

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第58号

平成5年3月

目次

石炭液化におけるパイライトの触媒作用と特性.....(1)
横山 慎一

含油泥炭燃料の流動層ガス化.....(22)
田崎米四郎・千葉 繁生

工業技術院

北海道工業開発試験所

石炭液化におけるパイライトの触媒作用と特性

横山 慎一

1. 緒 言

石炭の液化反応の際の鉄の添加は、まず Bergius¹⁾によって石炭中の硫黄除去を目的として試みられた。その後、鉄は石炭液化に対して触媒作用を有することが認められ、さらに Varga²⁾による硫黄共存下の顕著な触媒活性の発見により、実用化が可能となった。このため、第2次大戦中のドイツの工業プロセス³⁾、同じく戦時中の日本での液化パイロットプラント試験^{4,5)}に鉄-硫黄系触媒が使用された。さらに最近、各国で進められている石炭からの石油代替液体燃料製造プロセスにおいても、鉄-硫黄系触媒は実用化性が最も高いもののひとつと考えられており、ドイツの新IG法^{6,7)}、日本のサンシャイン計画⁸⁻¹⁰⁾でも試験に用いられている。

この鉄-硫黄系触媒の作用機構については、鉄系触媒と硫黄の添加量¹¹⁾による活性の変化、活性形態の検討¹²⁾、反応中に生成する硫化水素の挙動からの作用機構の追跡¹³⁾など基礎的研究が行われている。また、SRC II プロセスなどでも石炭中のパイライトが触媒作用を示しているであろうことが認められてきている^{14,15)}。

本論文では、鉄-硫黄系触媒をいかに実際の石炭液化プロセスに適用していくかという観点から、まず第1に、石炭液化における鉄-硫黄系触媒の添加方法による触媒活性を検討し、その結果、触媒活性の発現には鉄-硫黄系化合物の形態変化が重要であることを明らかにした。第2には、各種形態の鉄硫化物の石炭液化に対する触媒活性を検討し、その結果、パイライトが最も高活性であることを明らかにした。第3には、パイライトの石炭液化に対する作用機構を明らかにし、次いで、パイライトの石炭液化プロセスにおける実用的使用を可能とするために、安価な天然パイライトの

組成と触媒活性との関連を明らかにした。さらに、天然パイライトを 2.0μ 程度まで微粉砕することにより合成パイライトと同等の触媒活性を有することを見だし、天然パイライトの石炭液化プロセスへの適用の可能性を明らかにした。

2. 石炭液化における鉄-硫黄系触媒の添加方法と触媒活性¹⁸⁾

2.1 鉄-硫黄系触媒の役割

硫黄の添加方法として次の3つの方法が検討された。第1の方法では、赤泥に対して元素の硫黄を10 wt %添加・混合し、そのまま石炭試料に添加する方法である。第2の方法は、元素硫黄と赤泥を混合してオートクレーブに装入し、水素加圧下で加熱し、硫化によって赤泥と硫黄の化合物を形成させ、これを室温に冷却して取り出して石炭に加えて反応に供する、いわゆる予備硫化法である。硫化水素による予備硫化についても検討した。この場合の硫化は、赤泥中の硫化鉄がピロタイトを生成するまでしか進行しない。第3の方法は、さらに硫黄の比率の高い系として、合成した試薬のパイライトを触媒に用いるものである。

このような方法で調製した鉄系触媒の石炭液化に対する活性を比較した。ヤルーン炭、宗谷小石炭、太平洋炭の液化反応における高圧示差熱、示差圧曲線を Fig. 1 ~ 3 に示した。これらの高圧示差熱、示差圧曲線は内容積70mlの双子型オートクレーブを備えた高圧示差熱分析装置 (Fig. 4) により得られた。

この装置では、昇温過程において生成する吸発熱を検知し、反応熱の変化から反応の進行を推察するものである。発熱温度が低いほど、その反応に対して活性な状態であったものと考え、実験結果を評価した。示差圧も同様に測定して水素吸収

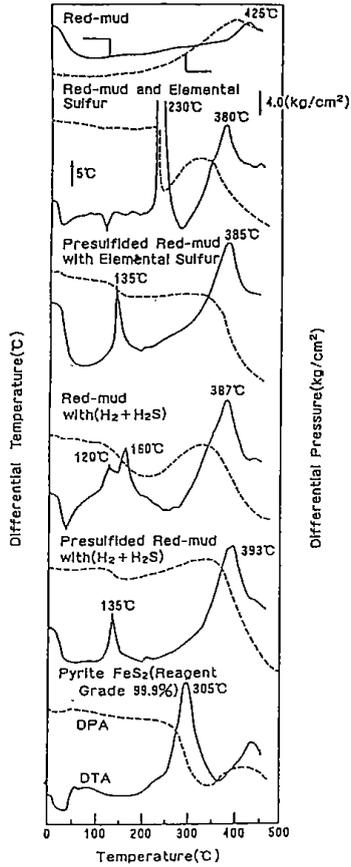


Fig. 1 DTA and DPA curves during hydrogenolysis reaction of Yallourn coal

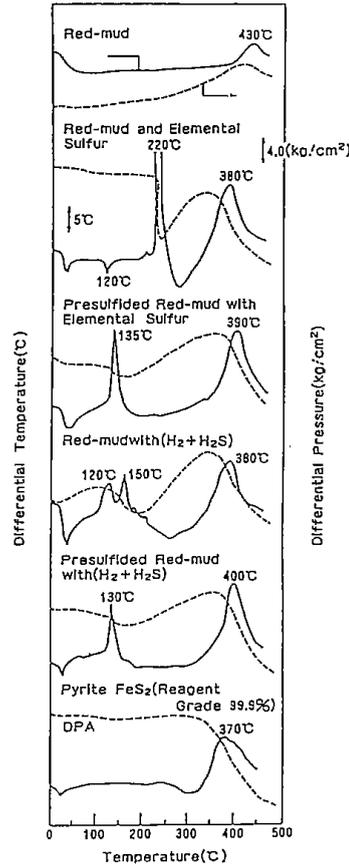


Fig. 2 DTA and DPA curves during hydrogenolysis reaction of Soya-koishi coal

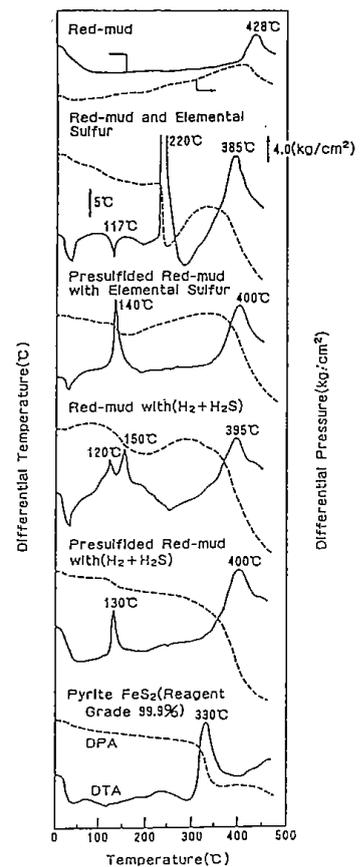


Fig. 3 DTA and DPA curves during hydrogenolysis reaction of Taiheiyo coal

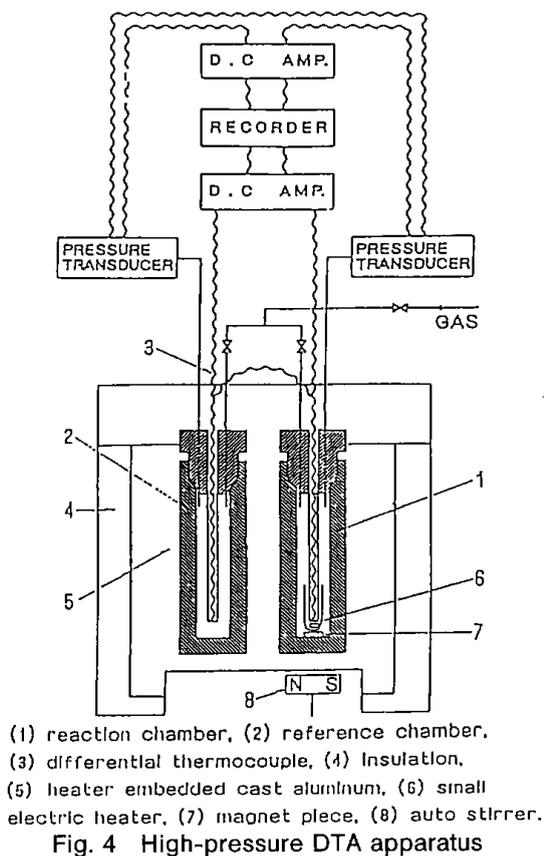


Fig. 4 High-pressure DTA apparatus

状態を検知し、これからも水素化反応の開始および進行状態の観察を行った。

1回の実験には標準室に100 mesh underの試料炭3gを装入し、これに4gの触媒を加え、石炭を良く分散させて水素および触媒との接触を良好にするようにした。

赤泥のみを触媒として用いた場合には、425~430°Cの比較的高温領域に発熱ピークが認められる。また赤泥に元素硫黄を添加した場合には、まず約230°C近辺における急激な水素吸収と大きな発熱ピークが観測される。従来の実験から水素加圧下でのこの温度では、元素硫黄から硫化水素が生成することがわかっており、また硫化水素によって赤泥中の酸化鉄が硫化されることも観測されている¹²⁾。したがって、この発熱ピークは酸化鉄と硫化水素の反応によって硫化鉄と水が生成することに起因しているものと考えられる。

引き続き元差熱・元差圧曲線には、360°C近辺からの水素吸収と380°C付近にピーク頂点をもつ石炭の水素化分解による発熱ピークが観察される。このように、硫化鉄の石炭の水素化分解反応

に対する触媒活性が明確に観測されていることがわかる。これに対して、予備硫化した赤泥を用いた場合には、当然のことながら230℃における鉄の硫化に起因する発熱ピークは見られず、水素吸収を伴う石炭の水素化分解に起因する発熱ピークが385℃付近で観測される。

この系の DTA 曲線上のもうひとつの特徴は、135℃における明確な発熱ピークの出現である。これは、予備硫化触媒を反応試験に用いる前に空气中に保存したために、比較的活性の高い部分が酸化され、これが容易に低温で再硫化または還元されたためと推察される。赤泥と硫化水素系による石炭の液化の場合には、120℃と160℃の2つの発熱ピークが観測され、この温度で硫化水素による赤泥の硫化が進行していることがわかる。ピークが2つに分かれる理由は不明であるが、硫化のブランクテストの生成物がピロタイトのみであるところから、硫化に対する活性点が2つの種類に分かれていることも推察される。上述の赤泥と元素硫黄の場合には、赤泥と硫化水素の場合(120~160℃)に比して230℃という高い温度で硫化が行われている。これは、元素硫黄の場合には硫化水素の生成が比較的高温であるために、硫化水素の生成と同時に鉄の硫化が急速に進むものと理解される。

これらの結果から、酸化鉄の硫化は硫黄をどのような形で加えても、硫黄はまず硫化水素を生成

し、次いで酸化鉄と反応して硫化物に変化しているということがわかる。また、鉄(赤泥)の基質が同一の場合には、硫黄の添加方法が異なっても、その硫化物の生成過程および形態はほぼ同一であることがわかる。

また、合成パイライト(FeS_2)では、高圧DTAにおける発熱開始温度が、他の鉄-硫黄系に比べて著しく低温側(305℃~370℃)にあり、石炭液化に対して高活性を示すことが確認された。パイライトのように、鉄と硫黄が結合している形態が活性発現の一要素と考えられる。

2.2 触媒の形態変化

これらの触媒系の反応過程における触媒の形態変化を明らかにするために、各種の硫黄添加方法による赤泥-硫黄触媒系について、石炭を加えないで液化反応条件下でブランクテストを行い、加熱処理後の触媒をX線回析によって分析した。その回析パターンを Fig. 5 に示した。試料の赤泥中の鉄分は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であったのに対して、水素加圧下で元素硫黄または硫化水素と加熱処理したものは、いずれもピロタイトへと変化していることがわかる。

2.3 まとめ

石炭液化における鉄-硫黄系の触媒について、その添加方法による活性の変化を、高圧示差分析

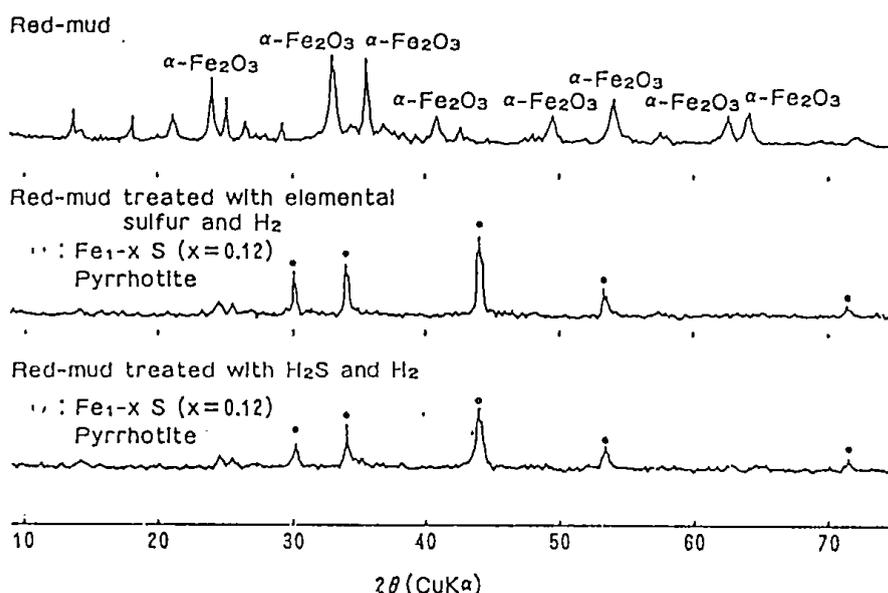


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of red-mud and presulfided red-mud

装置により熱分析し検討した。また、反応条件下で加熱処理した触媒の形態をX線回析によって調べ、その形態と触媒活性との関係を検討した。

このように各種の硫黄添加方法を用いても鉄の硫化はピロタイトまでで、それ以上の硫化は進行せず、生成したピロタイトの石炭液化触媒能はほぼ同一であった。これに対してパイライトでは、高圧 DTA における発熱開始温度が他の鉄-硫黄系に比して著しく低温側にあり、発熱を伴う水素化反応に対して非常に高い活性を有していることが明らかとなった。

3. 各種鉄硫化物の石炭液化触媒活性¹⁹⁾

3.1 鉄-硫黄化合物の石炭液化反応過程における形態変化

石炭の液化反応における各種鉄-硫黄系触媒の活性化化合物の形態を明らかにするため、パイライトの水素加圧下の加熱過程における形態変化の経過を考察した。

高圧水素存在下におけるパイライトのみの DTA 曲線、DPA 曲線およびパイライト存在下における太平洋炭の高圧水素化過程の DTA および DPA 曲線を Fig. 6 に示した。パイライト単独では、200℃～300℃ および 300℃～400℃ の 2 ケ所にブロードな発熱ピークが観測される。このピーク出

