



Title	褐炭熱分解油の接触分解による含酸素化合物回収の可能性
Author(s)	園山, 希; 信田, 一成; 木村, 篤冶 他
Description	第46回石炭科学会議 (改質・処理・クリーン化(1)) No. 2, 開催地: 鹿児島東急ホテル 開催日: 2009/11/26 - 2009/11/27
Citation	石炭科学会議発表論文集, 46, 4-5 https://doi.org/10.20550/jiesekitanronbun.46.0_4
Issue Date	2009-11-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70962
Type	conference paper
File Information	sekitanronbunshu46.pdf



No.2 褐炭熱分解油の接触分解による含酸素化合物回収の可能性

(出光興産) 〇園山希、(北大院工) 信田一成、木村篤治、(北大エネセン) 細貝聡
(九大先導研) 林潤一郎、(北大院工) 多湖輝興、増田隆夫

Investigation of production of oxygenated compounds by cracking pyrolytic oil derived from Loy Yang coal over iron oxide catalyst in a steam atmosphere

〇Nozomu SONOYAMA (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Kazunari NOBUTA, Tokuji KIMURA
Sou HOSOKAI (Hokkaido University), Jun-ichiro HAYASHI (Kyushu University)
Teruoki TAGO, Takao MASUDA (Hokkaido University)

SYNOPSIS: We carried out catalytic cracking of pyrolytic oil derived from Loy Yang coal with an iron oxide catalyst bearing Zr and Al in a steam atmosphere. Although the pyrolytic oil contained 12.8 % on an oil carbon basis of the chemicals that were monocyclic hydrocarbons, phenols and ketones, the total yield of the chemicals by the cracking with the catalyst was more than 25 % on an oil carbon basis. The yield of product gas was less than 5.0 % on an oil carbon basis. Also, the cracking was effective in decomposing the initial heavy tar. We indicated that the catalyst had a possibility of the production of oxygenated compounds from Loy Yang coal tar via not gasification but the cracking.

【緒言】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。

タールを単環芳香族化合物などの基礎化学原料へ転換することができれば、既存の石油化学技術を利用できるだけでなく、石炭の特徴である芳香族骨格を活かすことができる。熱分解や水熱抽出により取り出したタールは水素化分解により軽質化し、ベンゼンなどの基礎科学原料へ転換することは可能であるが、水素製造設備が必要となる。水素代替として水蒸気由来の水素を用いてタールを軽質化することができれば、水素製造設備が不要になるだけでなく、褐炭自身の水分も有効に活用することができる。また、改質炭（またはチャー）のガス化と組み合わせることにより、水蒸気を水素キャリアとして活用するエネルギー・化学原料併産プロセスを構築ことも可能であると考えられる。

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接触分解法による褐炭熱分解油からの含酸素化合物回収の可能性を検討した。

【実験】触媒は、各金属の硝酸塩から共沈法により、ZrO₂ および Al₂O₃ を担持した酸化鉄触媒（以下 Zr/Al/FeOx）を調製した。ZrO₂ および Al₂O₃ の担持

量は、それぞれ 10 wt% および 7 wt% である。Zr/Al/FeOx は、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。触媒の構造解析は、X 線回折装置を用いた。

原料は、Loy Yang 炭の熱分解油を 10 wt% に希釈したベンゼン溶液である。熱分解油は、不活性雰囲気下において、熱分解温度 723~873 K、滞留時間 47 s で Loy Yang 炭を熱分解し、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。

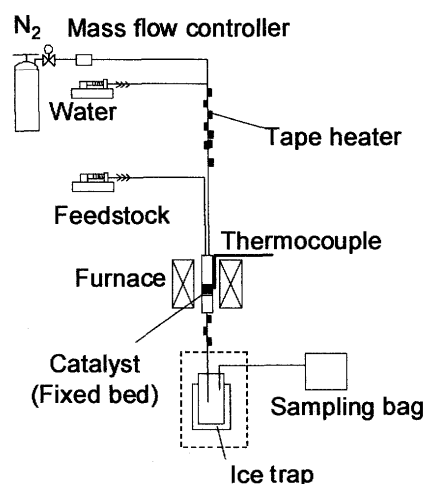


Figure 1 Experimental apparatus for catalytic cracking with an iron oxide catalyst.

