

## 《解説》

## 石炭系タール改質触媒としての多孔質素材

松永利昭，布田 潔

秋田大学鉱山学部物質工学科

石炭の高度利用の一環として、石炭熱分解、特に水素雰囲気中でタール分をその場接触改質を行い、メタン化及び BTX への転換を試み、そのための触媒として、層状化合物を中心に種々の多孔質体を用い、ゼオライト系の触媒と比較検討した。

タール分のメタン化にはニッケル金属の分散系触媒が効果があり、特にモンモリロナイトの層間にニッケルを置換挿入したものが活性で、揮発分の炭素ベースで95%以上の高率でメタンに転換することができた。また、BTX への転化については細孔分布の比較的幅の広いチタニア架橋モンモリロナイトがHY-ゼオライトにやや劣るか同程度の効率を与え、かつ、コーク生成の少ないという特徴を示すことがわかった。

さらに、NaY-ゼオライトを亜鉛、ニッケル等で置換したものについても検討するとともに、これらの結果とタールの芳香族性との関連等についても検討した。

## 1. はじめに

石油危機以後、石炭、原子力、新エネルギー等へのシフトにより石油への依存度を低減させる努力が、原油の価格との兼ね合いの上で、なされている。

石炭はよく知られているように、固体としての使いにくさはあるものの、量的にも、また、賦存地域の面からも当面大きなエネルギー源であることは確かである。

しかし、炭酸ガスによる地球温暖化、硫黄或いは窒素酸化物による環境汚染の面から考えても、より効率的な利用方法が多面的に検討されなければならない。その一環として、我々は、石炭の熱分解によるタール分のメタンへの転化、或いは特に低温タールの接触改質によるベンゼン、トルエン、キシレン(BTX)等の液状物生成を考え、そのための触媒として、ゼオライトを含め、粘土あるいはその類似化合物を出発物質とする多孔質触媒を用いて実験を行ってきたので、その結果を中心に述べさせて頂く。

2. Ni 挿入粘土化合物による水添メタン化<sup>1)</sup>

石炭のトータル的なガス化の研究は多くの立場からなされているが、石炭を比較的マイルドな条件で熱分解し、そこで生成する揮発分を水添メタン化する事を試みた。

Fig. 1 に反応装置の概略を示す。流通式熱天秤型

反応装置で、5°C/min の昇温速度で常圧水素気流中で石炭を加熱し、生成する揮発分を直ちに、触媒層に導き反応させ、生成物をGCで分析する。石炭としては、揮発分の多い歴青炭である新夕張炭(揮発分VM 34%)を用いた結果を中心に述べる。現在では既に採掘されていない石炭であるが、当時代表的な原料炭としてよく実験にも用いられてきたものである。

触媒としては、モンモリロナイトの層間にニッケルを置換挿入したものとゼオライトその他の多孔質体を担体としてニッケル10%を担持したものを用いて比較した。すなわち、モンモリロナイトに、ニッケル硝酸塩を水酸化ナトリウムにより加水分解して

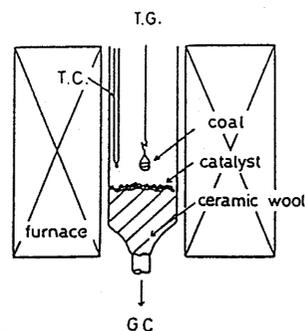


Fig. 1 Schematic illustration of the methanation reactor.

生成したニッケル水酸化物を層間挿入したものである。

ニッケルをモンモリロナイト、ゼオライト、またはチタニアに担持したものは、いずれも、低温 300℃付近からメタン生成がみられ 470℃で最大値を示す。メタンへの転化率は、Table 1 に示すように、揮発分ベースで 85%以上、Ni/モンモリロナイトでは、95%を超す値を得た。揮発タール分の炭素のほとんど全てがメタンに転化させ得ることを確認した。

ニッケルが水素化触媒として十分に機能していることがわかるが、どのような状態になっているのかは必ずしも明確ではない。ニッケルの状態について、X線回折(XRD)等により検討した結果を Table 2 に示す。吸着法により求めた担体比表面積と XRD により求めたニッケル微結晶のサイズである。

モンモリロナイト挿入体の XRD ではニッケルは検出されない。しかし、モンモリロナイト(001)面の面間隔は通常の基体の値より拡張しており、ニッケルが層間挿入されていることは確かである。ニッケルが 20Å 程度以下に分散しているものと考えられる。