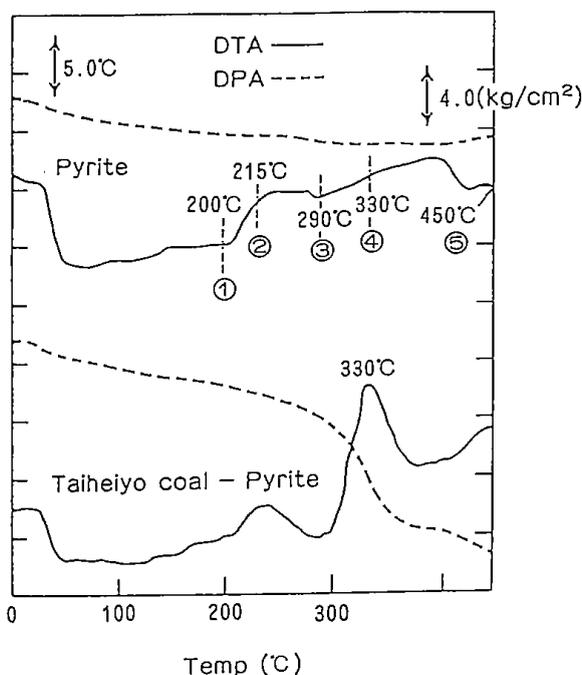


Fig. 6 DTA curves of pyrite and Taiheiyo coal-pyrite under hydrogen pressure (initial hydrogen pressure : 100kg / cm²)

現前の200℃、第1ピーク出現開始直後の215℃、第1ピーク終了後の290℃、第2ピーク開始直後の330℃、第2ピーク終了後の450℃の5ヶ所で、反応を停止し、各温度で得たパイライトの水素化処理物をX線回析および表面電子回析 (SEM) により分析した。これら水素化処理物のX線回析の結果を Fig. 7 に示した。用いたパイライトは市販の合成試薬であり、そのX線回析図を Fig. 7-f に示した。わずかにピロタイトを不純物として含有している。これを200℃まで水素化処理して得た生成物のX線回析図を Fig. 7-e に示した。生成物は出発物質のパイライト (FeS₂) と同一であり、硫化水素の生成も認められず、この温度までは水素化還元が起きていないことがわかる。

温度215℃で得た生成物のX線回析図を Fig. 7-d に示した。すでに発熱反応を開始しており、

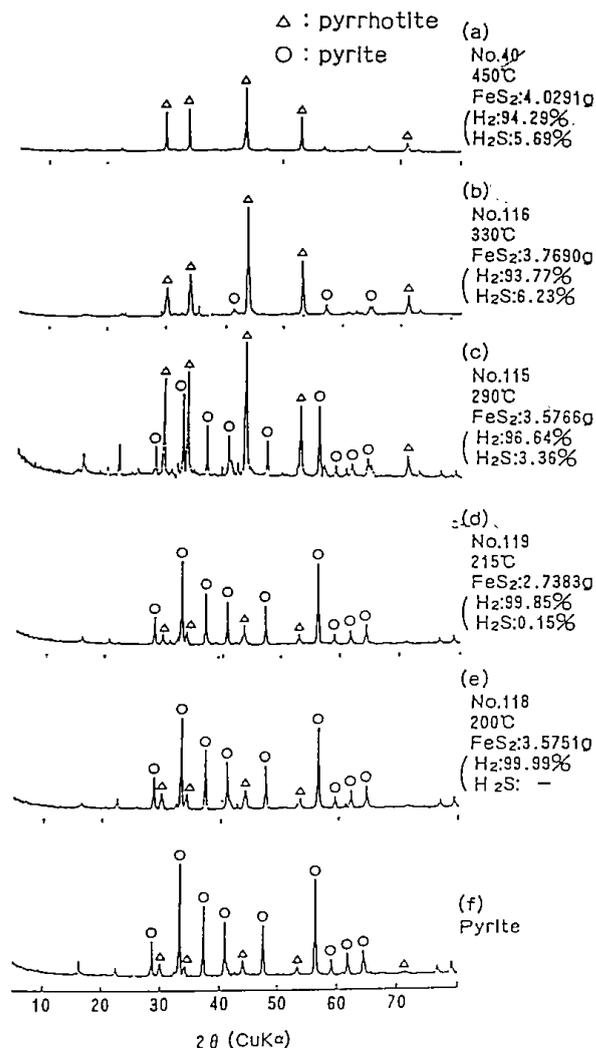


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of original pyrite and pyrites treated under hydrogen pressure

ピロタイトの出現がわずかに認められる。硫化水素も0.15%と少量生成しており、還元反応の開始による発熱であることがわかる。第1の発熱ピークが終了する290℃では、大部分がピロタイトに変化しており、硫化水素濃度も3.36%と増加している。330℃においては、さらにパイライトのピークが減少し、450℃においては完全にピロタイトへと変化していることがわかる。また、生成した硫化水素の濃度は、330℃の場合に6.23%であり、ほぼパイライトがピロタイトへと還元された場合の理論値に近い値を示した。450℃においては、5.10%と幾分減少する傾向にあり、これらは硫化水素の一部分の分解又はオートクレープ壁の硫化などにより消費されたものと推察された。

パイライトは、前述のように330℃近辺でピロタイトに変化する。ピロタイトをさらに水素初圧100kg/cm²で450℃まで処理すると、トロイライト(FeS)に変化する。後者の場合は、H₂Sなどが存在しないので還元がさらに進行するため、鉄鉱石と硫黄の混合物のような系でも、水素存在下ではピロタイトへと変化する。通常の鉄-硫黄系を用いた石炭液化の反応条件下では、ピロタイトが安定な形態と考えることができる。

上述の加圧水素処理したパイライトのSEM写真をFig. 8に示した。215℃で得られた試料の写真(Fig. 8-a)は、比較的粒子径も大きく、かつ粒子径にも分布を有している。また、粒子表面も滑らかであるのに対して、330℃で得られた試料の写真(Fig. 8-b)では、表面は粗くなり、かつ粒子が均一化している。このことは、化学組

成の変化と同時に表面の性状も変化していることを示している。

パイライトのピロタイトへの変化のDTAピークは、Fig. 6に示した太平洋炭の水素化分解反応のDTA曲線にも明確に認められる。このピークの終了後、直ちに水素化分解による発熱ピークが発生している。このことから、ピロタイトへ変化する際に形成される活性種が、パイライトの高い活性の根源になっているものと推察される。

3.2 各種硫化鉄の触媒活性

異なる各種硫化鉄の触媒活性の比較を太平洋炭、宗谷小石炭、およびヤルーン褐炭について行った(Fig. 9)。Fig. 9-cは太平洋炭についての結果である。原子比S/Feが2.0から1.0へと減少するにつれて、発熱ピーク温度は、330℃から412℃へと高くなっている。つまり、太平洋炭の高圧水素化分解に対する触媒活性は、発熱ピーク温度から、FeS₂(S/Fe=2.0) > Fe₂S₃(S/Fe=1.5) > Fe_{0.88}S(S/Fe=1.4) > FeS(S/Fe=1.0)の順となり、原子比S/Feの値が大きい程、活性が高いことを示している。宗谷小石炭(Fig. 9-b)およびヤルーン褐炭(Fig. 9-a)の場合も、太平洋炭の場合と同様な結果が得られた。

前述のようにパイライトは、330℃近辺でピロタイト(Fe_{0.88}S)に変化する。ピロタイト(Fe_{0.88}S)を水素初圧100kg/cm²で450℃まで処理すると、トロイライト(FeS)に変化した。

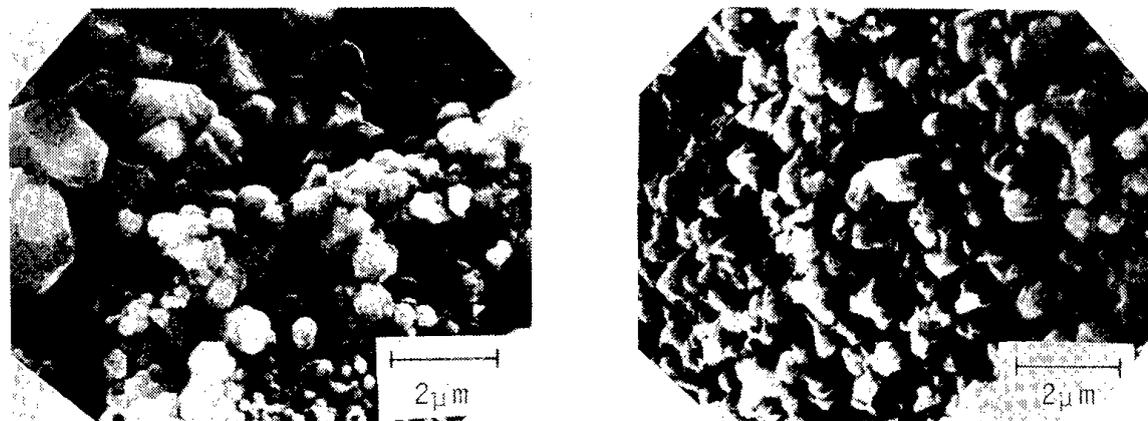


Fig. 8 Scanning electron micrographs of pyrite treated under hydrogen pressure (a) at 215°C and (b) at 330°C

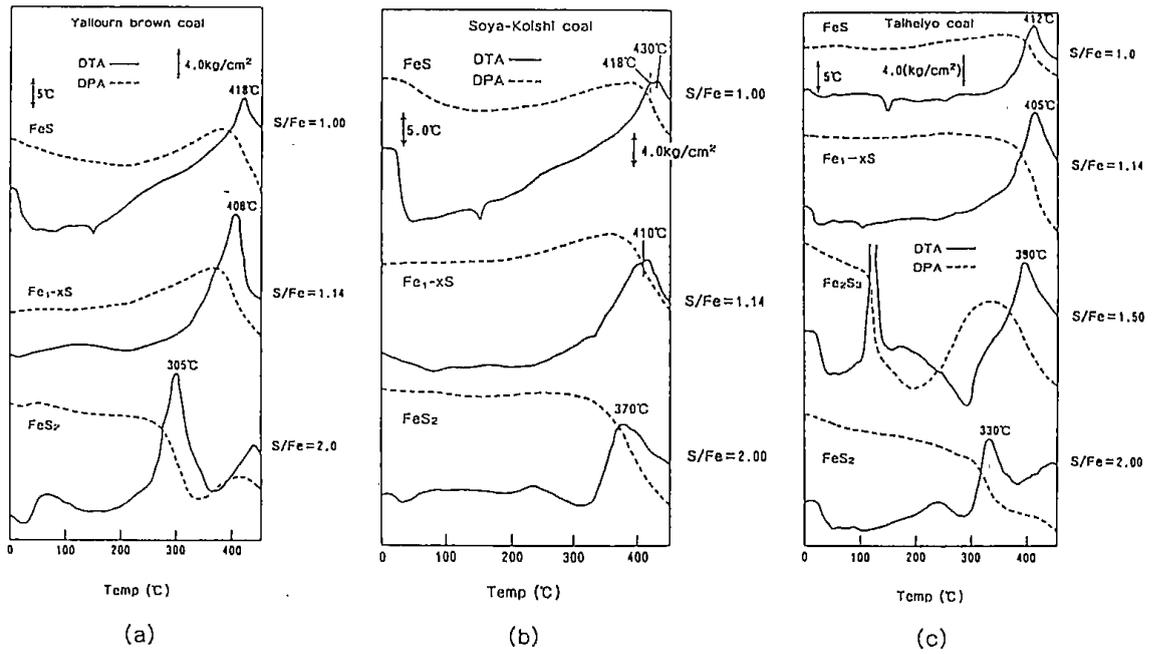


Fig. 9 DTA-DPA curves of hydrogenolysis of Yallourn, Soya-Koishi and Taiheiyō coals in the presence of various iron sulfides (initial hydrogen pressure : 100 kg / cm²)

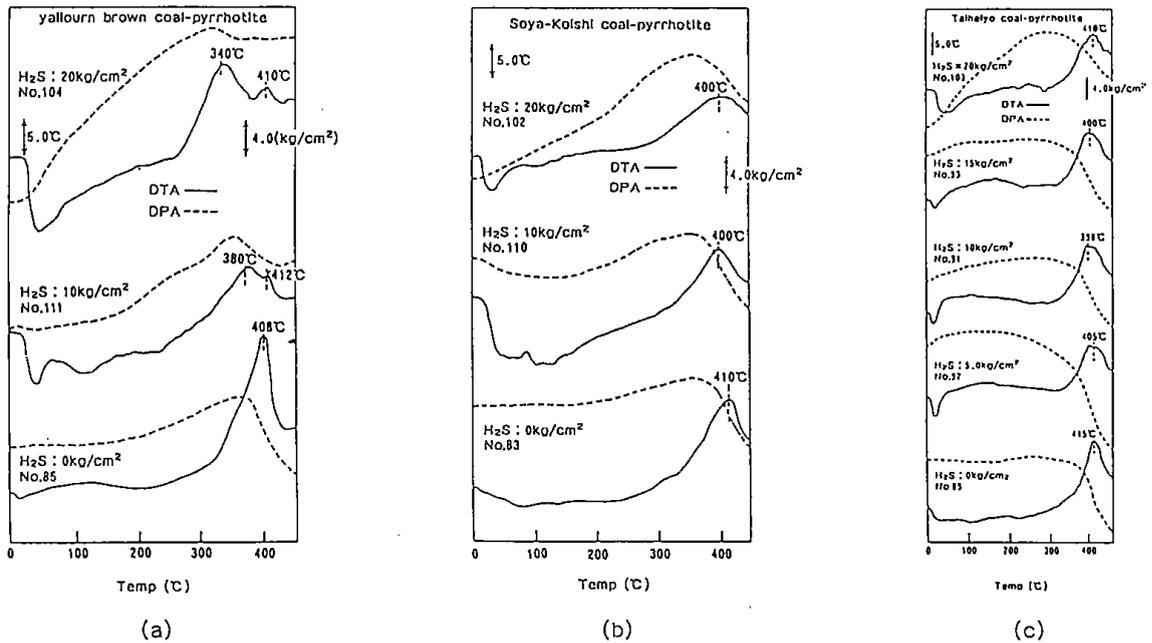


Fig. 10 Effect of H₂S partial pressure on DTA-DPA curves of Yallourn coal, Soya-Koishi coal and Taiheiyō coals in the presence of pyrrhotite catalyst

3. 3 ピロータイトおよびトロイライトの触媒活性に対する硫化水素の効果

Fig. 10 (a, b, c) は、ピロータイトの触媒活性に対する硫化水素の効果を検討したものである。太平洋炭 (Fig. 10 - c) については、還元ガス中の硫化水素分圧を増加することにより、

無添加の場合に比較して発熱ピークはブロードとなり、しかも複雑な形状になる。発熱ピーク温度は、硫化水素分圧の増加とともに若干低くなる傾向にあるが、ピークの形状が複雑となるため、ピーク温度の決定が困難となる。宗谷小石炭 (Fig. 10 - b) およびヤルーン褐炭 (Fig. 10 - a) の

結果も、太平洋炭の場合と同様の傾向を示している。ヤルーン褐炭では、硫化水素分圧の増加とともに発熱ピークが2つに明瞭に分離している。

さらに、トロイライトの触媒活性に対する硫化水素の効果を Fig. 11 に示す。太平洋炭については、還元ガス中の硫化水素分圧を増加することにより、ピロータイトの場合と同様に発熱ピークはブロードになり、複雑な形状を有するようになる。ピーク温度は、ピロータイトの場合と同様に、硫化水素分圧の増加と共に低くなる傾向を示している。宗谷小石炭およびヤルーン褐炭についても同様の結果が得られた。

このように、ピロータイトおよびトロイライトと硫化水素を共存させることにより、発熱ピークがブロードでかつ形状が複雑となり、また発熱ピーク温度が低下する。この理由としては、多量の硫化水素により多種類の高硫黄含有鉄化合物が形成され、それらが高い触媒作用を示すこと、硫化水素からの活性な水素の発生などが推察される。いずれも水素化にとって硫化水素の存在が有効な方向に作用していることが認められる。

3. 4 まとめ

石炭液化反応の触媒として、活性を示した各種の鉄-硫黄系化合物の形態を明らかにするために、水素加圧化の加熱過程におけるパイライトの形態

変化を高圧示差熱・示差圧分析、X線回析及び表面電子回析 (SEM) によって調べた。トロイライト、ピロータイト、パイライトなどの硫化鉄を用い、高圧 DTA を用いて石炭の水素化分解反応を行い、液化に伴う発熱反応の発生温度の高低から、触媒活性の比較検討を行った。この結果、原子比 S / Fe が大きいパイライトが最も活性のある事が明らかとなった。パイライトはピロータイトを経てトロイライトまで変化し、パイライトが還元されてピロータイトへ変化する際に触媒活性が発現すると考えられた。また、硫化水素の共存は有効であることもわかった。

