

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14218

研究課題名(和文)低品位炭の脱酸素によるクリーンコール化と芳香族ケミカル回収

研究課題名(英文)Upgrading of low-rank coal via deoxygenation and recovery of aromatic chemicals

研究代表者

増田 隆夫 (Masuda, Takao)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：20165715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、褐炭などの低品位炭を高品位炭に転換すると共に、芳香族成分を回収する2段階プロセスの開発を実施した。一段目では、水/有機溶媒中での改質を検討し、有機溶媒としてトルエンのような非極性溶媒が適していることを見出した。反応条件の検討により、350℃・2hrにおいて瀝青炭付近の改質炭を収率よく得ることに成功した。二段目では、得られた油相を原料に酸化鉄系触媒による接触分解を実施した。結果、反応により低分子化が進行し、芳香族成分を回収できることが分かった。更に、泥炭を原料に本改質プロセスを実施した。改質後に、亜瀝青炭付近まで品位が向上したことが分かり、泥炭にも適用可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated two-step process for converting low-rank coal into high-rank coal and recovering aromatic compounds. Regarding to the upgrading of low-rank coal (1st step), non-polar solvent such as toluene was found to be appropriate for co-solvent of water. We examined the effect of reaction conditions and succeeded in producing bituminous-like coal with a high yield at 350 degree C for 2 hour. Next, brown coal-derived organic phase was employed in the reaction over iron oxide-based catalyst. Depolymerization of brown coal-derived compounds proceeded, and aromatic compounds increased after the reaction. Moreover, this process was applied to peat under optimal conditions, resulting in the conversion into sub-bituminous-like coal.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 資源化学プロセス 化石燃料有効利用技術

### 1. 研究開始当初の背景

褐炭や泥炭などの低品位炭は、我が国で唯一存在する埋蔵量が豊富な化石資源であるが、水分・酸素分が多いために発熱量が低く利用が限られている。一方、低品位炭は、芳香環がエーテルやエステル結合により繋がった構造を有するため、含酸素結合を分解・除去することで高品位炭へ改質し、かつ高度部材原料となる芳香族成分を回収できる可能性がある。

研究代表者らはこれまで、木質系バイオマスの主成分の一つでフェノール類の重縮合体であるリグニンからフェノール類を合成する2段階プロセスを提案している(特願2010-179019、特願2012-155664)。そこで本研究では、同プロセスを低品位炭に応用することで、高品位炭への改質と芳香族成分の併産を可能とするプロセスの構築を着想した。

### 2. 研究の目的

本研究では、褐炭などの低品位炭を高品位炭に転換すると共に、高度部材原料となる芳香族成分を回収する2段階プロセスを開発する。

すなわち図1に示すように、一段目では、褐炭を水/有機溶媒中で反応させることにより脱水・脱酸素を進行させ改質する。二段目では、一段目で得られた油相に含まれる褐炭由来生成物を酸化鉄系触媒と反応させることにより芳香族成分を回収する。

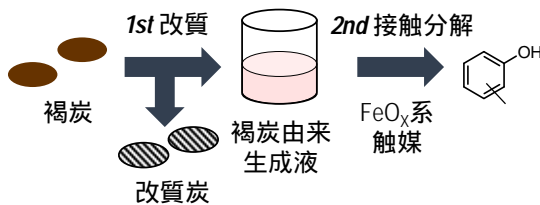


図1. 本反応プロセスの概略

### 3. 研究の方法

(1) 水/有機溶媒を反応場とした低品位炭の改質～1段階～

原料には、褐炭(LOY YANG炭、豪州産)または泥炭(北海道産)を用い、改質反応は、図1に示すハステロイ製回分式反応器にて、主に水/トルエン混合溶媒中( $H_2O/Toluene = 2 \sim 4$  mol比)で、反応温度  $200 \sim 350$ 、反応時間  $6min \sim 2hr$  の条件で実施した。反応生成物をろ過後、固体成分(改質炭)は、元素分析、熱重量分析を実施し、改質炭の品位の指標として、H/C値とO/C値(mol比)を用いた。また、生成液に含まれる芳香族成分をGC、GC-MSにより分析し、GPCにより分子重量分布を測定した。

(2) 酸化鉄系触媒を用いた褐炭由来生成液

からの芳香族成分の回収～2段階～

上記で得られた油相を原料に、共沈法にて調製した酸化鉄系触媒( $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3-FeO_x, TiO_2-FeO_x$ )を用い、回分式反応器にて接触分解反応を行った。反応条件は、 $400$ 、 $2hr$ 、触媒/油相=0.2(重量比)とした。また、本触媒系は、水蒸気共存下で活性安定性が向上することが分かっているため、水/油相=1(重量比)となるように添加した。反応生成物をろ過後、液成分を(1)と同様に分析した。

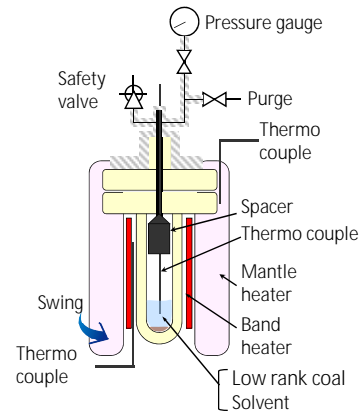


図2. 回分式反応器(ハステロイ製)