ただし触媒効果としては、担体周囲表面に付着したニッケルの役割についてさらに吟味する必要がある。

### 3. 層間挿入型粘土化合物による BTX 生成— HY ゼオライトとの比較<sup>2)</sup>

石炭の熱分解により生成する各成分をそれぞれ有用なものにしていくことは無理のない有効利用のひとつと考えられる。ここではその一環として、熱分解により生成する揮発分からベンゼン、トルエンなどの液状成分 BTX を得ることを試みたものである。

装置を Fig. 2 に示す。Fig. 1 に示したものと基本的には同じであるが、揮発部と反応部が独立に温度制御され、また、反応部下流に設置したドライアイス/メタノールトラップにより捕捉された液状分を GC により分析して BTX を定量するものである。

ここでは触媒として、モンモリロナイトを基体としてアルミナまたはチタニアを層間挿入したピラードクレイ (Al-または Ti-PILC) を調製した。

Fig. 3 にアルミナまたはチタニアを挿入したモンモリロナイト架橋体の多孔体としての吸着特性を示

Table 1 The conversion to methane.

catalyst	conversion to methane (wt%)	
	coal carbon basis	volatile carbon basis
1 Ni-montmorillonite	30.0	95.0
2 Ni/HY-zeolite	26.7	87.4
3 Ni/TiO <sub>2</sub>	26.3	85.9
4 Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.7	81.3
5 Ni/MgO	15.1	50.3
6 Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2	20.3
7 Ni/SiO <sub>2</sub>	6.1	19.8
8 none catalyst	4.7	14.0

Table 2 The properties of catalysts employed.

catalyst	specific surface area of supports (m <sup>2</sup> /g)	Ni (wt%)	diameter of Ni crystallites (Å)
1 Ni-montmorillonite	32	9	—
2 Ni/HY-zeolite	407	10	212
3 Ni/TiO <sub>2</sub>	10	10	339
4 Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	10	339
5 Ni/MgO	7.5	10	198
6 Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	452	10	65
7 Ni/SiO <sub>2</sub>	0.9	10	628

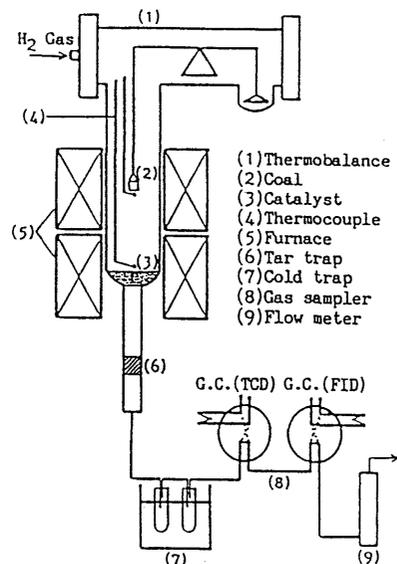


Fig. 2 Schematic illustration of reactor for catalytic reforming of tar.

す。また、Fig. 4 に Ti-PILC の吸着量から求めた細孔分布曲線を示す。

明らかに、アルミナ架橋体はラングミュアタイプで細孔サイズも小さく、かつ比較的揃った細孔をもつものに対して、チタニア架橋体は BET タイプの

吸着特性を示し、細孔サイズも5 nmあたりまで広がっている。

さて、中国大同炭からの BTX 生成についての結果を Table 3 に示す。総量では、Ti-PILCの方が、はるかに高活性を示す、比較として用いた HY-ゼオライトにはやや劣る。ただし、選択性の点では、ベンゼンリッチになる特長が見られることと、特に、コークの生成がかなり抑えられることが認められた。これは固体酸性度の違いのためと考えられる。

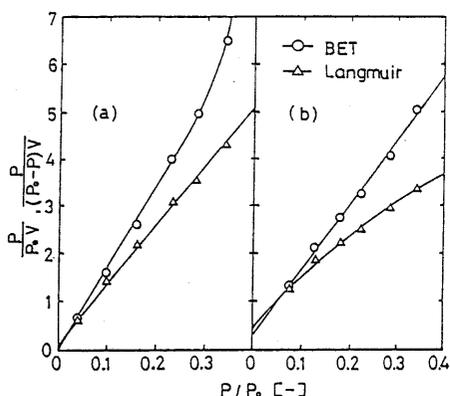


Fig. 3 Application of Langmuir and BET adsorption isotherms to the nitrogen adsorption data on (a) Al-PILC and (b) Ti-PILC.