4. パイライトを用いた石炭液化反応試験における発熱反応の解析²⁰⁾

4. 1 高圧 DTA 法における発熱ピーク温度範囲でのオートクレーブ実験

ヤルーン褐炭、宗谷小石炭、太平洋炭の高圧 DTA 法における発熱ピーク温度を Table 1 に示し

Table 1 Temperature of an exothermic peak in high pressure DTA method

Coal	Temperature of exothermic peak	
	Pyrite	Red-mud+S
Yallourn	305°C	380°C
Soya-Koishi	370°C	380°C
Taiheiyo	330°C	385°C

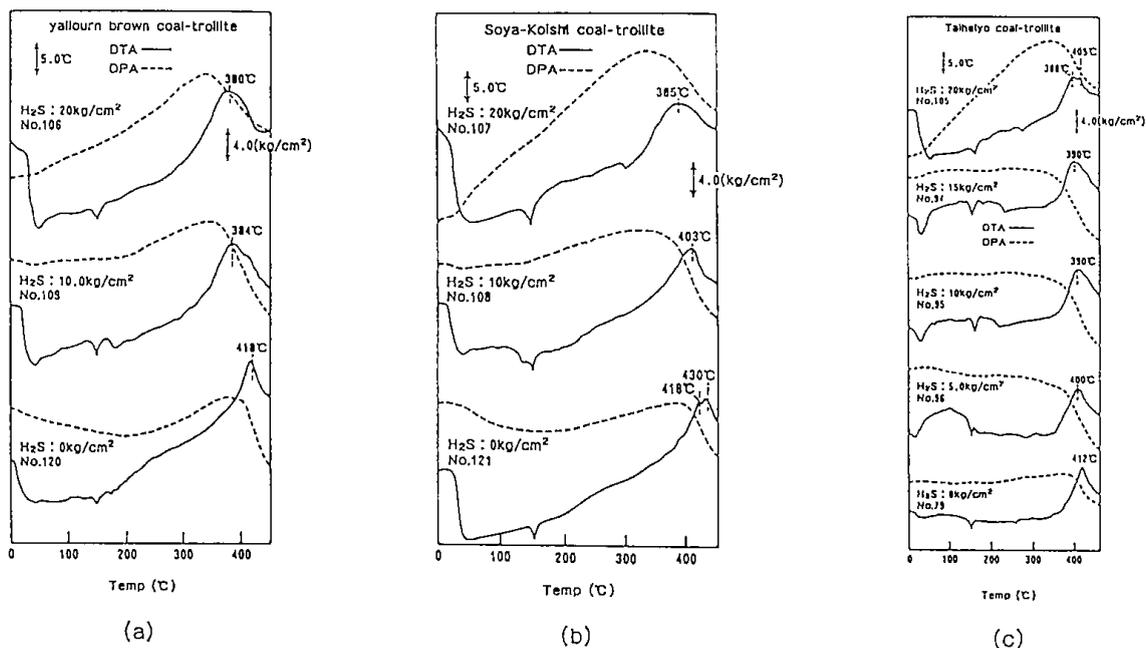


Fig. 11 Effect of H_2S partial pressure on DTA-DPA curves of hydrogenolysis of Yallourn, Soya-Koishi and Taiheiyo coals in the presence of troilite catalyst

Table 2 Experimental results of coal hydrogenation at exothermic peak temp. in high pressure DTA in the presence of pyrite catalyst

Coal	Catalyst	Reaction temp., °C	Reaction time, min	Conversion %	Yield %			
					Gas	Oil	Asphaltene	Water
Yallourn	FeS ₂	300	120	16.9	7.6	3.0	0.9	3.9
	Red-mud+S	300	120	14.4	8.1	2.5	1.0	3.6
Soya Koishi	FeS ₂	370	120	45.1	9.9	15.1	5.7	14.4
	Red-mud+S	370	120	33.1	9.0	10.2	5.7	8.4
Taiheiyo	FeS ₂	330	120	14.3	3.4	4.9	3.8	1.6
	Red-mud+S	330	120	10.8	2.4	5.4	2.8	3.3
Taiheiyo	FeS ₂	330	60	14.8	2.5	6.3	5.0	—
	Red-mud+S	330	60	7.7	0.8	4.1	3.2	0.9

Table 3 Ultimate analysis of unliquefied coal isolated from Yallourn coal, Soya-Koishi coal and Taiheiyo coal hydrogenated

Coal	Catalyst	Reaction temp. °C	Reaction time (min)	(% d.a.f.)				
				C	H	O	S	N
Yallourn	Pyrite	300	120	65.0	3.8	25.4	1.5	1.0
	Red-mud+Sulfur	300	120	66.2	4.1	24.4	1.0	0.9
Soya-Koishi	Pyrite	370	120	74.2	4.8	11.4	2.2	2.0
	Red-mud+Sulfur	370	120	72.9	4.8	15.9	1.4	1.9
Taiheiyo	Pyrite	330	120	74.0	5.6	13.4	1.4	1.5
	Red-mud+Sulfur	330	120	74.5	5.7	14.6	1.3	1.7
Taiheiyo	Pyrite	330	60	74.5	5.6	14.3	1.8	1.4
	Red-mud+Sulfur	330	60	73.5	5.5	15.8	1.1	1.6

Table 4 Distribution of carbon atoms in unliquefied coals isolated from Yallourn Coal, Soya-Koishi Coal and Taiheiyo coal after hydrogenolysis

Coal	Catalyst	Reaction temp., °C	Reaction time, min	(%)							
				(-CHO -C-O)	-COOH	Ar-O	Ar-C, H	(R-OH C-O-C)	-OCH ₃	-CH ₂	-CH ₃
Yallourn	Original Coal	—	—	8.0	5.0	16.0	38.0	3.0	4.0	15.0	10.0
	Red-mud+S	300	120	7.0	5.0	18.0	51.0	1.0	2.0	7.0	9.0
	FeS ₂	300	120	3.0	3.0	14.0	55.0	3.0	3.0	12.0	7.0
Soya Koishi	Original Coal	—	—	9.0	6.0	21.0	29.0	4.0	4.0	19.0	12.0
	Red-mud+S	370	120	7.0	4.0	15.0	50.0	1.0	2.0	10.0	11.0
	FeS ₂	370	120	1.0	2.0	12.0	62.0	0.0	0.0	9.0	14.0
Taiheiyo	Original Coal	—	—	4.0	4.0	10.0	43.0	2.0	2.0	16.0	19.0
	Red-mud+S	330	120	3.0	3.0	11.0	54.0	0.0	1.0	11.0	17.0
	FeS ₂	330	120	3.0	2.0	10.0	49.0	1.0	2.0	18.0	14.0
Taiheiyo	Red-mud+S	330	60	7.0	4.0	16.0	44.0	1.0	3.0	14.0	11.0
	FeS ₂	330	60	3.0	3.0	13.0	49.0	2.0	2.0	12.0	16.0

た。いづれの石炭液化においても、パイライト (FeS₂) を触媒とした場合が赤泥-硫黄よりも発熱ピーク温度は低く、高活性を示している。

パイライトを触媒として、高圧 DTA 発熱ピーク温度における石炭液化を、500ml の振盪式オートクレーブを用いて検討した。その結果を Table

2 に示した。いづれの石炭においても、パイライトの方が反応が進行しており、パイライトの高活性がオートクレーブ実験においても再確認された。

特に宗谷小石炭の場合は、赤泥-硫黄触媒を用いた場合と比較して転化率が 12 wt % と高くなっており、油分および水の生成率も高いことがわか

る。

ヤルーン炭の場合は、発熱ピーク温度が300℃と低く、反応生成物分布も差が小さい。これらの3種の試料炭は液化反応性も異なっている。これらの結果を総合して見ると、発熱反応が起きたからといって、必ずしも転化率が高くなっているとは限らないことを示している。

そこで、Table 3, 4 に示した元素分析および ^{13}C -NMRの結果を分析し、発熱に伴って起る反応を解析した。また、太平洋炭については、反応時間60分および120分の生成物の性状を比較し、液化反応の機構も考察した。生成物の分布を見ると、反応率の相違は油の生成量に起因している。触媒の活性が高くなると反応率当りの油収率も高くなり、石炭の1次分解活性のみならずアスファルト質から油への2次分解性も並行して高くなるものと考えられる。

4. 2 液化反応残渣の性状分析

3炭種からの各液化反応残渣を脱灰した後に元素分析した結果をTable 3に示した。また、一例として宗谷小石炭の原炭と脱灰後の液化反応残渣の固体 ^{13}C -NMRスペクトルをFig. 12に示した。さらに、 C^{13} -NMRスペクトルにより算出した各種構造炭素の割合をTable 4に示した。

宗谷小石炭においては、原炭の酸素含量は21.1 wt %であるが、赤泥-硫黄触媒存在下で得られた液化反応残渣の酸素含量は15.9 wt %である。パイライト存在下で得られた液化反応残渣では、11.4 wt %とさらに減少している。

さらに、CP/MAS, C^{13} -NMRスペクトル分析により酸素の挙動を詳細に検討した。Fig. 12からも明らかなように、原炭に比較して液化残渣では、148 ppmより低磁場側のAr-OH, Ar-OCH₃およびAr-O-Arの形態で酸素と結合した芳香族炭素(Ar-O), COOH基炭素およびC=O基炭素が減少している。液化残渣中に含まれるAr-O炭素量の減少はとくに著しい。Table 2, 3, 4により、Ar-O炭素量は赤泥-硫黄触媒存在下で7.3%, パイライト存在下ではさらに減少して4.9%である。

したがって、高圧DTA法で観察された370℃の発熱ピークは、主としてAr-O結合の水素化および水素化分解に起因するものと考えられる。太平洋炭の場合も、宗谷小石炭と同様に、液化残渣

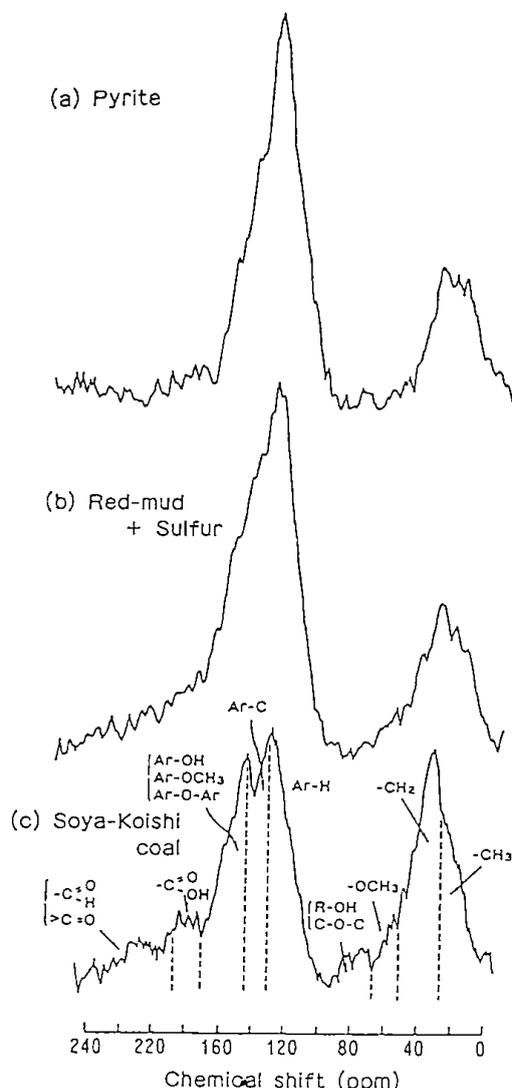


Fig. 12 CP / MAS ^{13}C n. m. r. spectra of unliquefied Soya-Koishi coals isolated after hydrogenolysis and Soya-Koishi coal

中のAr-O炭素量の減少が認められる。しかし、赤泥-硫黄触媒存在下では7.3%であり、原炭(7.7%)とあまり変わらない。パイライト存在下では、330℃においても6.4%まで減少している。また、残渣中の酸素含量(Table 3)および全炭素原子に対する酸素に結合する炭素(-C=O, -COOH, Ar-O, R-OHおよび-OCH₃の総和)の割合(Table 4)の経時変化をFig. 13に示した。パイライトを用いた場合、いずれもその変化の程度が大きいがわかる。つまり、パイライトでは最初の60分において脱酸素が速やかに進行しているが、赤泥-硫黄の場合においては反応時間60分以後に進行することが、Table 3およびFig. 13より推察される。

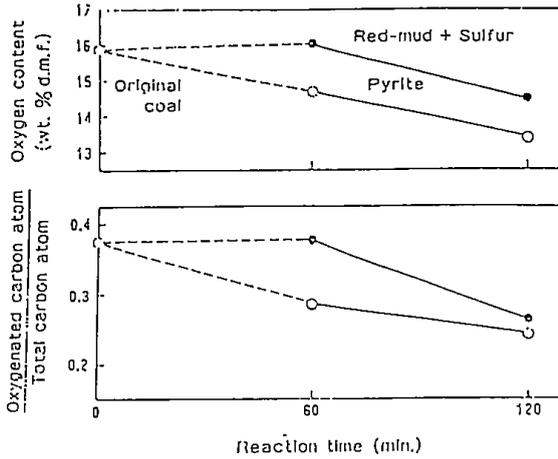


Fig. 13 Change of oxygen content and the ratio of oxygenated carbon atom to total carbon atom in unliquefied coal, isolated from Taiheiyō coal hydrogenated at 330°C, with reaction time

ヤルーン褐炭 (Table 3, 4) についても、パイライトの存在により、300°C という低温において石炭中の C=O 基炭素、COOH 基炭素および Ar-O 型炭素が減少している。液化残渣中の Ar-O 型炭素の量 (= 残渣量 × 炭素含有量 × 残渣中の Ar-O %) は、赤泥-硫黄触媒存在下では 10.2% と原炭の 10.6% とあまり変わらない。しかし、パイライト存在下では 7.5% まで減少しており、Ar-O グループの脱酸素が促進されている。

また、このような低温の反応でも、油分などの低分子生成物がかなり生成していることは、酸素の結合部の水素化分解による低分子化を意味するものであろう。

4. 3 石炭の直接液化における鉄系触媒の効果

高圧 DTA を用いた発熱ピーク温度の測定結果からは、パイライトが最も活性が高かった。一方、オートクレーブ実験の結果 (Table 2) から、宗谷小石炭の 370°C でのパイライトによる反応率は赤泥に比して高く、370°C の発熱ピークは脱酸素と同様に水素化分解も関与しているものと考えられる。このことから、高温側では DTA ピークに拘らず液化が進行していることになる。触媒活性が高い程 DTA ピーク温度は低いと考えられるが、その活性は、太平洋炭の反応では FeS_2 (330°C)、赤泥 + S (385°C)、 Fe_2S_3 (390°C)、FeS (405°C)、FeS (412°C) の順になっている。

DTA による活性の評価と石炭の水素化分解反応との関連を定量的に検討するために、500ml の振盪式オートクレーブを用いて行った実験結果を Table 5 に示した。反応温度 400°C では、DTA ピーク温度からの触媒活性と明確な相関関係を有している事がわかる。また生成物の分布を見ると、反応率の相違は油の生成量にも触媒の特性が現れており、鉄-硫黄系触媒の活性が高くなると反応率当たりの油収率も高くなっている。石炭の 1 次分解のみならず、アスファルト質から油への 2 次分解性も並行して高くなるものと考えられる。