### 4. 研究成果

(1) 水/有機溶媒を用いた褐炭改質反応の最適化～1段階～

水と組合せて用いる有機溶媒として、1-ブタノールのような極性溶媒とトルエン、ベンゼンのような非極性溶媒を検討した。反応により得られる固体成分(改質炭)収率と炭素含有率は、非極性溶媒を用いた方がいずれも大きいことが分かり、有機溶媒にはトルエンを選定した。

水/トルエン溶媒を用い、反応時間  $2hr$  の条件にて反応温度の影響を検討した時の結果を表1(a)に示す。図より、反応温度の上昇と共に、O/C値とH/C値が減少し、改質が進行していることが分かる。なお、 $400$ 以上では反応圧力が  $20MPa$  を超え、プロセス上好ましくないため、以降の実験は  $350 \cdot 13 \sim 16MPa$  の条件にて実施した。

表1(b)に、トルエンのみで実施した結果を示す。トルエンのみでは、水/トルエン系の同温度条件と比較して、O/C値とH/C値が大きい。これより、混合溶媒を用いた場合、加水分解作用により褐炭の改質が効率よく進行したと考えられる。

次に、反応時間の影響について検討した。水/トルエン溶媒を用い、反応時間を  $6min$  から  $120min$  の間で変化させて実験を行なった時のO/C値-H/C値プロットを図3に示す。なお、図中の括弧内は、原料炭素基準の改質炭収率(C-mol%)を示す。図より、反応時間を増加させても、改質炭収率はほぼ一定であるのに対し、改質炭のH/C値、O/C値は大きく

減少し、品位が向上していることが分かった。このことから、酸素官能基を持つ分子が脱離した後、脱水、脱炭酸などにより再重合する改質機構が推測された。

図4に原料褐炭と350 の条件で得られた改質炭の熱重量分析結果を示す。図より、改質炭は原料褐炭と比較して、揮発分が減少し、重質化が進行していることが分かり、上述の結果を支持するものとなった。

以上より、水/トルエン溶媒系にて、褐炭の改質を実施したところ、350、2hrの条件にて、瀝青炭付近の改質炭が80 C-mol%以上の高い収率で得られることを見出した。

表1. 各溶媒系における反応温度の影響

(a) 水/トルエン系			
	250	300	350
H/C (mol比)	0.86	0.82	0.74
O/C (mol比)	0.28	0.24	0.18

(b) トルエン系		
	300	350
H/C (mol比)	0.86	0.85
O/C (mol比)	0.26	0.21

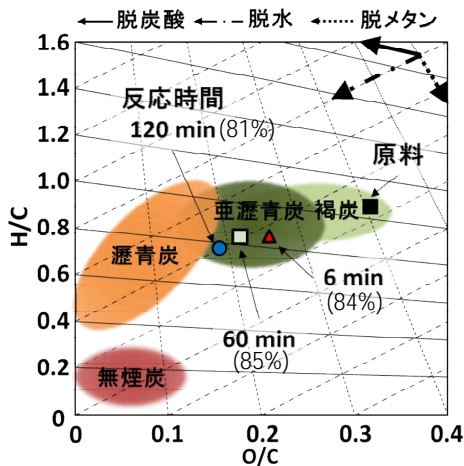


図3. 褐炭および改質炭のO/C - H/Cプロット (カッコ内: 改質炭収率(C-mol%))

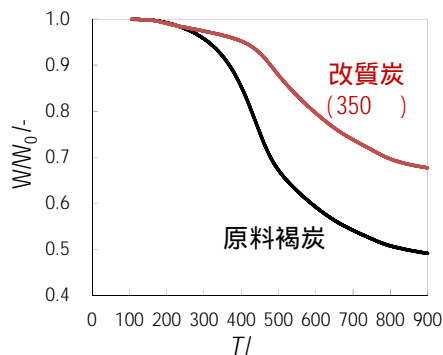


図4. 褐炭および改質炭の熱重量分析結果

(2) 酸化鉄触媒を用いた褐炭由来生成液からの芳香族成分の回収~2段目~

(1) で得られた褐炭由来生成液に対し、酸化鉄系触媒を用いた接触分解を400・2hrの条件にて実施した。図5に触媒反応前後の芳香族成分の回収率(改質後の芳香族成分基準)、図6に油相のGPC測定結果を示す。図より、触媒反応前と比較して、反応後に芳香族成分が増加し、分子量分布が低分子側にシフトしていることから、酸化鉄系触媒により褐炭由来成分が分解され、芳香族成分が生成したことが分かる。

触媒種の影響を比較すると、TiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>触媒の方が、芳香族成分の回収率が高い。NH<sub>3</sub>-TPD測定により、触媒の酸特性を評価したところ、TiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>触媒の方が、高い酸特性を有することが明らかとなった(図7参照)。よって、TiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>触媒では、FeO<sub>x</sub>の格子酸素に由来する酸化分解に加え、酸点上でのクラッキング反応が進行し、芳香族成分の回収率が向上したと推察される。

