグネタイト構造に変化し、活性が失われた。CeおよびZrを添加すると、反応後には、XRDパターンのピークが大きくなり、結晶の粗大化を示唆しているが、ヘマタイト構造が維持されており、触媒の耐久性が向上した。しかし、Ce(10)-Zr(10)-Al(20)-FeOxのように、適切な組成を持たない触媒では活性が小さかった。

【反応温度の影響】673～773 Kの各反応温度におけるCe(2.5)-Zr(7.5)-Al(7)-FeOxの反応後のX線回折図形をFig. 3に示す。反応温度773 Kでは、ヘマタイト構造が維持された。触媒の劣化が最も進行した反応温度は673 Kであり、低温ほど触媒が劣化しやすかった。低温では、重質タールが吸着しやすく、また、水蒸気からの酸素活性種の供給速度が低下するため、触媒の劣化が進行しやすいと考えられた。

【水蒸気分圧の影響】水蒸気分圧を29～87 kPaで変化させた場合のCe(2.5)-Zr(7.5)-Al(7)-FeOxの触媒構造の変化をFig. 4に示す。水蒸気分圧の低下に伴い、触媒の活性が低下した。水蒸気分圧を高め、水蒸気からの酸化鉄系触媒への格子酸素の供給速度を上げることが、活性の維持に重要であると考えられた。

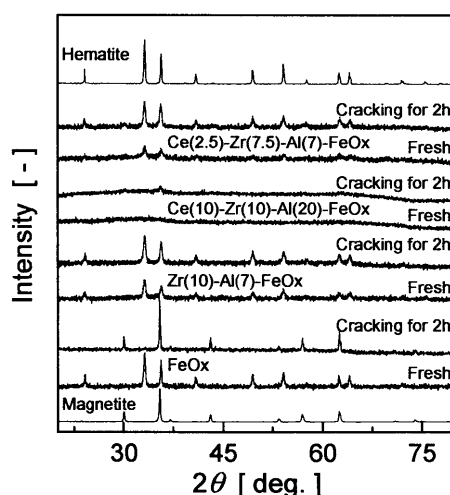


Figure 2 Comparison of the XRD patterns of iron oxide catalysts with different promoters after cracking a benzene solution containing 10 wt.% over the iron oxide catalysts at 773 K under the steam partial pressure of 87 kPa for 2 h.

【結言】水蒸気雰囲気下における酸化鉄系触媒による褐炭熱分解油の接触分解では、Ce および Zr が酸化鉄系触媒の劣化に対して重要な役割を持つことが示唆された。また、適正な組成を持つ酸化鉄系触媒を用いた場合、水蒸気分圧が高く、反応温度が高いほうが好ましい条件であることが見出された。

【謝辞】本研究の一部は、(財) 石炭エネルギーセンター (JCOAL) の助成を受けて行われた。

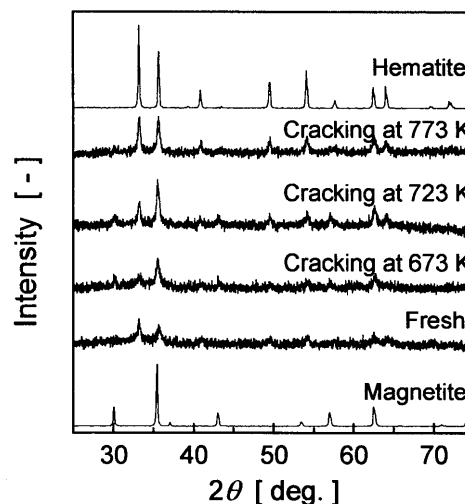


Figure 3 Comparison of the XRD patterns according to the temperature after cracking a benzene solution containing 30 wt.% over Ce(2.5)-Zr(7.5)-Al(7)-FeOx under the steam partial pressure of 87 kPa for 2 h.

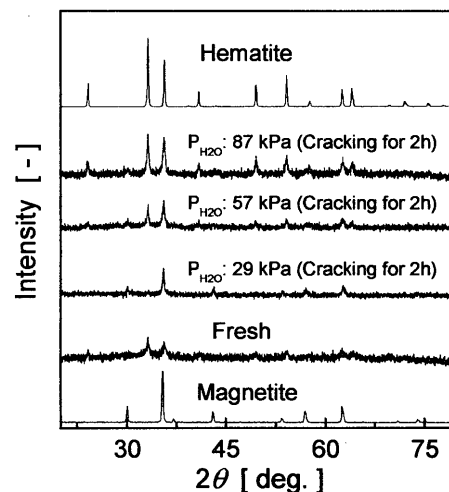


Figure 4 Comparison of the XRD patterns according to the partial pressure of steam, P_{H_2O} , after cracking a benzene solution containing 10 wt.% over Ce(2.5)-Zr(7.5)-Al(7)-FeOx at 773 K for 2 h.

【参考文献】

- 1) E. Fumoto, T. Tago, T. Tsuji, T. Masuda, *Energy Fuels*, **2004**, *18*, 1770.