Table 6, 7, 8 は、反応生成物の分析値および構造解析値を示したものである。反応生成物は、原炭に比して酸素が著しく少なく、水素含量が増しているが、用いた触媒による相違は小さい。しかし、高活性触媒からの生成物はわずかに芳香族環の飽和が認められる。その結果、芳香族環構造に

Table 5 Experimental results on hydrogenolysis of Taiheiyō coal, Soya-Koishi coal and Yallourn coal at 400 °C and 60 min with various iron sulfides

Coal	Catalyst	Hydrogen consumption	Yield & Conversion (% d.a.f. basis)				
			Gas	Oil	Asphaltene	Water	Conversion
Taiheiyō coal	FeS_2	3.5	4.8	40.3	22.8	8.8	76.7
	Red-mud + S	2.2	3.8	27.7	23.7	9.1	64.3
	Fe_{1-x}S	1.3	7.9	18.1	20.3	6.8	53.1
	FeS	3.1	5.0	15.9	18.4	4.6	48.5
Soya-Koishi coal	FeS_2	4.1	10.4	20.4	17.3	12.3	60.4
	Red-mud + S	4.3	9.7	18.2	12.5	15.1	55.5
	Fe_{1-x}S	3.6	10.3	13.1	10.2	14.1	47.7
	FeS	2.8	9.9	12.2	6.3	9.7	38.1
Yallourn coal	FeS_2	3.5	14.0	15.3	19.9	8.4	67.3
	Red-mud + S	2.9	15.2	13.6	22.9	7.9	64.9
	Fe_{1-x}S	1.9	17.1	8.6	3.6	5.7	39.7
	FeS	2.4	17.7	6.4	2.4	6.8	36.8

Table 6 Analysis of oil and asphaltene from Taiheiyo coal hydrogenated at 400 °C and 60 min with various iron sulfides

Catalyst	Ultimate analysis (wt %, d.m.f.)					Atomic ratio		Hydrogen distribution			Structural Parameter				MW
	C	H	O	N	S	H/C	O/C	H α	H α	HO	fa	σ	Hau/Ca	(Ho/H α)+1	
Oil															
FeS ₂	83.2	9.0	4.6	1.0	0.2	1.30	0.04	0.157	0.315	0.528	0.45	0.55	0.99	1.7	300
Red-mud + S	83.9	9.4	4.4	0.9	0.2	1.35	0.04	0.153	0.322	0.525	0.43	0.55	1.07	1.6	310
Fe _{1-x} S	85.0	9.7	4.7	0.8	0.2	1.36	0.04	0.143	0.268	0.589	0.42	0.53	1.01	2.2	320
FeS	84.1	9.7	4.6	0.8	0.1	1.38	0.04	0.128	0.267	0.605	0.40	0.56	1.01	2.3	280
Asphaltene															
FeS ₂	84.5	6.6	6.5	1.9	0.3	0.93	0.06	0.276	0.324	0.400	0.66	0.30	0.63	1.2	790
Red-mud + S	84.8	6.7	6.9	1.5	0.1	0.95	0.06	0.211	0.352	0.438	0.62	0.53	0.69	1.2	790
Fe _{1-x} S	84.7	7.2	6.0	1.3	0.2	1.01	0.05	0.222	0.346	0.431	0.61	0.50	0.75	1.2	550
FeS	83.8	6.5	8.2	1.1	0.2	0.93	0.07	0.231	0.308	0.462	0.64	0.50	0.67	1.5	550

Table 7 Analysis of oil and asphaltene from Soya-Koishi coal hydrogenated at 400 °C and 60 min with various iron sulfides

Catalyst	Ultimate analysis (% d.a.f.)					Atomic ratio		Hydrogen distribution			Structural parameter				MW
	C	H	O	N	S	H/C	O/C	H α	H α	Ho	fa	σ	Hau/Ca	(Ho/H α)+1	
Oil															
FeS ₂	84.4	8.7	6.8	1.0	0.3	1.24	0.06	0.187	0.313	0.500	0.50	0.52	0.98	1.6	290
Red-mud + S	83.6	9.3	5.3	1.2	0.3	1.34	0.05	0.159	0.335	0.505	0.44	0.56	1.10	1.5	310
Fe _{1-x} S	84.6	9.3	5.4	0.8	0.3	1.31	0.05	0.157	0.277	0.566	0.45	0.53	0.98	2.0	310
FeS	82.7	9.4	5.7	0.5	0.3	1.36	0.05	0.157	0.265	0.578	0.43	0.52	1.04	2.2	310
asphaltene															
FeS ₂	84.2	6.9	6.4	1.6	0.4	0.98	0.06	0.304	0.339	0.357	0.66	0.43	0.79	1.1	540
Red-mud + S	83.9	7.2	7.3	1.5	0.3	1.03	0.07	0.247	0.349	0.404	0.61	0.49	0.82	1.2	560
Fe _{1-x} S	82.6	6.9	8.1	1.5	0.3	1.00	0.07	0.337	0.297	0.366	0.67	0.40	0.84	1.2	460
FeS	80.7	7.3	9.1	1.6	0.3	1.08	0.09	0.245	0.325	0.430	0.59	0.50	0.89	1.3	460

Table 8 Analysis of oil and asphaltene from yallourn coal hydrogenated at 400 °C and 60 min with various iron sulfides

Catalyst	Ultimate analysis (% d.a.f.)					Atomic ratio		Hydrogen distribution			Structural parameter			
	C	H	O	N+S (diff)		H/C	O/C	H α	H α	Ho	fa	σ	hau/Ca	(Ho/H α)+1
Oil														
FeS ₂	83.5	8.9	6.3	1.3		1.27	0.06	0.170	0.297	0.533	0.47	0.53	0.99	2.0
Red-mud + S	88.2	8.7	6.5	1.6		1.25	0.06	0.163	0.343	0.494	0.50	0.58	0.90	2.4
Fe _{1-x} S	83.5	9.2	6.1	1.6		1.31	0.06	0.180	0.299	0.521	0.46	0.52	1.08	2.7
FeS	83.7	9.5	5.7	1.1		1.35	0.05	0.161	0.277	0.563	0.43	0.52	1.07	3.0
Asphaltene														
FeS ₂	81.5	6.9	7.1	4.5		1.01	0.07	0.285	0.335	0.378	0.64	0.46	0.83	2.1
Red-mud + S	85.6	6.7	7.3	0.4		0.03	0.06	0.254	0.351	0.395	0.65	0.50	0.73	2.1
Fe _{1-x} S	79.1	6.4	9.3	5.2		0.96	0.09	0.271	0.351	0.377	0.65	0.50	0.81	2.1
FeS	82.0	6.6	9.2	2.2		0.96	0.08	0.288	0.381	0.332	0.66	0.49	0.83	1.9

富んだ比較的分子量の大きい部分も、溶剤による溶解性を増して抽出されてきていると推察される。また、触媒の硫黄が生成物中に取りこまれるという傾向は認められなかったが、硫黄含量の多い活性な触媒ではアスファルト質中の窒素含量が増加する傾向にある。

4. 4 まとめ

パイライト存在下における3炭種の高圧水素分解反応において、高圧 DTA 法により観察された比較的低温度における発熱ピークの発現理由を明らかにするために、500ml振盪式オートクレーブを用い、発熱ピーク温度付近での高圧水素化分解反応を行い、生成物の性状を検討した。

元素分析の結果から、生成物のベンゼン抽出後

の液化反応残渣の酸素含量は著しく減少していることがわかった。¹³C-NMR スペクトル分析からは、3炭種とも酸素原子に結合した芳香族炭素 Ar-O が、赤泥-硫黄を用いた場合に比較して、減少の程度の大いことが明らかになった。かつ、油分やアスファルテンもかなり生成していた。したがって、高圧 DTA 実験での発熱ピークは、主として各種構造酸素の水素化によるものと推察された。

5. 石炭液化における天然パイライトの触媒効果²⁴⁾

石炭の直接液化触媒として、鉄-硫黄系の実用性が高いものと考えられている。本邦における石炭液化プロセス開発研究においても、種々の鉄-硫黄系触媒を対象として、高活性を得るための研究が進められている。その中で、サンシャイン計画⁸⁻¹⁰⁾においては、鉄浴ガス化炉ダスト、鉄鉱石および合成パイライトなどに関する検討がなされている。

一方、Guin 等¹⁶⁾によれば、SRC II プロセスなどにおいて、石炭の鉱物質中のパイライトが高い触媒活性を示す事が認められている。また Derbyshire 等¹⁷⁾は、フェナントレンの水素化に対するパイライトの活性は、Co-Mo 触媒に比べて低いが、ピレンの水素化に対しては高い活性を示すことを報告している。

著者らは、従来から各種鉄-硫黄化合物および混合物触媒に関する一連の系統的な研究を進めてきており、パイライトが石炭液化における高活性な水素化分解触媒であることを認め報告した¹⁸⁻²¹⁾。また、サンシャイン計画の一環として

行われた合成パイライトの触媒活性試験でも、高い活性を示すことが認められている²²⁾。

本研究は、わが国に多量に賦存する各種の天然パイライト (FeS₂) の石炭液化反応に対する触媒特性を明らかにするために行ったものである。すなわち、産地によって異なる組成の天然パイライト10種類を選び、これを触媒として太平洋炭の液化反応を行い、それらの触媒特性の比較特性の比較検討を行ったものである。反応試験は高圧 DAT および500ml振盪式オートクレーブを用いて実験を行った。

5. 1 天然パイライトの組成と DTA 発熱温度

国内産9種類、スペイン産1種類の天然パイライト (黄鉄鉱) の石炭液化における触媒活性と組成との関連を明らかにするため、ICP を用いて組成分析した。

天然パイライト組成分析値を Table 9 に示した。

また、10種類の天然パイライトを用いた高圧示差熱分析 (DTA) 装置による太平洋炭の液化反応時の発熱ピーク温度を Table 9 に示した。

天然パイライトの組成をみると、鉄と硫黄のみでなく、シリカとアルミナ (SiO₂ + Al₂O₃) およびアルカリ金属類 (Na₂O + K₂O), アルカリ土類金属 (CaO + MgO) 等が含まれていることがわかる。また、パイライトの化学量論的な原子比 S/Fe は2であるが、実験に用いた天然パイライトの S/Fe 原子比は1.87から2.04と分布をもっている事がわかる。

天然パイライトの結晶構造等については、大塚²³⁾によって明らかにされており、一般的にパイライト (黄鉄鉱) は等軸晶系、半面像晶族に属

Table 9 Composition of natural pyrites and exothermic peak temperature during Taiheiyō coal liquefaction by high pressure DTA

Pyrite Catalyst	DTA peak Temp °C	Atomic ratio S/Fe	Wt. %				
			Fe+S	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	CaO+MgO	Others
No. 1 Yanahara (Okayama)	380	1.87	99.37	1.76	0.06	0.18	Cu 0.28 Zn 0.21
No. 2 Matsumine (Akita)	381	1.93	96.63	1.42	0.06	0.14	Cu 0.31
No. 3 Akita	382	1.95	99.51	0.12	0.01	0.04	Cu 0.24
No. 4 Ambasaquas Dogrono (Spain)	382	1.95	99.16	0.63	0.02	0.06	...
No. 5 Aichiken	382	1.90	96.81	2.44	0.14	0.12	Cu 0.28
No. 6 Kanabori (Aomori)	384	1.93	99.92	0.00	0.02	0.00	...
No. 7 Gunma	385	1.95	99.32	0.56	0.04	0.06	...
No. 8 Shiraoi (Hokkaido)	385	1.97	90.82	6.35	0.04	0.01	Cu 0.24
No. 9 Toyoha (Hokkaido)	392	1.99	92.85	6.47	0.12	0.18	Zn 0.34
No. 10 Kaminokuni (Hokkaido)	394	2.04	78.94	6.13	0.22	0.73	...

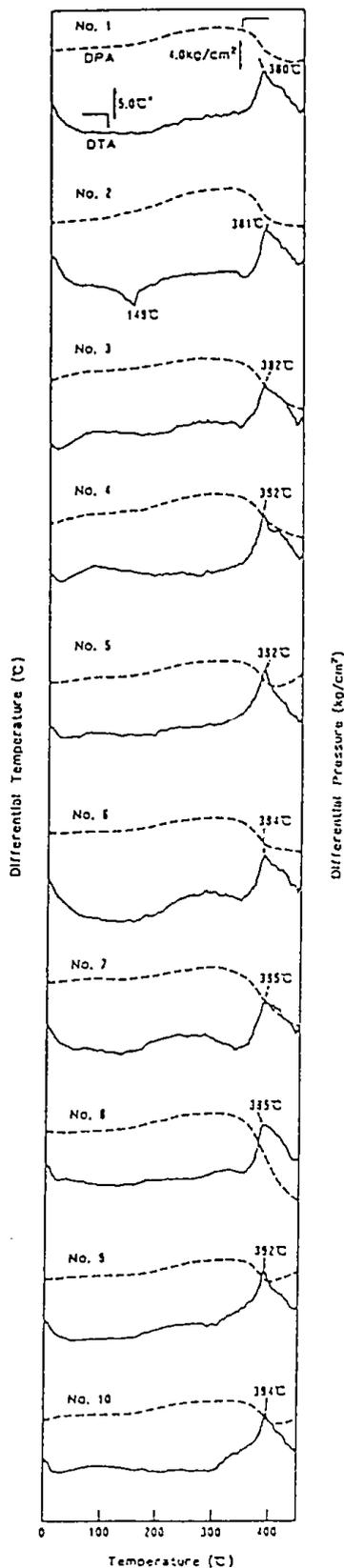


Fig. 14 High pressure DTA and DPA Curves in Hydrogenolysis of Taiheiyo coal

し、その結晶構造は NaCl 型とよく比較される。すなわち、この Na の位置に Fe をおき、Cl のかわりに S₂ をおくと黄鉄鉱型となることを明らかにしている。しかし、天然パイライトの場合は、量論的にこのような構造を取っている訳ではなく、この外に元素硫黄、ピロータイトなど S/Fe 比の異なる成分も含有しているものと考えられる。

石炭液化反応の発熱反応過程および水素吸収過程を検討するために、高圧 DTA の示差熱曲線 (DTA) および示差圧曲線 (DPA) を Fig. 14 に示した。Fig. 14 は、天然パイライトについてピーク温度の低いもの、すなわち高圧 DTA 法からみて活性の高いものから順に番号で示してある。Fig. 14 からみると、DTA ピーク温度は、パイライトの種類により 380° ~ 394°C までの間で変化している事がわかる。

パイライトの S/Fe 比と発熱ピーク温度との関係を Fig. 15 に示した。S/Fe 比が 1.87 ~ 1.97 の範囲の活性の高いグループ (No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) と低活性のグループ (No. 9, 10) の 2 つに大きく分けられる。低活性のグループの特徴は S/Fe 比が高いこと、Na, K, Ca, Mg などの酸化物含量が多いことである。同様に、示差圧 (DPA) 曲線もこの 2 つのグループの間で大きく異なっている。Fig. 14 に示したように、低活性のグループでは、反応温度 400°C 近辺において水素の吸収が終了したためか、再び圧力の増加が見られる。活性の高いグループでは、さらに高温まで水素の吸収が進行している。この 400°C 近辺において、圧力の再上昇が見られる No. 9,

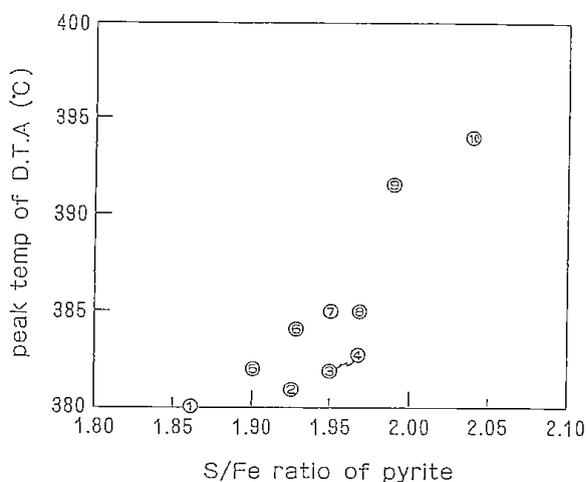


Fig. 15 Relationship between the S / Fe ratio of pyrite and exothermic temperature of D. T. A. curve.