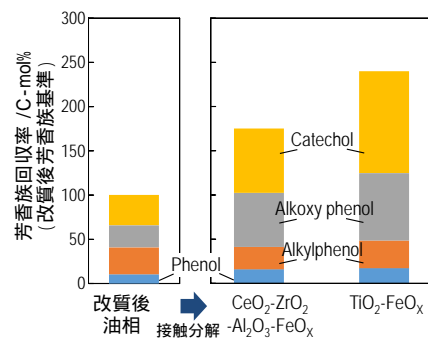


図5. 接触分解前後の芳香族成分の回収率

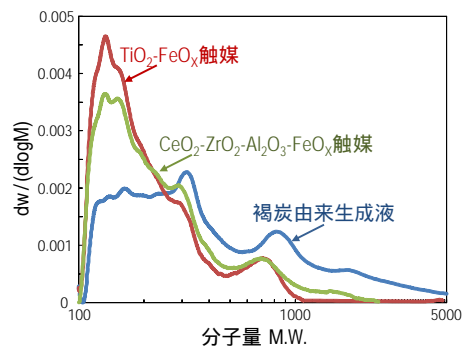


図6. 接触分解前後の油相の分子量分布

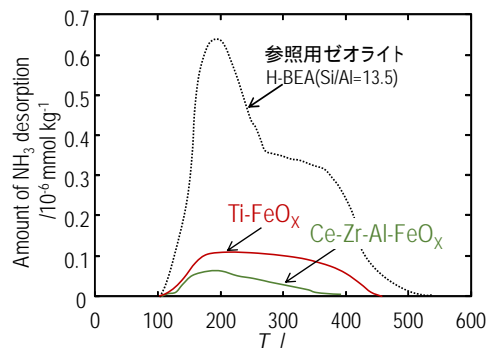


図7. 各酸化鉄系触媒のNH<sub>3</sub>-TPDプロファイル

(3) 水/トルエン系溶媒を用いた泥炭の改質

更に低品位な泥炭を原料に用いて、(1)で最適化した条件にて、改質反応を行った。改質炭収率は、57 C-mol%と褐炭の場合と比較して低いものの、フェノールを含む芳香族成分の回収率は、原料基準で褐炭の1.9倍となった。泥炭は、褐炭より石炭化度が低く、芳香環群の縮合度が低いと考えられ、改質炭収率と芳香族成分回収率は、トレードオフの関係にあることが示唆された。

表2に、元素分析の結果から算出した改質前後のO/C値、H/C値を示す。表より、改質後に亜瀝青炭付近まで品位が向上したことが分かり、本改質プロセスが泥炭に適用可能であることを実証した。

表2. 水/トルエン系での泥炭の改質結果

	(350 °C, 2hr)	
	泥炭	改質炭
H/C (mol比)	1.3	0.97
O/C (mol比)	0.47	0.17

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

Hisaki Kondoh, Yuta Nakasaka, Tatsuya Kitaguchi, Takuya Yoshikawa, Teruoki Tago, Takao Masuda, Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water, Fuel Processing Technology, 査読有, Vol. 145, pp.96-101, 2016

DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.085

Hisaki Kondoh, Natsumi Hasegawa, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, The effects of H<sub>2</sub>O addition on oil sand bitumen cracking using a CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO<sub>x</sub> catalyst, Energy & Fuels, 査読有, Vol. 30, pp.10358-10364, 2016

DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02428

[学会発表](計 5件)

Hisaki Kondoh, Tatsuya Kitaguchi, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, Conversion of Heavy Oil into Lighter Fuels over FeO<sub>x</sub>-Based Catalyst under Sub- and Super-Critical Water Conditions, XII European Congress on Catalysis (Kazan, Russia) 8/30-9/4, 2015

近藤永樹, 武田祐磨, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫, FeO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>系触媒を用いた過熱水蒸気雰囲気下での重質油の接触分解反応,

第116回 触媒討論会(三重大学, 三重) 9/16-9/18, 2015

鈴木健太, 中坂佑太, 吉川琢也, 多湖輝興, 増田隆夫, 水/有機溶媒による褐炭の改質及び有用化学物質製造, 化学系学協会北海道支部2016年冬季研究発表会(北海道大学, 札幌) 1/19-20, 2016

Hisaki Kondoh, Natsumi Hasegawa, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, Role of H<sub>2</sub>O addition on heavy oil cracking using iron oxide-based catalyst, 9th International Conference on Environmental Catalysis (Newcastle, Australia) 7/10-13, 2016

長谷川夏未, 近藤永樹, 吉川琢也, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫, 重質油のアップグレードにおけるTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒への添加成分の効果, 第118回 触媒討論会(岩手大学, 岩手) 9/21-23, 2016

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 20165715

(2) 研究分担者

中坂 佑太 (NAKASAKA YUTA)  
北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 30629548

吉川 琢也 (YOSHIKAWA TAKUYA)

北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：20713267