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。原料および水の供給速度は、それぞれ 1 および 1.5 g/h 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 773 K の条件で接触分解試験を行った。水蒸気/窒素混合ガスは、水蒸気分圧および窒素分圧がそれぞれ 87 および 14 kPa である。

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。

〔熱分解油の有用化学物質への転換と軽質化〕873 K の熱分解により生成した熱分解油では、トルエン、キシレン、フェノール、クレゾールが確認された (Fig. 2)。熱分解油の接触分解後、単環芳香族、フェノール類はやや減少した。一方、熱分解油にはアセトンがほとんど含まれていなかったが、接触分解後、大量のアセトンが確認された。アセトンの生成過程について詳細は明らかではないが、触媒上での熱分解油の接触分解あるいはカルボン酸の 2 量化反応により生成したと推測される。重質タールは、熱分解油中に 40 wt% 以上含まれていたが、接触分解後は熱分解油基準で 10 wt% 以下にまで減少した (Fig. 3)。ガスの生成量が熱分解油の炭素基準で 10 mol-C% 未満と非常に少ないことから、分解された重質タールは有効に軽質化されたと考えられた。以上から、Zr/Al/FeOx を用いた接触分解により、熱分解油はガス化せずに軽質化され、有用な化学物質へと転換されたと考えられた。芳香族化合物の分解を抑制することができれば、より多くの有用化学物質を回収できることが期待できる。

〔触媒の安定性〕接触分解試験前後の触媒の XRD パターンを Fig. 4 に示す。Zr/Al/FeOx は、Zr および Al 化合物のピークは検出されず、ヘマタイト構造のピークのみが確認された。これは、Zr および Al が酸化鉄に固溶したためと考えられる。Zr/Al/FeOx 上では、酸化鉄の格子酸素による炭化水素種の酸化分解が起こっていると考えられる。したがって、酸化鉄系触媒で活性を維持するには、消費した酸素を触媒に供給し、酸化鉄のレドックスサイクル $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3-a}$ ($0 < a < 1/3$) を確立する必要がある。Zr/Al/FeOx は、 ZrO_2 の水蒸気分解作用により生成した活性酸素種を触媒に供給することができる。本研究では、接触分解試験後も Zr/Al/FeOx はヘマタイト構造を維持していた。したがって、Zr/Al/FeOx は、褐炭熱分解油の接触分解中においても、活性酸素種が触媒に十分供給され、活性を維持していたと考えられた。

〔結言〕 ZrO_2 および Al_2O_3 を担持した酸化鉄触媒を用い、水蒸気雰囲気下で熱分解油を接触分解することにより、熱分解油を軽質化するとともに含酸素化合物へ転換できる可能性が示された。

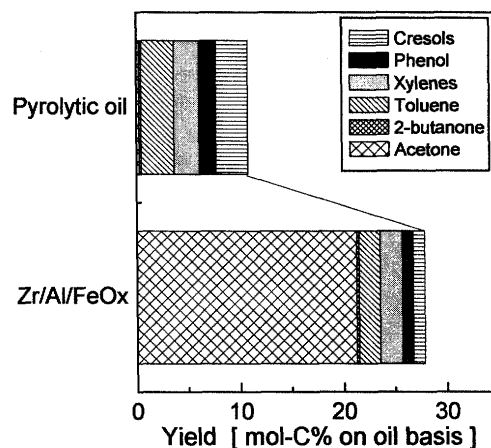


Figure 2 Product yields for cracking pyrolytic oil, which was pyrolysed at 873 K, over Zr/Al/FeOx.

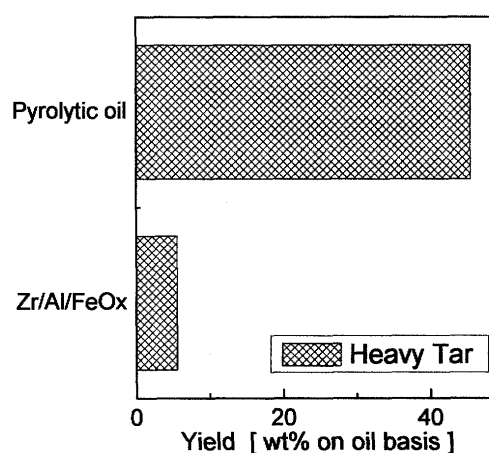


Figure 3 Contents of heavy tar in pyrolytic oil and product oil.

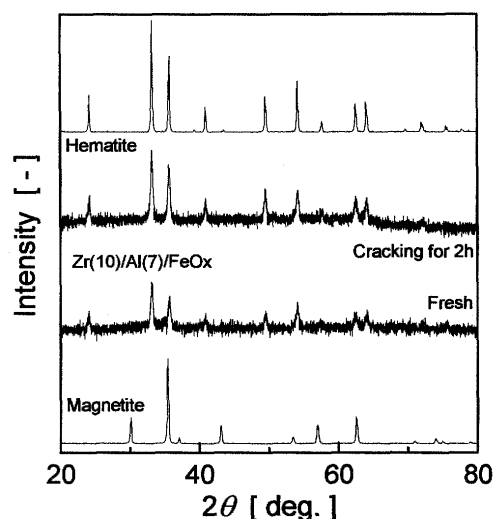


Figure 4 XRD patterns of the fresh catalyst and the catalyst after cracking for 2h.

〔参考文献〕

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