No. 10の天然パイライトは、アルカリ金属類 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) およびアルカリ土類金属類 ($\text{CaO} + \text{MgO}$) の含量が多いものである。反応終了後の生成物が炭化物状の固体であることから、これらの金属類がパイライトの触媒活性を抑制したか、あるいは熱縮合反応を促進している可能性がある。なお、No. 5は活性の高いグループであるにもかかわらず、アルカリ金属類およびアルカリ土類金属類が比較的多いため、No. 9およびNo. 10と同様なDPA曲線を示している。

5. 2 オートクレーブ実験の反応生成物からみた天然パイライトの触媒特性

500ml振盪式オートクレーブを用い太平洋炭の液化反応を行って、天然パイライトの触媒特性を検討した。転化率、生成物の各成分収率などの実験結果をTable 10に示した。また、Fig. 16には、各種パイライトのS/Fe比と転化率および各生成物の収率との関係を示した。パイライトNo. 10は、高圧DTAの結果から活性が低いことが認められていたが、本実験でも転化率が53%と低い値を示している。また、高圧DTAで発熱温度が高く、低活性と分類されていたパイライトNo. 9は、水素消費量が少ないNo. 2, No. 3のパイライトよりも水素消費量も多く、転化率はとくに低い値を示してはいない。しかし、ガス生成などの反応熱に影響を与える反応に対しては、他のパイライトに比して活性が低く、これが高圧DTA法での低活性を示した原因であると考えられる。なお、No. 9とNo. 10の反応の差は、(Fe + S)含量の差も影響していると推察される。

天然パイライトNo. 1, 5, 8の場合、他に比して72%程度の高い転化率を示した。これらの組成を見ると、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の含量が比較的高い

という特徴を有している。また、高圧DTA法で発熱温度が高く、低活性と判定したNo. 9も $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量が高く、上記3種について転化率も高い値を示している。

しかし、パイライトNo. 10も $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の含量が高く、コーキング現象を起こしている。このことから、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ は石炭の解重合ラジカル生成を促進し、No. 10に多く含まれる $\text{CaO} + \text{MgO}$ が水素化を妨げるかあるいは再重合を促進していることが推察される。

また、パイライトNo. 6の場合は、転化率が69.3%と高い値を示している。これは、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\text{CaO} + \text{MgO}$ などの混在成分がほとんど含まれていないところから、パイライトのみによる反応結果とみることができる。

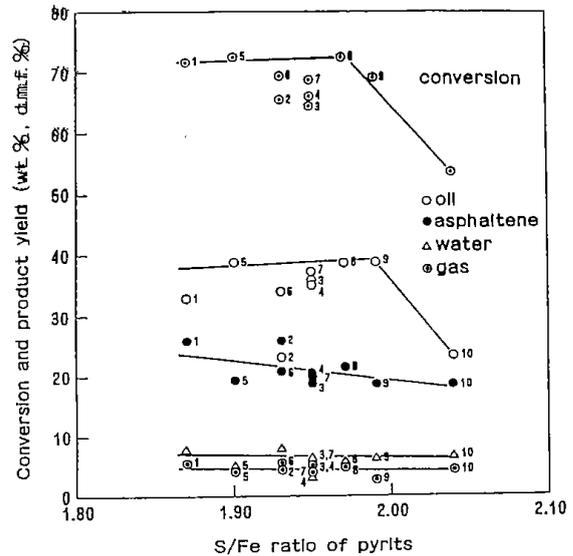


Fig. 16 Relationship between S / Fe ratio of pyrites (ground up to under 100 mesh), and conversion and product yield

Table 10 Experimental results of Taiheiyo coal liquefaction at 400 °C and 60 min with various pyrites (100 mesh) using 500 ml autoclave

Catalyst	Hydrogen consumption wt%, d. m. f.	Yields & conversion (wt. %, d. m. f. coal basis)					
		Gas	Oil ₁	Oil ₂	Asphaltene	Water	Conversion
No. 1 Yanahara (Okayama)	3.2	5.6	16.3	17.0	25.8	7.4	71.5
No. 2 Matsumine (Akita)	1.3	4.7	11.9	11.3	25.5	7.0	65.2
No. 3 Akita	1.7	4.9	16.5	19.2	18.5	6.0	64.8
No. 4 Ambasaquas Dogrono (Spain)	2.6	4.8	20.5	14.8	20.4	4.4	65.9
No. 5 Aichiken	3.2	4.4	21.8	17.1	19.1	4.9	72.5
No. 6 Kanabori (Aomori)	2.4	5.5	17.8	16.1	20.6	7.7	69.3
No. 7 Gunma	3.6	4.1	18.8	16.5	20.1	5.9	68.7
No. 8 Shiraoui (Hokkaido)	3.6	4.9	19.2	18.9	21.2	5.1	72.0
No. 9 Toyoha (Hokkaido)	2.3	2.6	19.1	19.4	18.3	6.8	69.0
No. 10 Kaminokuni (Hokkaido)	2.0	4.2	11.4	11.9	18.1	6.4	53.8

5. 3 天然パイライトの組成と触媒活性

各種パイライトの S / Fe 比と転化率および油分収率の関係を Fig. 16 に示した結果からみると、天然パイライトの間には、S / Fe の比の異なる鉄硫化物で認められたような規則的な序列は認められない。そこで、パイライト中の (SiO₂ + Al₂O₃) 含有量と転化率と油分収率との関係を Fig. 17 に示した。図中に示したように、SiO₂ + Al₂O₃ が増加すると転化率および油分収率がともに増加する傾向が認められる。また No. 10 の場合は、転化率が低い値を示すが、前述のように CaO + MgO の高い含量と Fe + S の低い含量に起因するものと考えられる。

5. 4 まとめ

石炭液化反応に対する天然パイライトの触媒特性を調べるために、10種類の天然パイライトを触媒として、太平洋炭の液化反応を行った。パイライト間の組成を比較すると S / Fe 比、SiO₂ + Al₂O₃、CaO + MgO、Cu 含有などによる相違が認められ、また液化反応成績にも相異が認められた。組成と触媒活性との相関について検討した

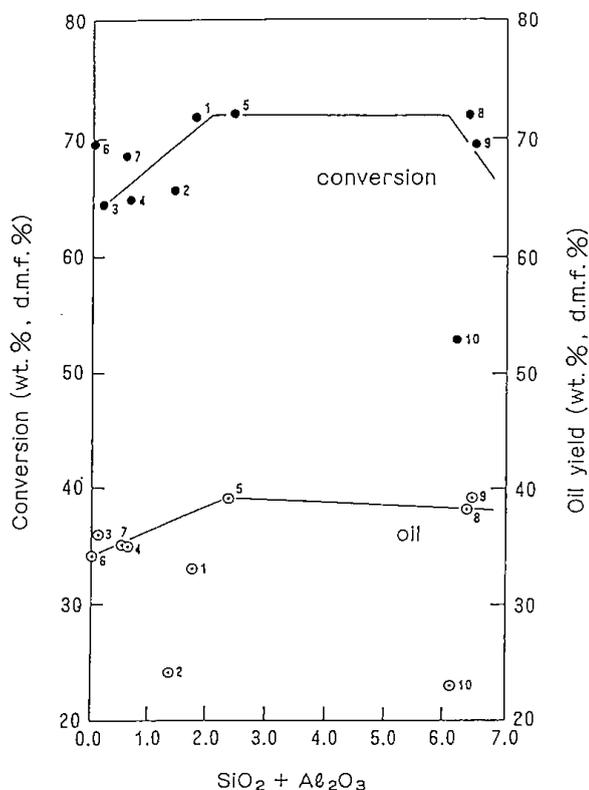


Fig. 17 Relationship between (SiO₂ + Al₂O₃) content of pyrites (ground up to under 100 mesh), and conversion and oil yield.

ところ、Fe + S と SiO₂ + Al₂O₃ の含量は正の効果があり、CaO + MgO は負の効果があるという傾向が認められた。高圧示差熱分析のピーク温度は、パイライトの種類によって異なり、380~394°C の範囲に分布した。

活性の高いパイライトの原子比 S / Fe は 1.87 ~ 1.97 であり、400°C 以上の温度でも液化反応による水素の吸収は進行した。活性の低いパイライトでは、その原子比 S / Fe は約 2.0 で、Na、K、CaO、MgO などの酸化物を比較的多く含んでいる。約 400°C の温度で、液化反応による水素の吸収は停止し、それ以上の温度では水素の吸収は進行しない。Fe + S の含量によって、反応率、生成物吸収が変化し、SiO₂ + Al₂O₃ が多いと、石炭の解重合ラジカルの生成を促進し、液化反応の転化率と油分収率を高くなる傾向が認められた。また、CaO + MgO が多いと、水素化を妨げ、反応ラジカルの再重合を促進して、液化反応が進行しづらくなることが認められた。

6. 微粉碎した天然パイライトの触媒作用機構²⁵⁾

6. 1 高圧 DTA を用いた活性試験

石炭の液化反応に対する微粉碎した天然パイライトの触媒効果を検討した。試料は棚原産、松峰

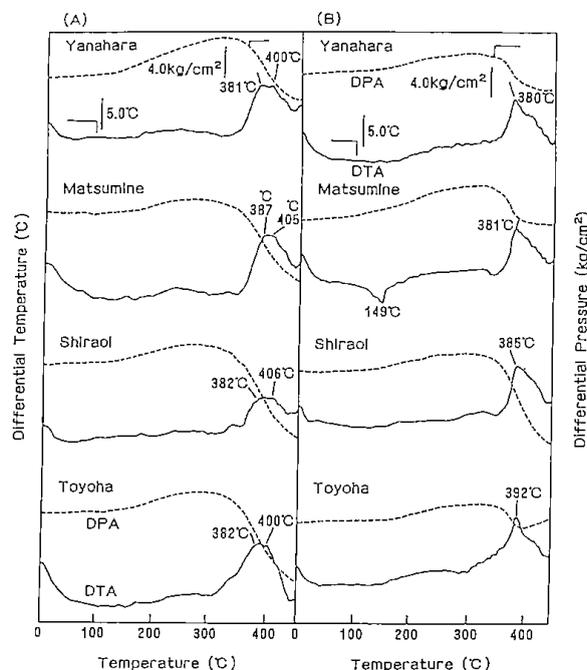


Fig. 18 DTA and DPA curves in liquefaction of Taiheiyo coal with natural pyrite
(A) ground up to 2.0 μm
(B) ground up to under 100 mesh

産、白老産、豊羽産の4種類の天然パイライトを使用し、それらをマイクロジェットミル(フリード・エナジー製 SMJ4)により、平均粒径約2.0 μm に微粉砕した。これらの触媒効果を、高圧 DAT 装置および内容積500mlの振盪式オートクレーブを用いて調べ、合成パイライト、赤泥などの結果と比較した。

Fig. 18 (A)には微粉砕した触媒の場合、Fig. 18 (B)には100メッシュの場合の高圧 DTA 曲線、DPA 曲線を比較して示した。いずれの天然パイライトにおいても、微粉砕した場合の発熱ピークがブロードになっており、発熱開始温度も低く、広い温度領域で液化反応が進んでいることがわかる。また DPA 曲線によれば、水素の吸収速度も速く、約300 $^{\circ}\text{C}$ という低い温度においても水素吸収が開始しており、100メッシュ以下の場合の340 $^{\circ}\text{C}$ 近辺の開始温度に比して著しく低い。前節で述べたような400 $^{\circ}\text{C}$ 近辺に見られたガスの再発生も見られず、生成物も液状であることが観察された。これらのことから、微粉砕によって活性が増加していることがわかる。

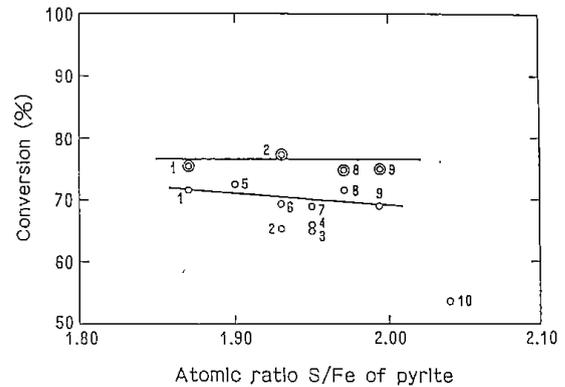
高圧 DTA 法の結果によれば、天然パイライトは組成が異なっても、2.0 μm に微粉砕することにより石炭液化における触媒として高い活性を示していることがわかる。微粉砕によって固体粒子の接触面積を大きくし、石炭分子との物理的接触が改善された結果によるものと理解される。

6. 2 微粉砕した天然パイライトによる太平洋炭の液化反応

内容積500mlの振盪式オートクレーブを用いて、太平洋炭の液化反応を行い微粉砕触媒の活性を検

討した。転化率と各生成物の収率を Table 11 に示した。また、100メッシュ以下に粉砕した天然パイライト、合成パイライトおよび赤泥-硫黄の触媒活性を比較した結果も整理して示した。Table 11 中の () 内に示してある100メッシュ以下の場合の転化率は、65.2 wt % ~ 72.0 wt % である。これに対して、微粉砕した触媒の転化率は74.4 wt % ~ 77.3 wt % と増加している。転化率の内訳を生成物の各成分よりみると、オイル1とオイル2の増加、アスファルテンの減少が明らかに認められる。とくに松峰産パイライトはオイル1とオイル2の収率の増加が著しく、これらの増加に伴って水素消費量も増加していることがわかる。

Fig. 19 は、微粉砕した天然パイライトと100



○ground up to under 100 mesh
●ground up to 2.0 μ
1 Yanahara (Okayama) 6 Kanabori (Aomori)
2 Matsumine (Akita) 7 Gunma
3 Akita 8 Shiraoi (Hokkaido)
4 Ambasaquas Dogrono (Spain) 9 Toyoha (Hokkaido)
5 Aichiken 10 Kaminokuni (Hokkaido)

Fig. 19 Relationship between atomic ratio S / Fe of pyrite and conversion

Table 11 Experimental results of Taiheiyo coal liquefaction at 400 $^{\circ}\text{C}$ and 60 min with 2 μ and 100 mesh pyrites

Catalyst	Hydrogen consumption	Yields & conversion (wt %, d.m.m.f. coal basis)					Conversion
		Gas	Oil ₁	Oil ₂	Asphaltene	Water	
Red Mud/S	2.18	3.8	(Oil) 27.7	23.7	9.1	64.3	
Synthetic pyrite	3.49	4.8	40.3	22.8	8.8	76.7	
No.1 Yanahara. (N.P.)	3.36(3.24)	4.1(5.6)	20.8(16.3)	16.1(17.0)	24.7(25.8)	7.2(7.4)	75.5(71.5)
No.2 Matsumine. (N.P.)	3.45(1.31)	4.3(4.7)	24.7(11.9)	19.9(11.3)	18.6(25.5)	7.5(7.0)	77.3(65.2)
No.8 Shiraoi. (N.P.)	4.58(3.64)	4.2(4.9)	23.2(19.2)	22.4(18.9)	14.2(21.2)	7.2(5.1)	74.4(72.0)
No.9 Toyoha. (N.P.)	3.30(2.26)	4.1(2.6)	21.9(19.1)	23.6(19.4)	14.6(18.3)	6.8(2.6)	74.4(69.0)