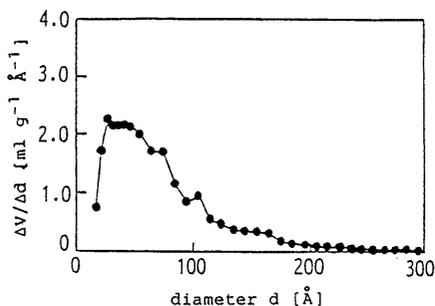


Fig. 4 Pore size distribution of Ti-PILC.

#### 4. Y-ゼオライトによる BTX 生成とタール構造との関連<sup>3, 4)</sup>

石油系重質残渣油の水素化分解用には 2 元機能触媒が用いられるが、本研究では石炭系低温タールから主として単環ないし 2 環の芳香族炭化水素 BTX の生成を主目的に、接触的ないし水素化雰囲気を期待して実験を行った。その意味で、比較対照触媒として、Y-ゼオライトを用いた。

さらに、固体酸性を制御し改質特性を調べるために、金属イオンの置換を行ったものを調製した。金属イオンとして、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>を用い、これら置換 Y-ゼオライトの特性と反応条件、タールの種類との関連などに着目した。

置換体の調製は、Y-ゼオライト SK-40 をベースに、各金属イオン塩化物水溶液から置換した。

XRDパターンを Fig. 5 に示す。NaY-ゼオライ

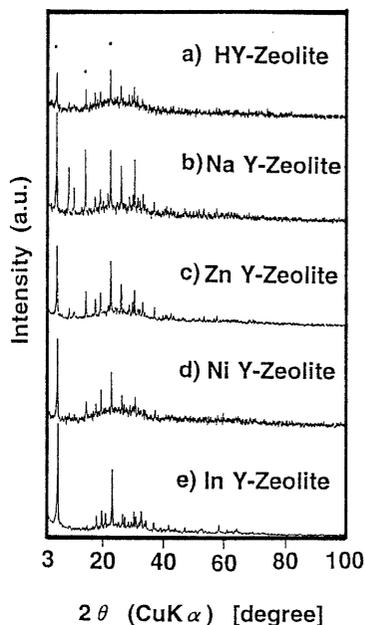


Fig. 5 Powder X-ray diffraction patterns of the ion-exchanged Y-zeolites.

Table 3 Catalytic reforming of volatile matter of Datong coal. (wt%, daf coal basis)

catalyst	gas	liquid				coke
		benzene	toluene	xylene	total	
none catalyst	9.22	0.05	0.04	—	0.09	—
Al-PILC	10.38	0.05	0.04	—	0.09	2.02
Ti-PILC	10.86	0.16	0.22	0.04	0.42	2.14
HY-zeolite	10.40	0.09	0.42	0.14	0.64	3.28

catalyst/coal ratio: 1.25, temp.: 773 K

トのダイヤモンド立方結晶構造特有のピークに比べて、骨格構造は保たれているもののピーク数は減少し、結晶の乱れがみられる。Table 4に $d_{111}$ 値を示し、開孔部の大きさを比較する。イオン価数の増大とともに(111)面間隔が減少することが認められる。なお、Naイオンとの置換率は原子吸光法により調べた結果約80%であった。

イオン交換ゼオライトを用いた熱分解特性については、石炭として特性の異なる太平洋炭とPSOC830炭とを用いて比較した。

Fig. 6に示すように、BTX収率でみるとZn置換体がいずれの石炭についても高く2%前後になるが、In置換体では高々1%前後である。この点、Ni置

換体では石炭により収率が著しく異なり、芳香族性の大きいPSOC830では1.6%に達するのに対して、太平洋炭ではほとんど活性を示さなかった。

Zn、In置換体では石炭による差が非常に小さいことが特徴である。Ni置換体の水素化能が大きいために太平洋炭のように水素化されやすいタールを

Table 4 Comparison of  $d_{111}$ .

catalyst	$d_{111}$ (Å)
HY-zeolite	14.524
NaY-zeolite	14.430
ZnY-zeolite	14.244
NiY-zeolite	14.198
InY-zeolite	13.886