N.P. : Natural pyrite
(): under 100 mesh

メッシュ以下に粉碎した場合の転化率とを比較して示したものである。100メッシュ以下の天然パイライトでは、種類によって反応率が異なっている。これに対して微粉碎したものは、原子比 S/Fe などの組成による相違は少なくなり、4種の天然パイライトではほぼ同一の反応率を示している。また、微粉碎した天然パイライトを用いた場合の反応率は77%程度であり、この値は Table 11 に示した合成パイライトの転化率76.7 wt % とほぼ同等である。天然パイライトを微粉碎して用いることによって、合成パイライトとほぼ同等の活性を示すことがわかる。Fig. 20 に示したように、微粉碎したパイライトを用いた場合には、生成物中のアスファルテンの減少、オイル1とオイル2の収率の増加が明らかである。

6. 3 液化反応生成物の化学構造

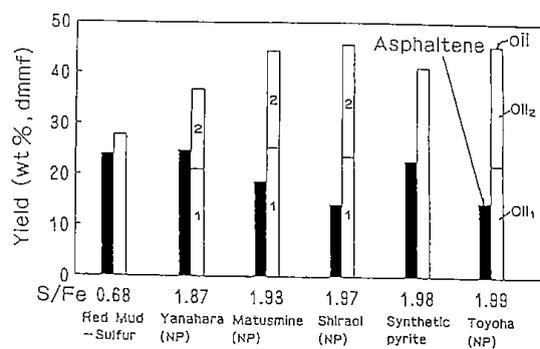
4種類の天然パイライトの存在下における太平洋炭の液化反応生成物中のオイル1、オイル2およびアスファルテンの元素分析値、H-NMR スペクトルより求めた各種の構造水素比を Table 12 に示した。

Table 12 から、天然パイライトを用いた場合のオイルとアスファルテンの元素分析値は、赤泥-硫黄および合成パイライトを用いた場合と比較して水素含有量が高く、酸素含有量が低い傾向を示

しており、水素添加と脱酸素が促進されているものと推察される。

オイルの酸素含有量は、天然パイライトの原子比 S/Fe が高いほど増加する傾向を示している。オイル分の全水素に対する各種の結合タイプ水素の割合は、天然パイライトの原子比 S/Fe が高くなるに従って、芳香族水素 (Ha) の増加する傾向を示している。原子比 S/Fe が高くなると芳香族環に結合する脂肪族置換基のβ位以上の各種炭素につく水素の含有率 (Ho) は、赤泥-硫黄および合成パイライトを用いた場合に比較して僅かに高くなっている。これらのことから、天然パイライトの高い水素添加能が認められる。

アスファルテンについても、赤泥-硫黄および合成パイライトの場合に比べて Ha が低く、Ho



(NP): Natural pyrite ground up to 2 μ m
Fig. 20 Atomic ratio S / Fe of iron catalyst and yields of asphaltene and oil

Table 12 Chemical characterization of oil and asphaltene

	Ultimate Analysis*			Atomic Ratio		Hydrogen Distribution		
	C	H	O	H/C	O/C	Ha	H α	Ho
	(Oil)							
Red Mud/Sulfur	83.9	9.4	4.4	1.35	0.04	0.153	0.322	0.525
Synthetic pyrite	83.2	9.0	4.6	1.30	0.04	0.153	0.315	0.528
Yanahara (fine)	85.4	9.5	3.6	1.33	0.03	0.129	0.298	0.573
Matsumine (fine)	85.3	9.6	3.9	1.34	0.03	0.145	0.305	0.549
Shiraol (fine)	85.4	9.2	3.8	1.31	0.03	0.154	0.311	0.535
Toyoha (fine)	85.3	9.5	4.1	1.33	0.04	0.157	0.294	0.549
	(Asphaltene)							
Red Mud/Sulfur	84.8	6.7	6.9	0.95	0.06	0.211	0.352	0.438
Synthetic pyrite	84.5	6.6	6.5	0.93	0.06	0.276	0.324	0.400
Yanahara (fine)	85.3	7.2	6.0	1.00	0.05	0.147	0.364	0.489
Matsumine (fine)	84.5	7.2	6.2	1.01	0.06	0.229	0.287	0.484
Shiraol (fine)	84.8	7.1	6.2	0.99	0.06	0.175	0.344	0.481
Toyoha (fine)	84.6	7.2	6.2	1.01	0.06	0.162	0.354	0.484

(fine): Natural pyrite ground up to 2 μ

*: wt%, d.a.f. coal basis

の割合が高い傾向を示している。オイルとアスファルテンの Brown Ladner 法より算出した化学構造指数を Fig. 21 に示した。100メッシュ以下に粉碎した天然パイライトの存在下においては、オイルおよびアスファルテン収率と原子比 S/Fe との間の相関が認められた。しかし、生成したアスファルテンおよびオイルの性状については相関が見られない。

しかしながら、4種類の微粉碎した天然パイライトによる太平洋炭の液化反応のオイルとアスファルテンの芳香族性 (fa) は、赤泥一硫黄および合成パイライトを用いた場合と比較して低い。このことから、芳香族環の水素添加能が高いことが認められる。この結果として、オイルとアスファルテンの脂肪族側鎖の平均の長さを示す値 ($H\alpha/H\beta + 1$) は大きな値を示している。

触媒の原子比 S/Fe と反応生成物の化学構造との関係を Fig. 21 に示した。4種の微粉碎天然パイライトの中で、オイル収率の高い白老産の天然パイライトの場合、他の天然パイライトに比較してオイルの芳香族性 (fa) が低く、芳香族環縮合度 ($H\alpha/H\beta$) が大きく、芳香族環に結合している脂肪族側鎖の平均の長さ ($H\alpha/H\beta + 1$) が長い。したがって、オイルの脂肪族構造を

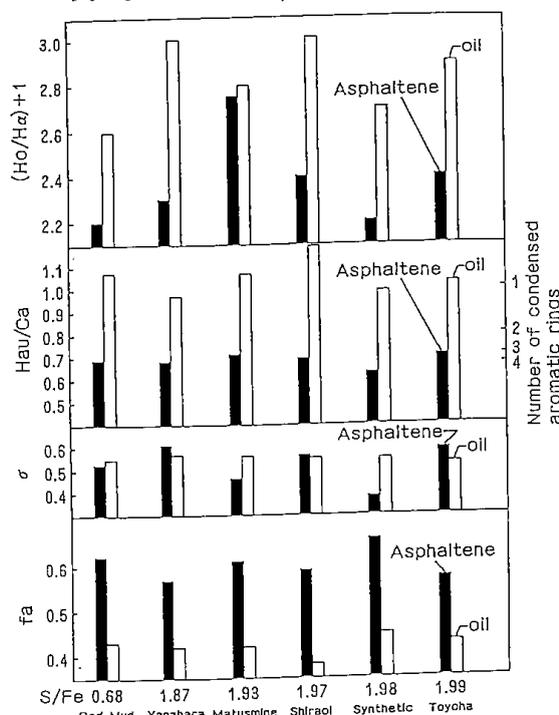


Fig. 21 S / Fe ratio of pyrites and red-mud / sulfur and chemical structural parameters of asphaltene and oil

増加させる機能を有していることが認められる。しかし、豊羽産の天然パイライトの場合には、オイルの収率が高い (45.5 wt %) にもかかわらず、オイルが比較的重質である。

これらのことから、微粉碎した天然パイライトを用いる石炭液化の反応率は類似しているが、オイル性状はそれぞれの天然パイライトの鉱物組成が影響しているものと考えられる。このことは、すでに指摘したように、アルカリ金属類およびアルカリ土類金属類などの鉱物組成が、高圧 DTA 法における DTA 曲線および生成物の性状に影響を及ぼしたと相関しているものと考えられる。

6. 4 オイル1とオイル2のタイプ別分析

微粉碎した4種類の天然パイライトを触媒として太平洋炭を液化した反応生成物について、薄層クロマトグラフィー (TLC / FID) を用いてオイルのタイプ別分析を行った。その結果を Fig. 22 に示す。この図は分析結果をオイル収率 ($Oil_1 + Oil_2$) から見て、活性の高い順に上から示してある。

Fig. 22 によれば、白老産の天然パイライトを用いた場合のオイル1とオイル2は、ともに飽和成分が多く認められる。豊羽産の天然パイライトを用いた場合には、比較的重質なオイル1と2が生成されていることがわかる。両者は同程度のシ

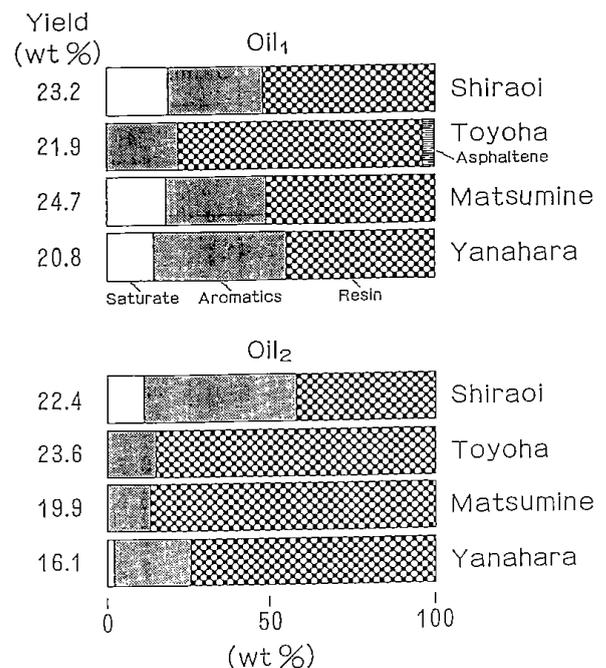


Fig. 22 Type analysis of oil 1 and oil 2 by TLC / FID method

リカ、アルミナを含有しているが、アルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の含有量が異なり、これが上述の結果をもたらしたものと推察される。松峰産の天然パイライトを用いた場合、オイル1の飽和成分は多いが、オイル2については豊羽産天然パイライトを用いた場合の生成物と類似している。オイル1のレジン分やアスファルテン等も比較的多く含む重質な生成油である。

棚原産のパイライトを用いた場合、オイルの収率は他の3種類の天然パイライトより低く、オイル1の芳香族成分が多く、オイル2にも若干の飽和成分が認められた。

これらの薄層クロマトグラフィーによるタイプ別分析の結果から白老産の天然パイライトを用いた場合の反応生成物が最も水素化分解反応が進行し、飽和成分が多く、軽質化も進むことがわかった。このことから、白老産の天然パイライトの触媒活性が最も高いことが明らかになった。

6.5 まとめ

天然パイライトを触媒とする石炭の液化反応において、触媒を微粉砕することによる触媒活性の変化を、高圧示差熱分析装置及び内容積500mlの振盪式オートクレーブを用いて調べ、合成パイライト、赤泥などの触媒活性と比較検討した。天然パイライトとしては、棚原産、松峰産、白老産及び豊羽産の4種類を平均粒径約2.0 μ 程度に微粉砕して触媒として使用した。

その結果、天然パイライトをする微粉砕ことによって、高圧示差熱分析による発熱の開始温度は低くなり、ピーク幅は広く、広い温度範囲で液化反応が進行する。さらに、触媒の表面積の増大等の物理的要因も反応率に大きく影響することがわかった。また、液化に対して触媒活性が増大し、合成パイライトに匹敵する値を示し、天然パイライトの組成による転化率への影響も減少した。

微粉砕した天然パイライトの存在下で得られたアスファルテンは、合成パイライトの場合に比べ、高い原子比H/C、低い芳香族性、高い芳香族環置換指数、および長い脂肪族側鎖を有している。天然パイライトは、石炭の1次分解のみならず、アスファルテンのオイルへの2次分解反応に対しても高い触媒活性を有することが認められた。

微粉砕した天然パイライトの存在下で得られたオイルは、合成パイライトの場合と比較して酸素

含有が少ない。芳香族環に結合する脂肪族置換基の β 位以上の各炭素に付く水素の含有率が高く、脂肪族側鎖が長く、芳香族性が低いのが特徴である。これらのことから水素化能がすぐれていることが認められた。

4種の微粉砕天然パイライトの中では、白老産の天然パイライトが最も水素添加能が高く、オイル中の脂肪族含量が多い。この原因は、白老産の天然パイライト中に共存する鉱物質の触媒能によるものと推察された。

7. 総括

石炭の直接液化プロセスに使用する触媒として、鉄-硫黄系触媒を実際のプロセスに適用する観点から、次のような研究を行った。

最初に、石炭液化における鉄-硫黄系触媒の添加方法による触媒活性を検討して、触媒活性の発現には鉄-硫黄系化合物の形態変化が重要であることを明らかにした。

各種の形態を持つ鉄硫化物の触媒活性を検討して、パイライトが最も高い活性を示すことを、実験によって見出した。パイライトの活性を示す形態を、高圧示差熱・示差圧分析、X線回析及び表面電子回析(SEM)によって調べた。パイライトは反応条件下でピロタイトに変化する。同時にH₂Sの発生によって微粒子化された表面形状に変化し、高活性を示すことを明らかにした。

次に、安価な天然パイライトを石炭液化プロセスの実用触媒として使用するために、10種類の本邦産天然パイライトの石炭液化反応に対する触媒特性を調べ、それらの組成と触媒活性との関係を明らかにした。天然パイライトの活性は石炭の分解のみならず、アスファルト値を減少し、オイル収率を増大することが明らかとなった。触媒特性については、パイライトのS/Fe比、SiO₂、Al₂O₃、CaO + MgO、Cu等の鉱物組成による影響が認められた。すなわち、SiO₂、Al₂O₃には助触媒効果が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属には負の触媒効果が認められた。

さらに、天然パイライトの微粉砕による触媒活性の変化を調べ、天然パイライトを2ミクロン程度に微粉砕すると、合成パイライトと同等以上の触媒活性を示すことを見出した。

謝 辞

本論文の研究を行うに当たり、当所資源エネルギー工学部長の前河涌典氏、研究企画官の吉田諒一氏に種々の援助と助言をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

また、最終的なまとめに有益な助言をいただきました NEDO の吉田忠氏と当所研究企画官補の成田英夫氏に対して謝意を表します。

文 献

- 1) Bergius, F., English Patent 148436 (1920)
- 2) Varga, J., Brenn. Chem., 9, 277 (1928)
- 3) FIAT Final Report, No. 952 (1947)
- 4) 柴田健三, 燃協誌, 31, 267, 278 (1952)
- 5) 宗像英二, 燃協誌, 55, 820 (1976)
- 6) Kolling, G., Romey, I. and Wolowski, E., Energy Technology VI, Proceedings of the Sixth Energy Technology Conference, Feb. 26-28, 1979, Washington, D. C.
- 7) Wurtel, H. E., Fuel Processing Technology, 2, 227 (1979)
- 8) 伊藤秀伸, 三上公一, 村田勝英, 上田幹夫, 北岡洋治, 第19回石炭科学会議研究発表前刷集, p. 198 (1982)
- 9) 前河涌典, 上田 成, 長谷川義久, 吉田諒一, 横山慎一, 奥谷 猛, 中田善徳, 吉田 忠, 成田英夫, 福田隆至, 徳橋和明, 酒井直秀, 茨木彰一, 村山考司, 工藤義弘, 第19回石炭科学会議研究発表前刷集, p. 272 (1982)
- 10) 沢田三郎, 高橋知二, 斉藤海三郎, 立花茂雄, 松村哲夫, 第19回石炭科学会議研究発表前刷集, p. 329 (1982)
- 11) 上田 成, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃協誌, 50, 938 (1971)
- 12) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化, 72, 1269 (1969)
- 13) 奥谷 猛, 横山慎一, 前河涌典, 古市隆三郎, 石井忠雄, 第15回石炭科学会議研究発表論文集, p. 78 (1978)
- 14) ANDERSON, R. P. (1980) In : 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Seattle, WA, USA, 18-22 Aug 1980. New York, NY, USA : American Institute of Aeronautics and Astronautics, Vol. 2, pp1557-1561 (1980)
- 15) STOHL, F. V. ; GRANOFF, B. (1981) SAND-80-2361C Albuquerque, NM, USA : Sandia National Laboratories, 24 pp (1981)
- 16) Guin, J. A., Lee, J. M., Fan, C. W., Curtis, C. W., Lloyd, J. L. and Tarrer, A. R., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19, 440 (1980)
- 17) Derbyshire, F. J., Vavghise, P. and Whitehurst, D. D., Int'l Conference on Coal Science, C-6, 356 Dusseldorf, Sept., 1981
- 18) 横山慎一, 成田英夫, 奥谷 猛, 小平紘平, 吉田諒一, 前河涌典, 燃協誌, 62, 966 (1983)
- 19) Yokoyama, S., Yoshida, R., Narita, H., Kodaira, K. and Maekawa, Y., Fuel 65; 164 (1986)
- 20) 横山慎一, 吉田諒一, 吉田 忠, 成田英夫, 長谷川義久, 小平紘平, 前河涌典, 燃協誌, 65, 384 (1986)
- 21) Yokoyama, S., Yoshida, R., Yoshida, T., Narita, H., Kodaira, K. and Maekawa, Y., Fuel Science & Technol. Int'l, 4, 735 (1986)
- 22) 昭和60年度サンシャイン計画「石炭液化技術開発」合同研究成果発表・討論会予稿集(昭和61年7月7日・8日)
- 23) 大塚良平; 早稲田大学, 大学院工学研究彙報第8号, p. 28 (1959)
- 24) 横山慎一, 吉田 忠, 成田英夫, 吉田諒一, 前河涌典, 燃協誌, 68, 415 (1989)
- 25) 横山慎一, 吉田 忠, 成田英夫, 吉田諒一, 燃協誌, 68, 881 (1989)

Catalytic Activity and Function of Pyrite in Coal Liquefaction

Shinichi Yokoyama

Catalysis of pyrite was investigated for applying iron-sulfide catalyst to coal liquefaction process, and application of natural pyrites to the process was demonstrated. The results of these studies are summarized as follows.

- 1) Iron-sulfur system catalysts were prepared by different adding methods of sulfur to iron oxide. The catalytic activities of them were compared with each other in terms of high-pressure DTA, and then the catalysts before and after use in the DTA were examined by X-ray diffraction analysis. The structural change of the iron-sulfur compounds is important to exhibit catalytic effects. The catalysts after the reaction in the DTA are in the form of pyrrhotite.
- 2) The catalytic activities of various iron sulfides, such as pyrite, iron sulfide (III), pyrrhotite and troirite, were compared with each other on the basis of temperature of exothermic peak in high-pressure DTA. The activities increase with increasing the atomic S/Fe ratio and the pyrite has highest activity among the iron sulfides.
- 3) Coal liquefaction experiments were conducted using a 500 ml autoclave to investigate the catalytic mechanism of pyrite and the chemical characteristics and yields of the reaction products were analyzed. In the presence of pyrite catalyst, deoxygenation and dealkylation are enhanced and depolymerization is faster than removal of hetero-atoms.
- 4) Relationshis between the composition and catalytic activities of the natural pyrites were studied by analyzing the temperature of exothermic peak and recording charts of differential pressure from the high-pressure DTA. The catalytic activities of pyrites with the atomic S/Fe ratio of about 1.9 were higher than those with the ratio of about 2.0.
- 5) The catalytic activities of natural pyrites ground into about 2 μm in diameter were tested with the high-pressure DTA and 500 ml autoclave. The activities are comparable to that of synthetic pyrite.

含油泥炭燃料の流動層ガス化

田崎米四郎, 千葉 繁生

内径0.108m, 炉長1.15mの流動層ガス化炉を用い, 空気または空気に酸素を付加した流動化ガスによる含油泥炭のガス化特性について検討した。試料として用いた含油泥炭は, 約40%の水分を含む泥炭に廃食用油を25%混合・吸収させたものである。この試料を珪砂を流動媒体とする層内にダブルスクリーフィーダーで供給し, 層内温度が700~950℃の範囲でガス化した。

珪砂充填量を一定にして, 流動化ガスの流速を変化させた場合には, 低流速の方が軽質炭化水素の生成率が大きくなり, 発生ガスの発熱量も向上した。しかし, 炭素ガス化率および冷ガス効率には差異は認められなかった。これに対して, 流動化ガスの流速を一定にして, 珪砂の充填量を変化させた場合には, 充填量の多い方が熱分解反応やガス化反応がより進行した。

1. 緒言

当所では, 北海道に多量に賦存する泥炭のエネルギー化を図るために, 特別研究として「泥炭の粒状化及びエネルギー転換技術に関する研究」を昭和61年度から3ケ年にわたって行った¹⁾。この中で泥炭と廃食用油を混合した含油泥炭を原料とした流動層ガス化実験を行い, ガス発電について検討した。しかしながら, ガス化特性に及ぼす流動化ガス流速および流動熱媒体粒子の充填量の影響に関しては不明であった。本報告は, これら流動操作条件の影響を実験的に検討した結果について述べる。

2. 実験

2-1 試料および実験装置

実験に用いた泥炭は札幌近郊の篠路地区から採

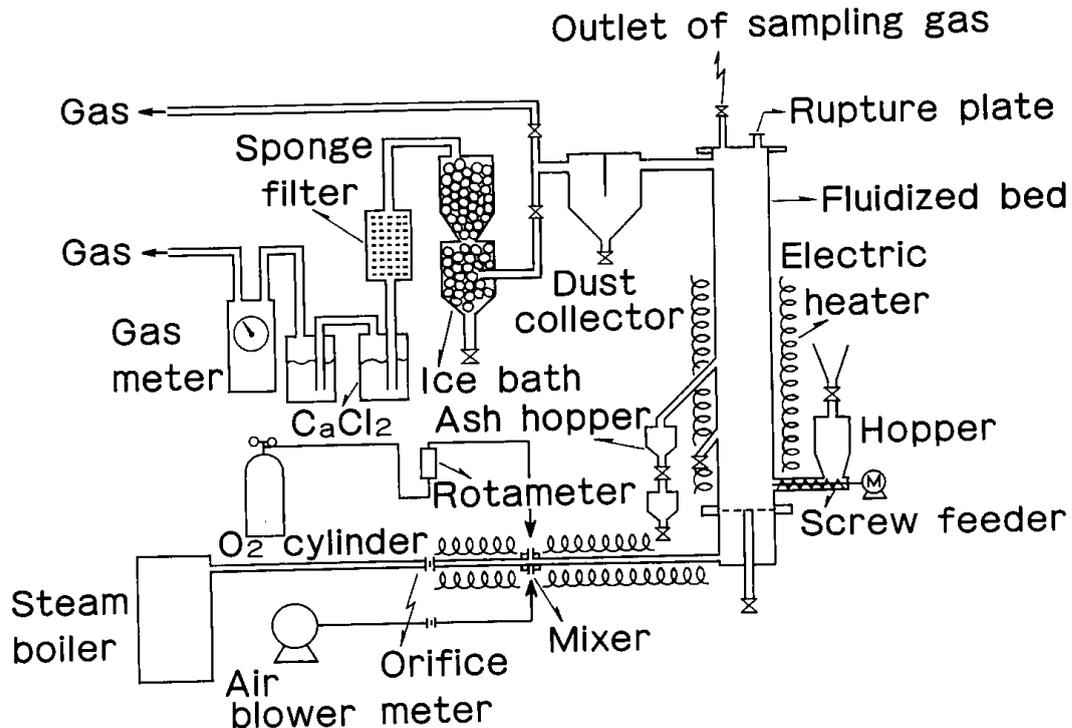


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Chemical analyses of sample

Proximate analysis (d. f. wt %)	
Volatile matter	72.39
Fixed carbon	16.55
Ash	11.06

Moisture (wt %)	30.72

Ultimate analysis (d. f. wt %)	
Carbon	55.96
Hydrogen	6.89
Sulfur	0.27
Nitrogen	0.91
Oxygen	24.92
Ash	11.06

High heating value (kcal/kg)	4,950

掘したものを約40%の含有水分まで脱水¹⁾、これを6mm以下に粉碎した後に廃食用油²⁾を重量分率で25%混合・吸収して調整した。この試料の化学分析値をTable 1に示す。試料の平均粒径は約1.6mmである。また、流動熱媒体粒子として用いた硅砂の平均粒径は0.425mm (粒径範囲0.35mm～0.50mm)である。

実験装置の概略をFig. 1に示す。流動層炉は、内径0.108m、炉高1.15mのステンレス (SUS316) 製である。ガス分散に孔径2mm、開孔比2%の多孔板を使用した。炉外壁には、スタートアップ用の電熱ヒーターを巻いた。試料はダブルスクリューフイダーによって硅砂粒子層内に供給した。温度制御は設定温度と層内温度の差に応じて、試料の供給量を増減する供給量制御方式で行った。

2-2 実験方法および条件

あらかじめ流動層内に所定量の硅砂を充填し、外熱ヒーターによって層内を加熱した。次に空気または空気と酸素を混合したガスにより層内を流動化して試料を供給した。層内温度がほぼ600℃に至った時点で外熱ヒーターによる熱供給を停止し、その後は試料の部分燃焼によって昇温し、層内温度を設定温度に自動制御した。炉頂より排出ガスとともに飛び出した粒子は集塵器で捕集した。発生ガスは集塵器を通過した後に、まず氷を入れた容器に導入して水蒸気とダストを除去した。つ

づいてスチールウール層とスポンジ状のウレタンフィルターを通してタールを除去し、最後に塩化カルシウムによって完全に除湿してからガスマーターにより流量を測定した。ガス組成は炉頂でサンプリングした後にガスクロマトグラフにより分析し、3回の測定回数の平均値を求めた。

実験はまず炉内に充填する硅砂の量 W_s [kg] を2.0kgとし、流動化ガスに空気を用いて流速 U_0 [m/s] が0.466m/sと0.558m/sの条件で行った。さらに空気と酸素の混合ガスの流速を0.466m/sとし、硅砂の量が2.0kgと3.5kgの両条件について、層内温度 T_b [°C] が700℃から950℃の範囲で行った。

3. 実験結果と考察

3-1 流速の影響

層内温度 T_b が比較的低い700～800℃の反応条件では、原料の単位供給量当りの発生ガス量はFig. 2に示すように層内温度とともに単調増加し、また、高ガス流速ほど多くなっている。流速 $U_0 = 0.558$ m/s の場合の原料供給量 F_0 は85～50 g/min であり、 $U_0 = 0.466$ m/s の場合には、 $F_0 = 75 \sim 46$ g/min であった。

Fig. 3は発生ガス中の H_2 、 CO 、 CO_2 濃度の変化を示す。温度上昇による H_2 、 CO 濃度の僅かな減少が見られるが、流速による有意な差はない。また、燃焼反応による CO_2 濃度は温度およ

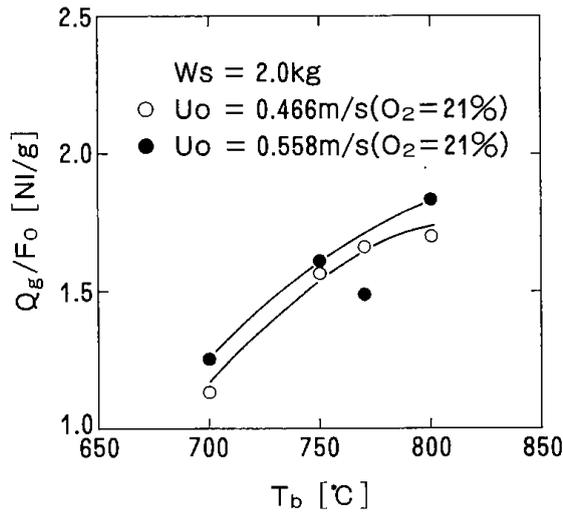


Fig. 2 Specific flow rate of gas product vs. bed temperature; effect of gas velocity.

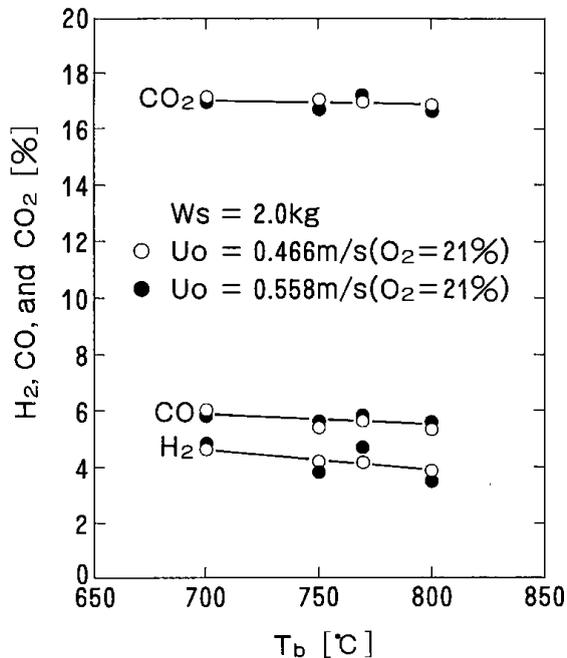


Fig. 3 Effect of superficial gas velocity on the relationship between composition of gas product and bed temperature.

び流速に依らずほぼ一定となっている。これに対し、炭素数が $C_1 \sim C_5$ の軽質炭化水素濃度は Fig. 4 (a) のように約 770°C で最大となる変化を示している。以上の発生ガスの層内温度に対する発熱量の変化 (Fig. 4 (b)) は、およそ軽質炭化水素濃度の変化に対応していることから、この温度範囲では原料の泥炭および泥炭に付着した油分の熱分解が支配的に起こっていると考えられる。また、流速が低いほど発生ガス量は少ない (Fig. 2) ために、単位体積当りの発熱量は低流速ほど大きく

なる。

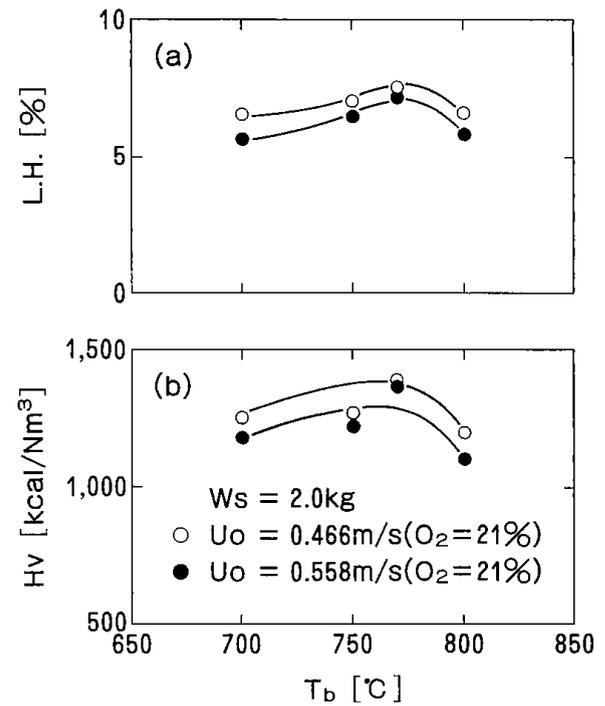


Fig. 4 Variations of composition of light hydrocarbon and heating value of gas product with bed temperature.
(a) Light hydrocarbon,
(b) heating value.