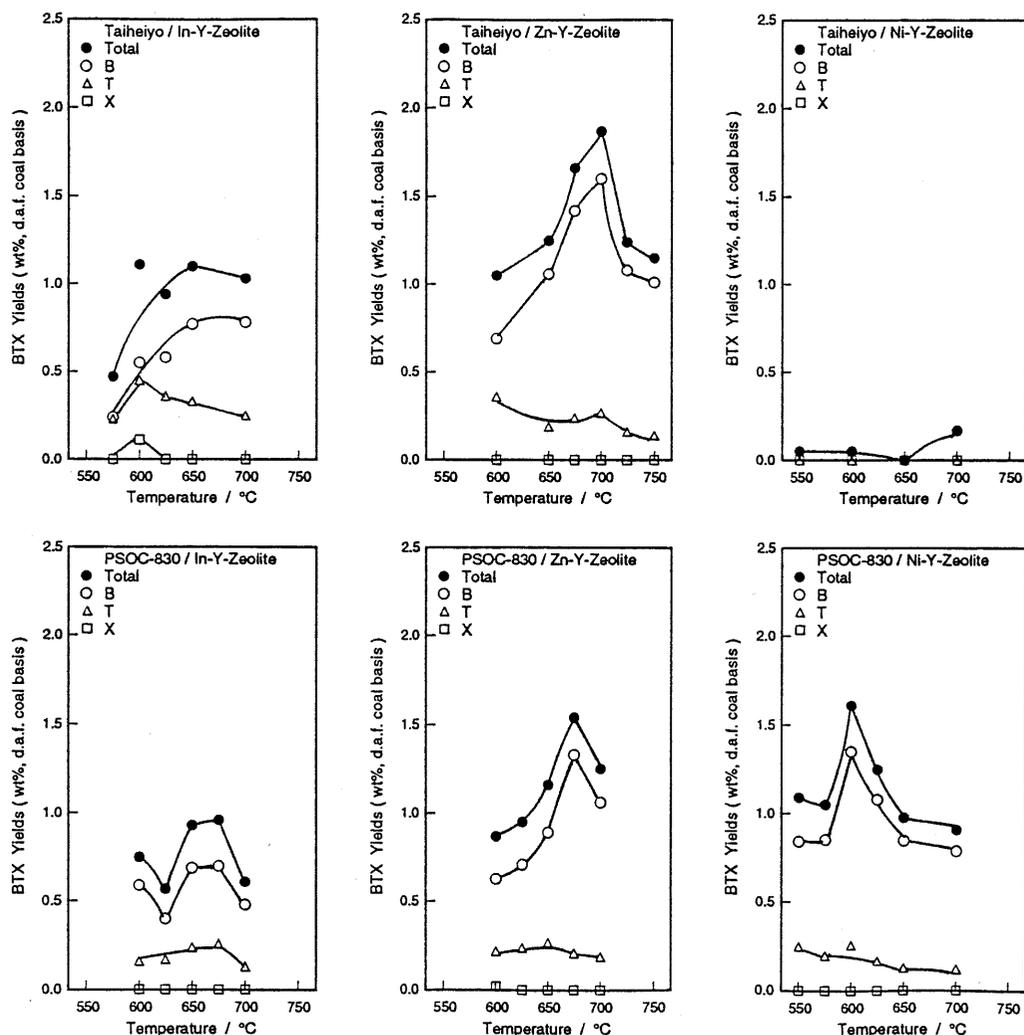


Fig. 6 Influence of the catalysts on BTX yields as a function of catalytic reforming temperature.

生成する石炭については、芳香環をも水素化してメタン等にまで分解したためと思われる。

選択性については圧倒的にベンゼンが多く、キシレンはほとんど分解してしまうのは固体酸性が強いためと思われる。TiO<sub>2</sub>-PILC と HY-ゼオライトの比較で述べたことが、イオン交換体についても成立するようである。

また、収率が最高を示す温度は、Zn, In置換体が650~700℃であるのに対して、Ni置換体ではやや低くPSOC 830炭について600℃でBTX収率最高を示した。また、これに関連して、メタンの生成量をFig.7に示す。太平洋炭ではNi置換体のメタン生成量が80%にも達するほど多い。

タールの差は熱分解の方法にも注意しなければならないが、石炭構造の差を反映し、両石炭タールの芳香族性、および環の側鎖のつき方の差に基づくと考えられる。両者のIRスペクトルをFig.8に、これから求めた芳香族性についてTable 5に示す。よく知られているように太平洋炭が比較的脂肪族に富むのに対して、PSOC830炭は芳香環に富むと同時に環からの側鎖構造が多いと考えられるのである。

以上、主として石炭の熱分解により生成するタールの接触改質についていくつかの多孔質触媒を用いて検討した結果につき述べた。個々の触媒の構造、機能特性等検討しなければならないことが多いが、ゼオライト研究会の方々からのご批判、ご教示が得られれば幸いである。

参考文献

- 1) 布田 潔, 木村光彦, 宮本紀光, 松永利昭, 燃協誌, 66, 472 (1987).
- 2) T. Matsunaga, T. Sugawara, K. Fuda and K. Sugawara, "Energy Conversion and Utilization with High Efficiency; Subarea: Conversion of Various Resources to Energy". (Researches Pursued under the Grant-in-Aid on Priority-Area Research Sup-

- ported by the Ministry of Education, Science and Culture, Japan), 83 (1990).
- 3) K. Fuda, M. Yasui, K. Sasaki and T. Matsunaga, Proc. 4th Japan-China Symp. on Coal and C1 Chemistry, 129 (1993).
- 4) 一部未発表.

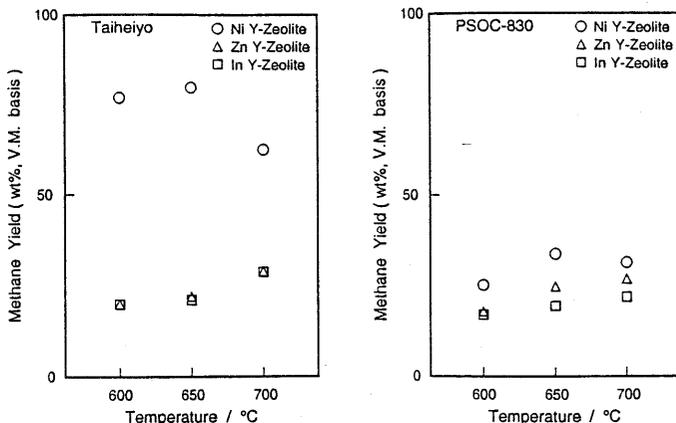


Fig. 7 Influence of the catalysts on methane yields.

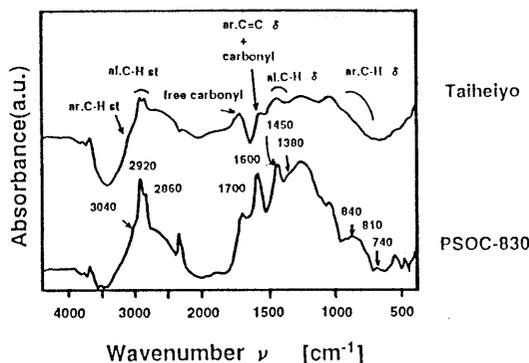


Fig. 8 FT-IR spectra of the parent coal.

Table 5 Comparison of H/C atomic ratio and aromaticity.

coal	H/C	A <sub>(3040cm<sup>-1</sup>)</sub> /A <sub>(2920cm<sup>-1</sup>)</sub> <sup>a)</sup>
Taiheiyo	0.984	0.278
PSOC-830	0.977	0.472

a) Absorbance ratio calculated from FT-IR data

Microporous Materials as Catalysts for Catalytic  
Reforming of Tarry Matter from Coal

Toshiaki MATSUNAGA and Kiyoshi FUDA  
Department of Materials Engineering and Applied Chemistry,  
Mining College, Akita University

The effective utilization of coal should be important for the energy supply in future. From this view point we have investigated conversion of volatile matter from coal into methane or BTX by *in situ* catalytic reforming. As the catalysts, several kinds of microporous materials were examined and compared with each other and with Y-zeolites. For conversion to methane, Ni/montmorillonite for which Ni has been inserted by ion-exchange into interlayers of montmorillonite worked very well as catalyst so that more than 95% of carbon in tarry matter converted into methane. For production of BTX by catalytic reforming of tarry matter, pillared montmorillonite with  $\text{TiO}_2$ (Ti-PILC) showed almost similar or a little less catalytic activity compared with HY-zeolite, while coke formation decreased in case of Ti-PILC. Ion exchanged NaY-zeolites with Ni, Zn, and In, were also investigated for BTX production and the relation to the structure of tarry matter was discussed.

Key words: Catalytic reforming, Tarry matter, Pillared clay, Intercalation, Zeolite, Coal.