ガス化成績は以下の定義に従って評価した。炭素ガス化率 C_g (Carbon gasified) は、

$$C_g = 100 (12 / 22.4) (C_{co} + C_{co_2} + C_{c_1} + 2C_{c_2} + 3C_{c_3} \dots) Q_g / (F. C. \cdot F_0) \dots (1)$$

ここで C_{co} , C_{co_2} , C_{c_1} , C_{c_2} , $C_{c_3} \dots$ は、 CO , CO_2 , $C_1 \dots C_5$ の炭化水素の各成分の体積分率である。

冷ガス効率 H_c (Cold gasification efficiency) は、

$$H_c = 100 (Q_g \cdot H_v) / (F_0 \cdot H_h) \dots (2)$$

ここで、上式中の記号は以下の諸量を表わす。

Q_g	: 発生ガス量	[NI / min]
F_0	: 試料の供給量	[g / min]
H_v	: 発生ガス発熱量	[kcal / Nm ³]
H_h	: 試料の発熱量	[kcal / kg]
F. C.	: 固定炭素割合	[-]
L. H.	: 軽質炭化水素割合	[-] ($\sum C_1 \sim C_5$)

Fig. 5 に炭素ガス化率および冷ガス効率と層内温度との関係を示す。炭素ガス化率 (Fig. 5 (a))

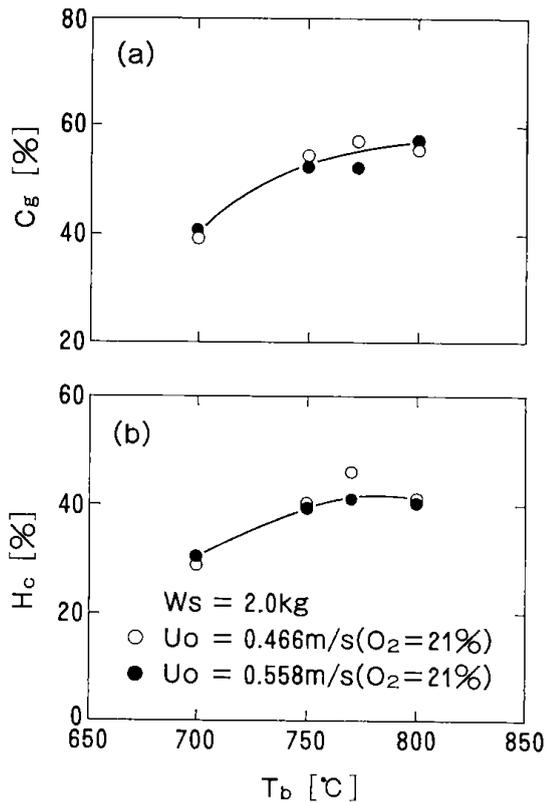


Fig. 5 Variations of carbon gasified and cold gasification efficiency with bed temperature.
(a) Carbon gasified,
(b) cold gasification efficiency.

は温度の上昇とともに単調増加している。流速が低いほど軽質炭化水素の生成濃度は高くなるが、Fig. 2 に示したように発生ガス量は相対的に少ないために、結果として流速による差異は認められなかった。冷ガス効率 (Fig. 5 (b)) は、発生ガスの発熱量が最大となる約770°C以上の温度域におけるガス量の増加割合、および発生ガスの発熱量の減少割合によってほぼ一定となっている。流速の影響は炭素ガス化率と同様の理由により差は認められなかった。

3-2 流動熱媒体粒子量の影響

珪砂の充填量が2.0 kgと3.5 kgから成る層に、流動化ガスとして酸素濃度を30%に調整した空気を0.466 m/sの空塔速度で供給した場合の原料単位供給量当りの発生ガス量 (Q_g / F_o) は、Fig. 6 に示す層内温度の範囲でほぼ直線的に増加し、さらに充填量 W_s が多いほど高い値を示している。これは媒体粒子量の多い層ほど、原料の層内滞留時間が増加して、熱分解およびガス化反応がより進行したためと考えられる。Fig. 7 は発生

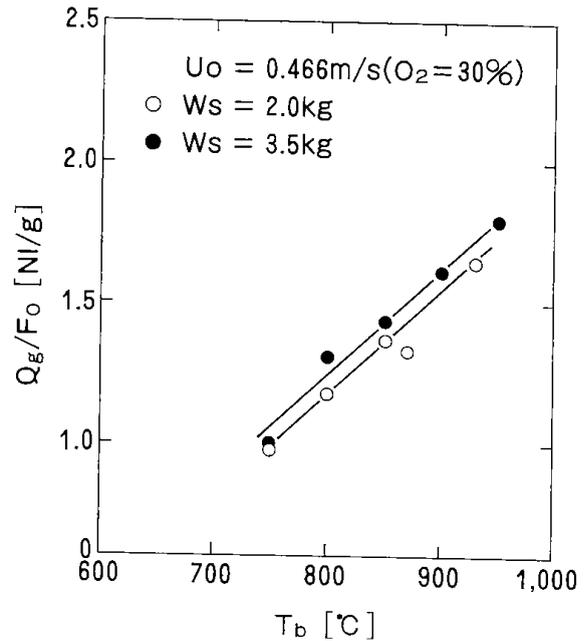


Fig. 6 Specific flow rate of gas product vs. bed temperature; effect of mass of bulk sand particles.

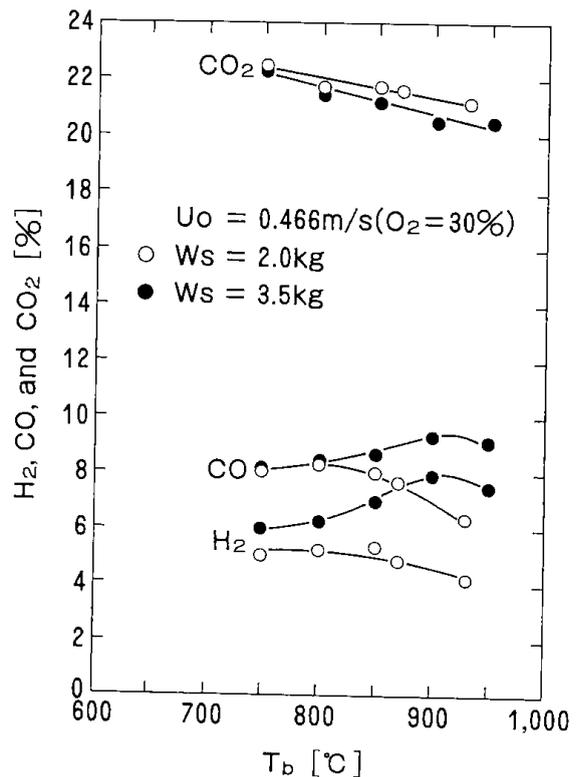


Fig. 7 Effect of weight of bulk sand particles on the relationship between composition of gas product and bed temperature.

ガス中の H₂, CO, CO₂ 濃度の層内温度に対する変化を示す。CO, H₂ 濃度に関しては、媒体粒子量による影響がおよそ800°C以上の温度域において顕著に現れている。充填量が多いほど流動

層高は高く、従って供給された原料の水性ガス化反応による CO 、 H_2 組成の増加は層内滞留時間の増加によると考えられる。泥炭のように繊維質で高密度の小さな原料の場合には、媒体粒子層を透過しながら層上部へ浮上してフリーボード部へ飛び出し易く、そのため、層内でのガス化反応は媒体粒子との混合状態および滞留時間に強く依存する。このことは、Fig. 8 (a) の主に泥炭に付着した油分の熱分解による軽質炭化水素濃度、および Fig. 8 (b) の発生ガスの発熱量の差にも表れている。また、ガス排出口の直後に設けた集塵器で捕集した飛び出し粒子の工業分析値の結果 (Fig. 9) から、媒体粒子量の多い層で反応した粒子ほど残留炭素濃度は低く、部分燃焼およびガス化

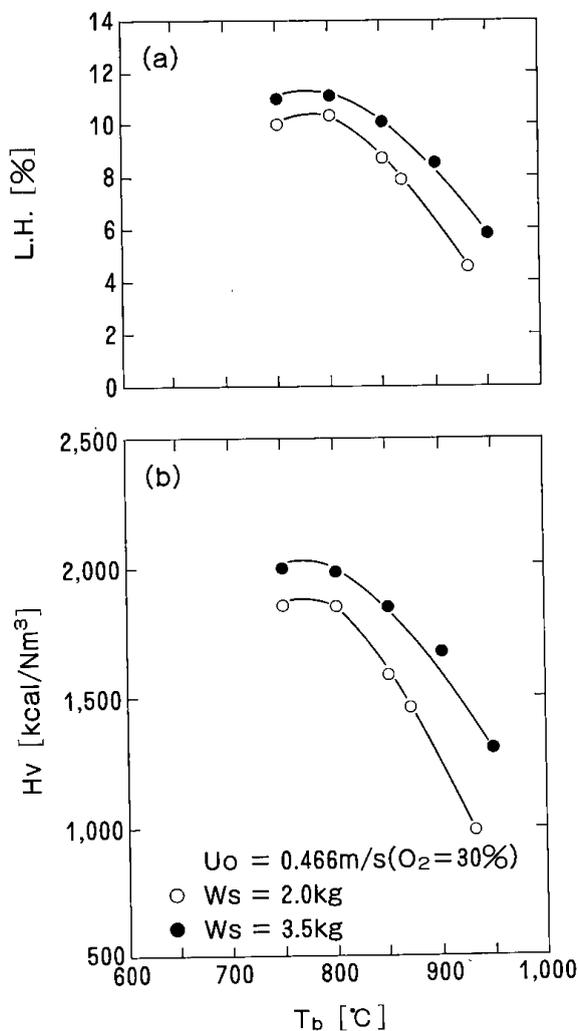


Fig. 8 Variations of composition of light hydrocarbon and heating value of gas product with bed temperature.
(a) Light hydrocarbon,
(b) heating value.

反応がより進行したことがわかる。同図中には揮発分 (V. M.) の変化も示しているが、泥炭表面に付着した油分の熱分解とは異なり、媒体粒子量に依らずに層内温度の上昇とともに漸減している。

以上の結果から、炭素ガス化率 C_g および冷ガス効率 H_c をそれぞれ (1) 式および (2) 式から求めて層内温度に対して点綴した結果を Fig. 10 (a) と (b) に示す。層内温度の上昇とともに C_g の値は単調増加しているのに対し (Fig. 10 (a)), H_c の値は単調増加の後に約 $800 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で減少化傾向を示している (Fig. 10 (b)). また、媒体粒子量の増加による C_g および H_c の値は、層内温度とともに増加している。このように、前記したガス流量の影響に比べて媒体粒子量の条件がガス化効率を向上させるうえで重要であると考えられる。また、試料供給量によって層内温度を制御する場合には、空気中の酸素濃度のみではガス化反応率を増加するための温度条件に限界があるため、本実験のように酸素を付加することで燃焼熱を増加して高温化を計ることが必要である。

4. まとめ

含有水分40%の泥炭に廃食用油を25%混合・吸収させた燃料粒子のガス化反応に及ぼす流動ガス化流速と熱媒体粒子である珪砂の充填量の影響について検討した。その結果、

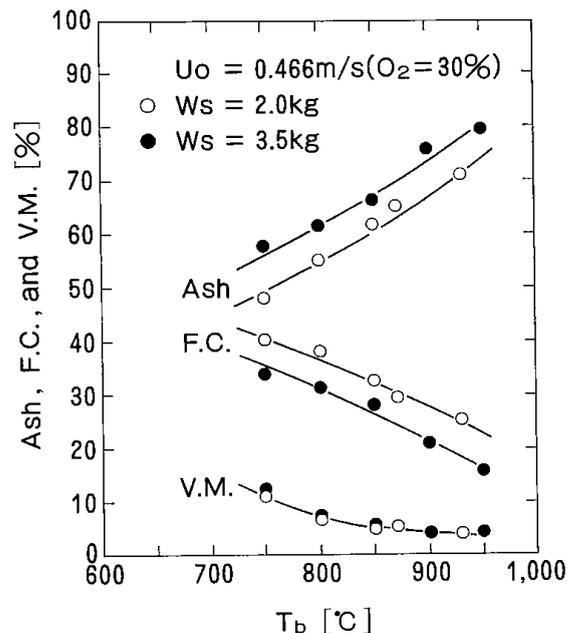


Fig. 9 Proximate analysis of entrained particles.

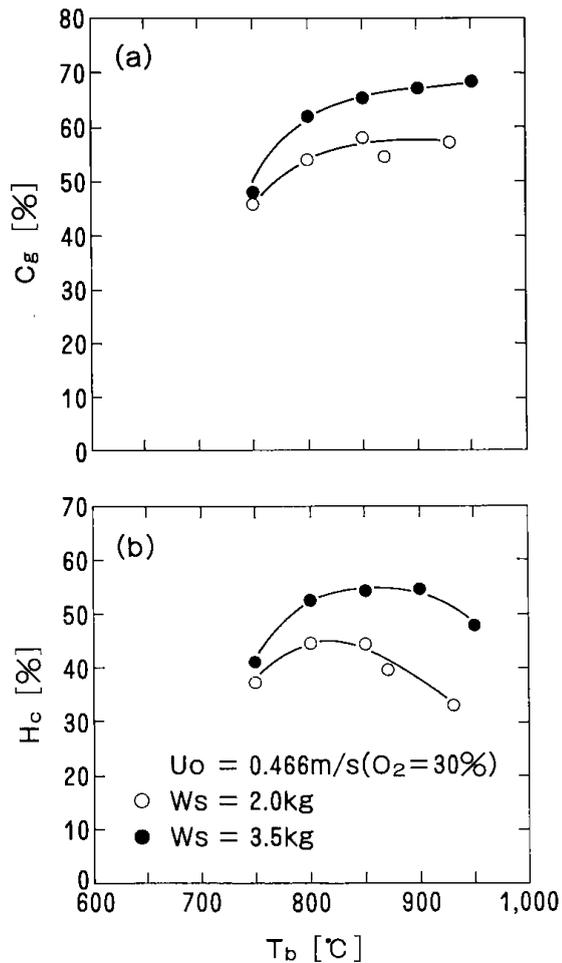


Fig. 10 Variations of carbon gasified and cold gasification efficiency with bed temperature.
 (a) Carbon gasified,
 (b) cold gasification efficiency.

1. 珪砂量が2.0 kgで、流動化ガス流速が0.466 m/sと0.558 m/sでは、低流速の方が軽質炭化水素の濃度が高くなり、発生ガスの発熱量が向上した。しかしながら、炭素ガス化率および冷ガス効率には差異が認められなかった。

2. 流動化ガス流速を0.466 m/s ($O_2 = 30\%$)と一定にして、珪砂量を2.0 kgと3.5 kgに変えた場合には、珪砂量の多い方が熱分解反応やガス化反応がより進行した。発生ガス中の軽質炭化水素や H_2 , CO 濃度の増加により、発熱量は増加し、炭素ガス化率と冷ガス効率も向上した。

謝 辞

実験装置の製作と安全管理に貢献を頂いた北海道工業開発試験所三浦健一氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 北海道工業開発試験所報告, 第49号 (1990)
- 2) 北海道工業開発試験所報告, 第51号, p. 23 ~26 (1991)

Fluidized Bed Gasification of Oil-Containing Peats

Yoneshiro Tazaki and Shigeo Chiba

Gasification performances of the dehydrated peat including waste oil were examined with air and oxygen rich air in a fluidized bed of 0.108 m inner diameter and 1.15 m height. The dehydrated peat containing 40% moisture was made up granules by adding a waste oil of 25% in a mixer. The granulated fuel materials were fed into the fluidized bed of silica-sand by a double screw feeder. The experiments were carried out in the range of 700 to 950 °C bed temperature.

The heating value of gas products increased with decreasing air velocity due to increase in light hydrocarbon products. However, both carbon gasified and cold gasification efficiency were not affected by the fluidizing gas velocities. The effects of weight of silica-sand loaded were also examined at a given gas velocity. The data suggested that the larger amount of bulk particles caused the higher pyrolysis and gasification reaction of the granulated fuel in the bed.

北海道工業開発試験所報告
第 58 号

平成5年3月26日 印刷
平成5年3月26日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011(851)0151
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011(531)4711

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No.58 March 1993

Contents

Catalytic Activity and Function of Pyrite in Coal Liquefaction (1)
Shinichi Yokoyama

Fluidized Bed Gasification of Oil-Containing Peats (22)
Yoneshiro Tazaki and Shigeo Chiba

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2J6 17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan