

# 液化触媒検討会報告

平成8年3月

新エネルギー・産業技術総合開発機構  
CCTC 技術開発室

NEDO 図書・資料室



010017762-5

## 液化触媒検討会委員

|     |       |                           |
|-----|-------|---------------------------|
| 委員長 | 持田 勲  | 九州大学 機能物質科学研究所 所長         |
| 委 員 | 小方 英輔 | 東京大学 工学部 文部技官             |
| 〃   | 佐藤 芳樹 | 資源環境技術総合研究所 炭化水素工学研究室 室長  |
| 〃   | 鈴木 俊光 | 関西大学 工学部 教授               |
| 〃   | 西嶋 昭生 | 物質工学工業技術研究所 表面解析研究室 室長    |
| 〃   | 三木 康朗 | 物質工学工業技術研究所 触媒反応研究室 主任研究員 |
| 〃   | 吉田 忠  | 北海道工業技術研究所 マクロ分子研究室 室長    |

## 検討会開催日程

第1回 平成7年1月20日(金)

第2回 平成7年4月20日(木)

第3回 平成7年7月7日(金)

第4回 平成7年12月21日(金)

# 目 次

| 区分                | 資料名                                                   | ページ |
|-------------------|-------------------------------------------------------|-----|
| 総括                | 液化触媒開発の現状と今後の課題                                       | 1   |
| 第1回検討会( 95.1.20)  |                                                       | 19  |
| 1.                | NEDO、ニューサウスイン プロジェクトにおける石炭液化触媒技術開発調査検討委員会             | 21  |
| 2.                | 「液化触媒検討会」の設置について                                      | 22  |
| 3.                | 天然パイライト 触媒の高性能化について（合成硫化鉄代替触媒の探索）                     | 25  |
| 4.                | 小型装置による乾式合成硫化鉄触媒の研究                                   | 27  |
| 5.                | 液化触媒開発の現状と課題                                          | 43  |
| 6.                | 委託先からの石炭液化用触媒開発に対する意見/ コメント                           | 56  |
| 7.                | Catalysis in Coal Liquefaction                        | 59  |
| 第2回検討会( 95.4.20)  |                                                       | 107 |
| 1.                | 液化触媒に関する工業的イメージ                                       | 109 |
| 2.                | Advanced Coal Liquefaction Study -近未来商業化をめざした新プロセスの提案 | 122 |
| 3.                | 液化油価格構成( 中国阜新炭対象)                                     | 128 |
| 4.                | CP用液化触媒の開発( 天然パイライト を中心にして)                           | 131 |
| 5.                | 液化触媒検討会資料( 触媒付着炭)                                     | 133 |
| 第3回検討会( 95.7.7)   |                                                       | 143 |
| 1.                | 液化用触媒の種類と概略コスト の検討                                    | 145 |
| 2.                | NEDOL 150 t/d プロセスと工業化を前提としての「石炭一次液化用触媒についての提案」       | 149 |
| 3.                | 石炭の液化反応における成分の分散性の影響                                  | 155 |
| 4.                | 酸化鉄触媒による予熱器へのスケール付着とその防止( 抑制) の可能性                    | 172 |
| 5.                | 鉄系高分散触媒の開発状況と今後の課題                                    | 184 |
| 第4回検討会( 95.12.21) |                                                       | 193 |
| 1.                | 一次液化触媒の反応解析と今後の開発の方向 — 鉄系一次液化触媒の検討                    | 195 |
| 2.                | 石炭液化触媒の基本活性と開発の方向                                     | 210 |
| 3.                | 統一法による触媒比較試験結果                                        | 235 |
| 4.                | 0.01t/d 連続装置による液化触媒の評価試験結果                            | 243 |
| 5.                | 液化触媒コスト 低減のための開発課題 — 委託先、委員よりの提案                      | 253 |
| 6.                | 鉄系触媒性能向上のためのアプローチ                                     | 256 |
| 7.                | 液化残渣からのパイライト 分離法( オイルアグロメーション、フローテーション法)              | 263 |

# 液化触媒検討会報告

## 液化触媒開発の現状と今後の課題

### 目 次

- I. 検討会の目的
- II. 開発段階の区分
- III. 委託研究の現状
- IV. 今後の課題
- V. 資料

平成7年1月から12月にわたって開いた標記検討会の経過を要約したほか、委員長／事務局間で検討した今後の課題と進め方についての案を示した。

9 6 . 3

N E D O

CCTC技術開発室

## 1. 検討会の目的

触媒は加圧を構成する基本要素の一つであり、液化技術においても開発加圧毎に特徴のある触媒が使われている。たとえばIGOR加圧(F47)は赤泥を、HRI-POC加圧(米国)はNi-Mo触媒を使用しており、NEDO加圧(F47)では、BCL加圧が酸化鉄(NBCL-K)触媒を使い、NEDOL加圧は天然マイライトを予定している。これらはいずれも加圧で使われた(る)が、商業加圧を想定した場合には立地等における原料の確保や使用後の処理などの視点を加える必要があることから、このような試験段階のものは別の触媒が選ばれる可能性もある。

たとえば天然マイライトを考えると、これらを触媒として量産するためには粉砕機を27-47割するなどの技術開発が求められており、現在の技術をそのまま商業化段階に適用するのは困難であろうと見られている。またこの他の触媒についても、炭種や立地を限定して選択されているものであり、商業加圧を前提にすればなお検討の余地を多く残していると考えられる。

我が国の液化技術は、褐炭から瀝青炭までの広範な炭種を想定しているほか立地のバリエーションも大きく、これらを考慮すると液化触媒はF47や米国よりも広い観点から検討すべきであると言えよう。

このような状況において、NEDOは代表的なF47型-型の鉄系触媒について研究開発を進め、成果を2000年技術パッケージとして整備し、液化加圧実用化時の触媒技術を確立することとしている。

現在、4カ所の委託先にそれぞれ独自の鉄系触媒開発を委託し研究を行っている。そこで本会はNEDOがすすめている液化触媒開発研究の現在までの状況を横断的に比較評価し、きたるべき実用化に備えて研究の効率化を図るための組織として発足した。本会は委託先の触媒専門家に産官学の触媒研究者を加えて、液化触媒の開発状況を厳正に評価すると同時に、加圧間の情報交換によって開発の効率を向上することに努める。

## 11. 開発段階の区分

NEDOは液化触媒開発を目標に従って三つの段階に分けている。短期的には瀝青炭加圧で使用する天然マイライトの性能を高めるための検討であり、中期的には2000年技術パッケージとして整備する商業化加圧用の液化触媒の開発である。さらに長期的には革新的な触媒とその利用加圧の開発をめざして調査研究も行っているものである。

(1) 第1段階 ～FY1996

天然マイライト触媒をより効果的に使うための検討であり、改善策を加圧の運転研究に適用する。

検討対象：天然マイライト

課題：粉砕法の確立

触媒製造コストの低下

(2) 第2段階 ～FY2000

実用化加圧に適用するための開発であり、得られた知見はPSU規模までの装置で実証する。

検討対象：合成硫化鉄、合成水酸化鉄(γ型)、触媒付着炭、その他

課題：触媒性能の向上、製造コストの低減

加圧用触媒に必要な関連技術の整備

### (3) 第3段階 ～FY2005

鉄系やワンスルー型にこだわらない、革新的な液化触媒とプロセスの調査研究

検討対象：高性能触媒と新しいプロセス概念の開発

課題：次世代型高効率液化プロセスの構築

#### 開発段階の区分

| テーマ名           | FY95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 00 | 01 |
|----------------|------|----|----|----|----|----|----|
| 天然パイライト 触媒の検討  |      |    |    |    |    |    |    |
| 既存触媒の改良／新触媒の開発 |      |    |    |    |    |    |    |
| 次世代型高効率触媒の開発   |      |    |    |    |    |    |    |

## III. 委託研究の現状

### (1) 研究対象触媒（資料1）

委託研究はつぎの4種の鉄系触媒について行っている。

|              | 天然パイライト          | 合成硫化鉄            | 合成水酸化鉄    | 触媒付着炭               |
|--------------|------------------|------------------|-----------|---------------------|
| 主な組成         | FeS <sub>2</sub> | FeS <sub>2</sub> | FeOOH(γ型) | Fe(OH) <sub>3</sub> |
| 添加方式         | スラリー             | スラリー             | スラリー      | 付着炭の調製・混合           |
| (スラリー中の触媒濃度) | (60wt%)          | (45wt%)          | (30wt%)   | 付着処理炭 5wt% <        |
| 触媒の粒度        | < 1 μm           | < 1 μm           | < 1 μm    | ---                 |
| 廃棄/回収        | ワンスルー            | ワンスルー            | ワンスルー     | ワンスルー               |
| 対象プロセス       | 瀝青炭              | 瀝青炭              | 褐炭        | 瀝青炭                 |

いずれもワンスルー型の鉄系触媒であり、これまで主な関心は触媒の粒子径を小さくし表面積を増して、液化油収率を高めることにおかれてきた。この結果、触媒の粒子径は検討当初の数μmから1μm以下にまで下げることが可能となり、この効果により液化油収率は数%向上した。

また触媒の微粒化・高分散をはかるねらいは同じでも、触媒付着炭のようにあらかじめ石炭表面に触媒成分を付着させて反応の場へ持ち込む方法により、他の数分の一の添加量で同等の効果が得られた。

## (2) 液化油収率の比較（資料2）

触媒の効果について理解を深めるため、同一装置を使用して液化油収率を比較した。

試験装置 : 0.01t/d 連続装置（ワンスルー運転）

供試炭 : タニトハム炭

反応条件 : 450 °C、170 kgf/cm<sup>2</sup>

触媒添加量 : 1、3 wt%（触媒付着炭の場合 0.6、1 wt%）

|                          | 天然バライト |      | 合成硫化鉄 |      | 合成水酸化鉄 |      | 触媒付着炭 |      |
|--------------------------|--------|------|-------|------|--------|------|-------|------|
| 触媒添加量 (wt%-dry coal)     | 1.0    | 3.0  | 1.0   | 3.0  | 1.0    | 3.0  | 0.6   | 1.0  |
| 液化油収率* (wt%-daf coal)    | 41.5   | 45.0 | 43.0  | 47.6 | 43.9   | 48.6 | 43.9  | 48.4 |
| * C <sub>5</sub> ～450 °C |        |      |       |      |        |      |       |      |

### 結果

- ・いずれの触媒も添加量が多いほど高い液化油収率を与えた。
- ・液化油のフラクション構成については触媒間で大きな差が見られなかった。
- ・合成水酸化鉄（ $\gamma$ 型）はタニトハム炭に対しても高い液化油収率を与えた。
- ・天然バライト 3 wt% 添加時と同等の液化油収率を得るのに必要な添加量を推定し、つぎの値を得た。  
合成硫化鉄 1.9 wt%、合成水酸化鉄 1.5 wt%、触媒付着炭 0.7 wt%

## (3) 製造コストの推定

触媒によって技術開発がパイロットプラントの運転に対応できる段階まですすんだものとテスト段階のものがあるため、現時点では同じ精度で製造コストを比較することができない。しかし液化触媒の性能を考えるうえで、製造コストや使用するために要するコストは大きな要因である。比較条件の整合性に乏しい面があっても現状のデータを用いて概略のコストを把握することは、開発をすすめるうえで有効な知見になるものと考え検討を進めた。

実用化プラントに適用する液化触媒の選択は、いずれ開発が進んだ段階でコストのほか液化油収率や工業化の難易、立地上の観点などを含めて総合的に評価し判断することになる。

### 検討の主な前提

- ・プラント立地 : 海外立地（用役単価は海外なみと想定）
- ・製造規模 : 3万トン／日の石炭液化に必要な触媒量
- ・建設費／原単位 : 委託先の検討結果による

## 検討結果

|                                         | 天然バライト | 合成硫化鉄 | 合成水酸化鉄 | 触媒付着炭 |
|-----------------------------------------|--------|-------|--------|-------|
| 触媒添加量 ( wt%-daf coal ) *                | 3.0    | 1.7   | 1.0    | 0.6   |
| 触媒調製費 (千円/t-触媒)                         | 31     | 29    | 91     | 77    |
| 石炭t あたりのコスト ( ×10 <sup>2</sup> 円/ t-石炭) | 9.2    | 4.9   | 9.1    | 4.5   |
| NEDO開発目標 ( ×10 <sup>2</sup> 円/ t-石炭)    | 3.0    |       |        |       |

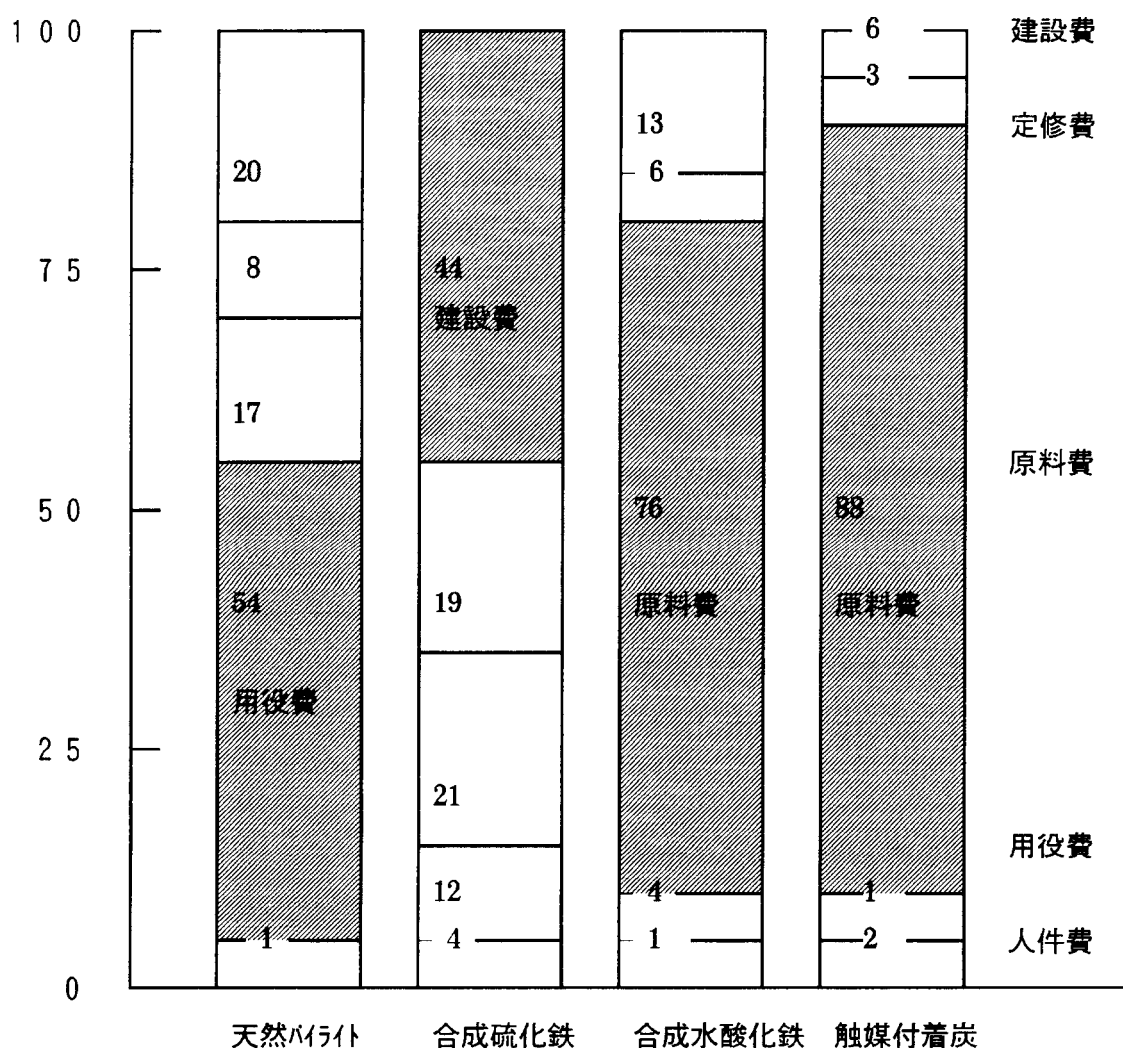
\* 検討時点の根拠に基づいて同一の液化油を得るために必要な値を推定したものであり、Ⅲ-(2)に示した値とは異なる。

## まとめ

- ・石炭1トを処理するために必要な触媒コストは、4～9百円と予想され、現段階では目標に対してたいへん高い値となった。大幅にコストを下げる技術開発が期待される。
- ・コストの内訳が把握され、開発における重点が理解された。
- ・今後は積算の精度を上げるほか、PSU 規模で経済性および信頼性を実証するための検討を行う。

## 触媒調製費の内訳 (%)

( : 最も大きな割合を占めるもの)



#### (4) 製造プロセスの検討

最も検討が進んでいるのは、天然バライト および合成硫化鉄であって他の二者はこれから製造プロセスを検討する段階にある。なかでも実機スケールに最も近い能力で検討されているのは天然バライト 触媒であって、250 kg/hで所定粒度の触媒を製造する装置として湿式ボールミル とビーズミル を組み合わせた方式が検討され、平均粒径 0.7  $\mu\text{m}$  までの粉碎を可能にした。

一方合成プロセスとしては合成硫化鉄焼成炉の技術開発が10kg/hの規模で行われており、すでにプロセスの基本技術を確認するに至っている。製造した触媒は、PSU によって性能を評価した。

また触媒付着炭の場合は、現在10kg/hの連続調製装置を製作しており、これにより製造プロセスと触媒性能を評価する計画であるほか、合成水酸化鉄はラボスケールによる基礎研究を行っている。

| 触媒種    | 対象炭 | 装置スケール   | 現段階の開発目標               | 触媒の評価        |
|--------|-----|----------|------------------------|--------------|
| 天然バライト | 瀝青炭 | 250 kg/h | 150 t/d パイロットプラント への供給 | PSU 評価済み     |
| 合成硫化鉄  | 〃   | 10kg/h   | 焼成プロセスの高度化             | 〃            |
| 合成水酸化鉄 | 褐炭  | ラボ装置     | 触媒性能の改善                | BSU 評価済み     |
| 触媒付着炭  | 瀝青炭 | 10kg/h   | 連続装置による効果の実証           | 0.01t/d 評価済み |

いずれの触媒も製造プロセスの操作性を把握する段階まで検討をすすめたうえで、各々の液化性能や特性を考慮して開発触媒の総合評価を行うこととしたい。

## (5) コスト低減のための開発課題

研究の現状をレビューしたのち、触媒開発について委託先／委員からの提案をまとめた。

課題として提起されたものは、現在の委託研究をさらに進めるテーマと新規のテーマのほか、触媒使用条件を最適化するために必要な液化プロセス面の検討とであった。

このほか、商業プラントの立地を念頭において、ローカルに入手可能な鉄系天然鉱物触媒を対象にした研究を進める必要があるとする提案もなされた。

### 触媒コスト低減のための開発課題

| 触媒種            | 研究課題                                                                                                                                                                                   | 目標                                                                                                                       |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 天然パイライト        | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 運転条件および粉砕機の適正化</li> <li>・ スケールアップ技術の向上</li> <li>・ 共粉砕効果の把握と処理炭の実証</li> </ul>                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 添加量 1～1.5wt%</li> <li>400 円/ t-dry coal</li> </ul>                              |
| 合成硫化鉄          | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 微粒化技術改善のための硫酸鉄/ 流動層操作因子の検討</li> <li>・ 液中微分散技術</li> <li>・ 油中解砕法および石炭との共解砕の効果</li> <li>・ 触媒リサイクルプロセスに関する調査</li> </ul>                           |                                                                                                                          |
| 合成水酸化鉄         | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 循環使用における劣化原因の究明と対策</li> <li>・ 水酸化鉄系鉄鉱石利用法の検討</li> </ul>                                                                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 添加量 1→0.5wt%</li> <li>400 円/ t-dry coal</li> <li>・ 300 円/ t-dry coal</li> </ul> |
| 触媒付着炭          | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 触媒粒子径制御のための調製条件の検討</li> <li>・ ピロータイトの生成条件と液化性能</li> <li>・ 天然鉱物との併用による性能向上</li> </ul>                                                          |                                                                                                                          |
| 鉄系天然鉱物<br>(新規) | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 天然パイライトをピロータイトへ転換することによる粉砕性の改善</li> <li>・ 鉄鉱石をピロータイトへ転換しての利用</li> <li>・ 各種鉄鉱石の利用</li> <li>・ 合成酸化鉄の利用</li> <li>・ 硫化コスト / 硫化時間コストの検討</li> </ul> | 粉砕性改善、予熱器スケールアップの防止<br>立地サイトの資源利用                                                                                        |

## IV. 今後の課題

### 目標

液化触媒検討会の目標は、2000年近傍を想定した実用化プロセスにおいて適用可能な触媒技術の開発促進である。当面想定している時点において、石油価格はたとえば\$23 /bbl(IEA 予測)程度との予測がなされており、プロセス実用化のための具体的な目標としては、このような予測に匹敵するコストで液化油が生産できる技術の開発となろう。

### 現状

プロセスの経済性において、液化触媒の性能は大きな影響をもっており、プロセス当初から高性能な鉄系触媒をめざした研究開発が行われてきた。現時点では代表的な4種について検討がなされている。

現在までの間、鉬物の微粉碎技術や鉄化合物の合成、石炭表面への担持方法等多くの点で進歩がみられ立地条件によっては液化油の価格は実用化を想定している時期において上述の予測価格に近づきつつある。

しかし本検討会で行われた討議の結果をふまえると、技術開発により経済性をいっそう向上させ液化技術を実現するには、まず①現行触媒の可能性を見極めることが必要であるが、現時点で目標が達成されたとは言いがたい。そこで②新しい概念の触媒／液化プロセス開発にも同時に取り組むべきだと言えよう。

一方、開発触媒に関する基礎的な知見としては、「触媒のパフォーマンスデータは得られたが、作用メカニズムに関する知見は不十分な段階にとどまっている」と見なされ、このような状況では鉄系触媒の性能をさらに向上できるのか、性能は安定的に得られるのか、判断することは困難だと考えられる。

たとえば統一試験結果によると、触媒前駆体の化合物組成が異なるにもかかわらず4種の触媒の液化油収率は45～49 wt% (0.01t/d 連続装置)となり、鉄系触媒の性能の類似性を予想させるものであった。しかし付着炭法の効果や、最近の報告にみられるような触媒を石炭スラリーとともに微粉碎することによる液化油収率向上効果(NBCL: 油中粉碎、NCOL: 共粉碎)などを説明できる情報は十分得られていない。

これらを理解することができれば、触媒前駆体を選定するための判断根拠や適切なプロパティへの転換過程その活性維持に関する知見が得られ、それぞれの鉄系触媒の使用方法を最適化した条件における性能を見極めることができよう。今後これらの基礎的な知見を固める努力を期待したい。そこで、目標を達成するために必要な研究課題案をつぎに示した。

(1) 現行触媒における可能性の見極め

①触媒前駆体ごとの作用機構の理解と応用

- ・添加量の低減（高分散）
- ・液化油収率の向上（ガス収率の低減、アスファルテン 収率の低減）
- ・フックアップ負荷の低減（ヘテロ 濃度の低下、水素化度の向上、安定性の向上）
- ・化合物形態ごとのフローサイトへの転換プロセスの最適化と活性維持法の検討

②触媒製造プロセスの経済性向上

(2) より合理的な液化プロセスの検討による触媒機能の向上

①触媒のリサイクル 法（ボトム リサイクル 法、回収再利用法）

②プレヒーター条件（フローサイト転換過程）の最適化

③反応塔条件におけるフローサイト活性の維持

(3) 新しい触媒と液化プロセスの概念による液化技術の研究開発

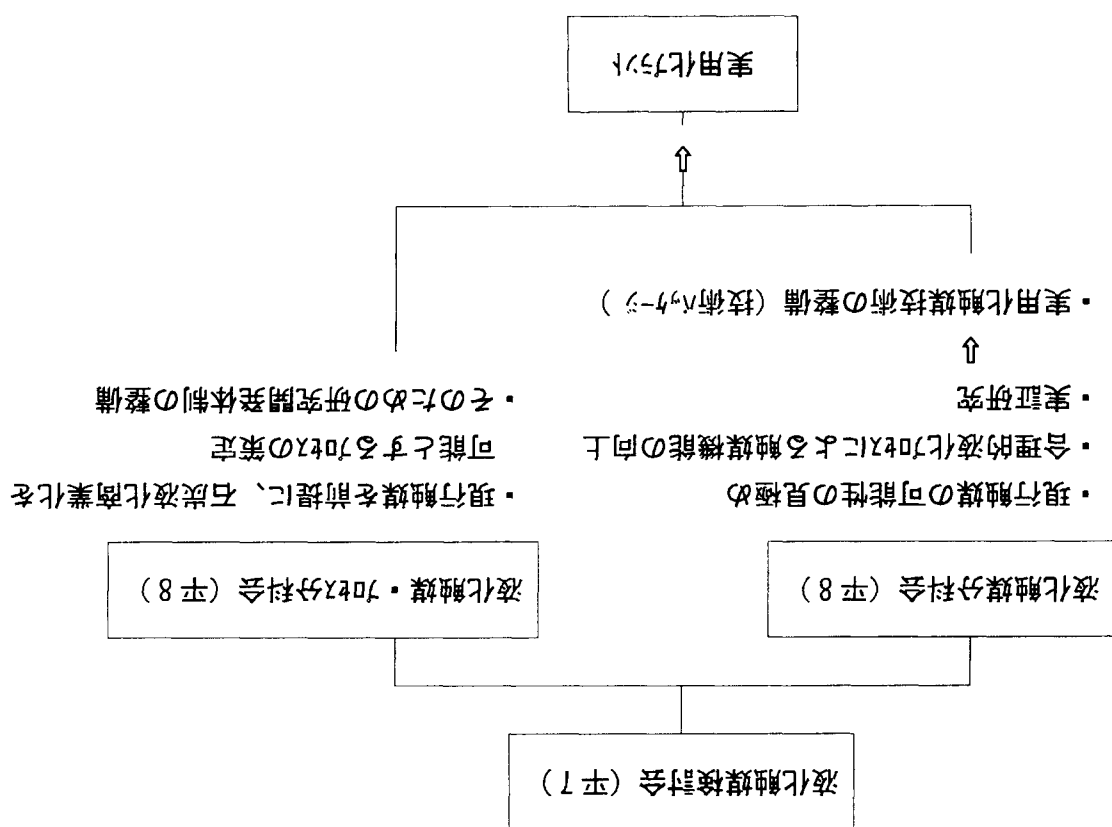
今後の進め方

平成8年度以降もひきつづき検討会によって委員／委託先より提案された課題や、上記の課題にとりくむことによって鉄系触媒の評価を急ぎたい。

いっぽう技術開発環境は検討会発足当初と変わってきており、中国あるいはインドネシアを対象にして実用化プラントのイメージを描き、そのフィージビリティを確認することが早急に必要となっている。この要請に応えるには、わが国の石炭液化技術の現行の水準を点検し、実用化プラントの建設を前提に必要な課題を策定し、解決していくことが必要である。

この目的にそって液化触媒・プロセス分科会を発足させ、液化触媒検討会がとりまとめた現行触媒を前提として、実用化プラントを実現させるうえで必要な基盤的課題を明らかにし、商業化可能性を確実にする開発研究にとりくむ体制を確立したい。

今後の検討組織および目標は、つぎのとおりである。



## V. 資料

### 資料 1 液化触媒の製造法とその性状

#### 天然パイライト

天然鉱物であり元素組成にばらつきはあるが、世界的に埋蔵量は豊富で液化立地サイトの資源を利用できる可能性がある。

#### (1) 天然パイライト（フィンランド産）性状の一例

化学組成 [wt%]

| Fe   | S    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | As   | Cu   | Sb    | Pb    | Mg   | Zn   | Ca   | Ba   | Na   |
|------|------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 43.5 | 45.3 | 0.49             | 0.10                           | 0.03 | 0.05 | <0.01 | <0.01 | 0.03 | 0.08 | 0.05 | 0.08 | 0.01 |

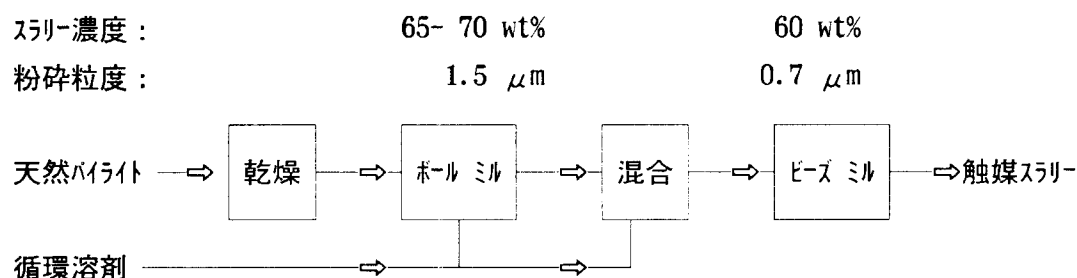
#### (2) 微粉碎技術の開発

パイロットプラント 供給のため湿式 2 段粉碎方式により 250 kg/hr の能力をもつ製造ライン を建設

本法の特徴

- ・ 操作の安定性および触媒の劣化防止
- ・ ボールミル 出の粒度を  $1.5\ \mu\text{m}$ 、ビーズミル 出の触媒平均粒度を  $0.7\ \mu\text{m}$  とすることによって、運転を安定させ粉碎機への磨耗を抑制する

調製フロー



#### (3) 触媒性能の評価

オートクレーブ 試験およびPSU による評価まで終了

PSU 運転結果（平成 7 年度第 1 回瀝青炭液化部会資料）

|         | 液化油収率*             | t   | p   | G/L | 触媒添加量** |
|---------|--------------------|-----|-----|-----|---------|
| 液化標準条件  | 51.7(wt%-daf coal) | 450 | 170 | 700 | 3       |
| 〃 高温条件  | 55.5    〃          | 465 | 170 | 700 | 3       |
| 〃 Max条件 | 59.3    〃          | 465 | 190 | 900 | 4       |

\* タニトハム炭、C<sub>4</sub>- 538 °C

\*\* 平均粒径 0.53-0.56  $\mu\text{m}$

#### (4) 課題

- ・ 共粉碎法（石炭と天然パイライト の同時粉碎）の効果と所要コスト の評価
- ・ 微粉碎機のスケールアップ 技術
- ・ 触媒の基本活性評価および調製法の確立

## 合成硫化鉄

硫化鉄触媒の合成、製造プラントを液化プラントと統合することによって外部から鉄源のみ供給すればコストな生産が可能

### (1) 組成と性状の一例

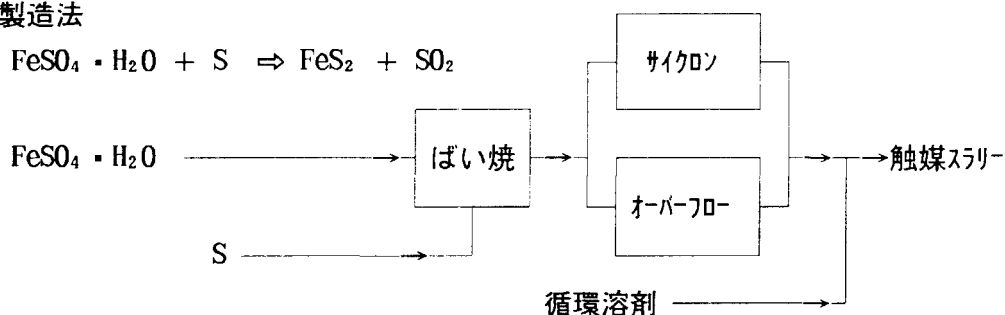
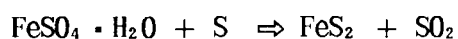
乾式法により製品は、焼成炉オーバーフロー品、サイクロン捕集品が得られ、スラックは両者を混合したものとなる

| 組成 (wt%)                                 | オーバーフロー   | サイクロン     |
|------------------------------------------|-----------|-----------|
| FeS <sub>2</sub>                         | 95-99     | 80-88     |
| Fe <sub>1-x</sub> S                      | 1-2       | 4-7       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>           | 0-1       | 0-3       |
| FeSO <sub>4</sub>                        | 0-2       | 6-11      |
| (FeS <sub>2</sub> + Fe <sub>1-x</sub> S) | 97-100    | 86-94     |
| 収率 (wt%)                                 | 56        | 44        |
| 粒度分布 (μm)                                |           |           |
| D <sub>50</sub>                          | 122-164   | 3-71      |
| D <sub>50-U</sub> *                      | 0.22-0.42 | 0.22-0.77 |

\* 超音波 5分処理

### (2) 製造技術の開発

#### ①製造法



#### ②開発状況

小型焼成炉（製造能力：10kg/h）により研究実施中、本装置で製造した触媒はPSU による評価まで終了し、つぎの結果を得た。

### (3) 触媒性能の評価

PSU 運転結果（平成7年度第1回瀝青炭液化部会資料）

|         | 液化油収率*             | t   | p   | G/L | 触媒添加量 |
|---------|--------------------|-----|-----|-----|-------|
| 液化標準条件  | 54.6(wt%-daf coal) | 450 | 170 | 700 | 3     |
| 〃 高温条件  | 57.5               | 465 | 170 | 700 | 3     |
| 〃 Max条件 | 61.8               | 465 | 190 | 900 | 4     |

\* タニトハルム炭、C<sub>4</sub>- 538 °C

### (4) 課題

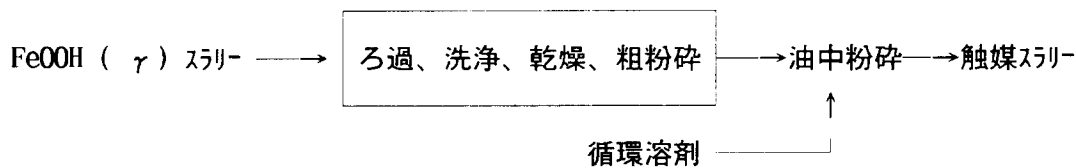
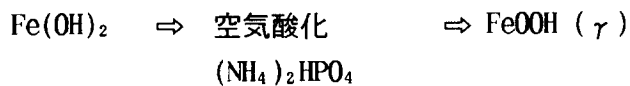
- ・ 焼成炉スケールアップの研究
- ・ 液化プラントとインテグレートした統合プロセスに関する検討

## 合成水酸化鉄（ $\gamma$ 型）

$\gamma$ 型水酸化鉄による触媒性能の向上

### (1) 合成水酸化鉄の調製

#### ①製造法



#### ②性状の一例

|      |    |          |      |            |                        |
|------|----|----------|------|------------|------------------------|
| 化学組成 | Fe | 59.3 wt% | 物理性状 | 一次粒子径      | 200-500 Å              |
|      | S  | 0.7      |      | 二次粒子径      | 0.4- 1.0 $\mu\text{m}$ |
|      | P  | 0.6      |      | スラリー中の触媒濃度 | 30 wt%                 |

### (2) 開発状況

ラボスケールにて触媒性能を検討

### (3) 触媒性能の評価

BSU 装置(0.1t/d) による評価を行い、つぎの結果を得た。

試験条件：ヤルソ 炭、触媒量1.0wt% as Fe on maf-coal、450 °C

液化油収率(C<sub>5</sub> ~420 °C)： 66 wt% on maf-coal

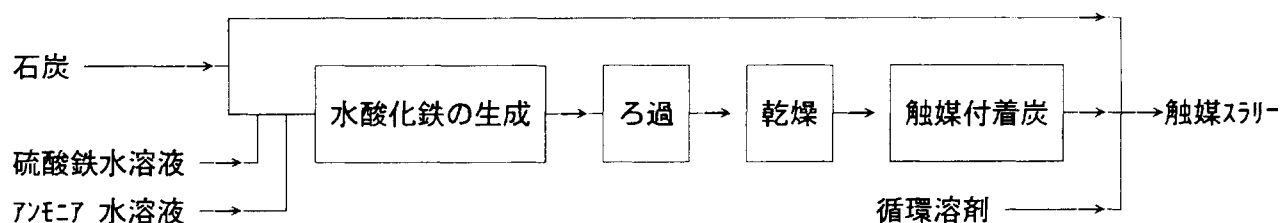
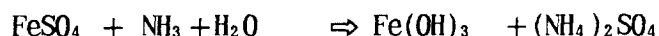
### (4) 課題

- ・微粒子の凝集防止と高分散化
- ・リサイクル 触媒の高活性化

## 触媒付着炭

石炭粒子と硫酸鉄水溶液を混合したものにアンモニアを接触させて水酸化鉄を生成し、石炭表面に付着させる。調製した触媒付着炭を所定の割合で未処理炭と混合することにより、触媒効果をえる。

### (1) 調製法



### (2) 触媒性能の評価

オートクレフ および 0.01t/d連続装置により評価し次の結果を得た

オートクレフ 試験結果 : 1wt%の触媒添加量で、合成硫化鉄 3wt% 添加と同様の効果を得た。

( オイル + 生成水収率 ) = 72g/100g-daf coal

0.01t/d連続装置による試験結果:

タートラム炭、450 °C、170 kgf/cm<sup>2</sup>、1.25hr、触媒添加量(Fe + S) = 1.26wt%

液化油収率(C<sub>5</sub> ~ 450 °C) : 48.8 wt% (daf-coal)

### (3) 開発状況

連続装置を平成8年度に製作し、以後加圧化のために必要な検討を行う。

装置内容 : 付着炭調製装置 10 kg/hr

### (4) 課題

- ・ 触媒付着炭効果の解明
- ・ 部分処理効果の検討

— 16 —

三井造船株式会社

| 調製触媒* 100g中に含まれる成分 |         |      |      |       | 触媒1wt% t 添加に<br>要する触媒スラリー量① | 触媒添加量とFe, S<br>(g/100g-dry coal) |       |       |       |       | RUN No. |
|--------------------|---------|------|------|-------|-----------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 触媒主成分              | 溶 剤     | S    | Fe   | 添加量   |                             | Fe                               | S     | Fe/S  | S/Fe  |       |         |
| 油)                 | 60 g    | 40 g | 含有   | 27.9  |                             | 1.67 g                           | 1     | 0.466 | 0.482 | 0.948 |         |
|                    |         |      |      |       | 3                           |                                  | 1.398 | 1.445 | 2.843 | 1.8   | MR078   |
| 油)                 | 45 g    | 55 g | 含有   | 21.02 | 2.23 g                      | 1                                | 0.468 | 0.511 | 0.979 | 1.9   | MR075   |
|                    |         |      |      |       |                             | 3                                | 1.406 | 1.534 | 2.940 | 1.9   | MR076   |
|                    | 25 g    | 75 g | 別途添加 | 15.05 | 4 g                         | 1                                | 0.602 | 0.692 | 1.294 | 2.0   | MR071   |
|                    |         |      |      |       |                             | 3                                | 1.806 | 1.244 | 3.05  | 1.2   | MR072   |
|                    | 10.17 g | -    | 別途添加 | 5.32  | 13.11 g                     | 0.6                              | 0.381 | 0.219 | 0.6   | 1.0   | MR073   |
|                    |         |      |      |       |                             | 1                                | 0.635 | 0.365 | 1.0   | 1.0   | MR074   |

$$\textcircled{1} \text{ 触媒 } 1 \text{ wt\% 添加} = \frac{\text{調製した触媒スラリー}^* \text{ } \text{〇〇 g}}{\text{Dry-coal } 100 \text{ g}}$$

\*) 石炭付着触媒の場合は触媒付着炭に読み替える。

第 一 表 小型流通式装置液化試験結果

(kg/100kg-daf coal)

| RUN No                  | MR071     | MR072     | MR073       | MR074     | MR075    | MR076    | MR077   | MR078   |
|-------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|----------|---------|---------|
| 使用石炭名                   | タニトハルム炭   | タニトハルム炭   | タニトハルム炭     | タニトハルム炭   | タニトハルム炭  | タニトハルム炭  | タニトハルム炭 | タニトハルム炭 |
| 使用溶剤名                   | PSU0701   | PSU0701   | PSU0701     | PSU0701   | PSU0701  | PSU0701  | PSU0701 | PSU0701 |
| 反応圧力 kg/cm <sup>2</sup> | 170       | 170       | 170         | 170       | 170      | 170      | 170     | 170     |
| 液化反応温度 °C               | 450       | 450       | 450         | 450       | 450      | 450      | 450     | 450     |
| 触媒種                     | NBCL 1wt% | NBCL 3wt% | AWIP 0.6wt% | AWIP 1wt% | SIS 1wt% | SIS 3wt% | NP 1wt% | NP 3wt% |
| 石炭濃度 wt%                | 40        | 40        | 40          | 40        | 40       | 40       | 40      | 40      |
| 水素消費量                   | 3.93      | 4.43      | 4           | 3.92      | 3.84     | 4.11     | 3.51    | 4.04    |
| 生成ガス                    | 19.84     | 18.46     | 20.5        | 19.21     | 21.16    | 19.99    | 20.65   | 20.37   |
| C1                      | 4.09      | 3.84      | 4.65        | 4.15      | 4.6      | 4.18     | 4.65    | 4.46    |
| C2~C4                   | 9.76      | 9.48      | 10.17       | 9.65      | 10.24    | 9.55     | 9.92    | 9.86    |
| COX                     | 5.46      | 4.79      | 5.43        | 5.21      | 5.89     | 5.34     | 5.73    | 5.39    |
| H <sub>2</sub> S        | 0.53      | 0.35      | 0.24        | 0.2       | 0.43     | 0.92     | 0.35    | 0.66    |
| 生成水                     | 11.87     | 13.57     | 11.76       | 11.73     | 11.11    | 12.41    | 11.04   | 11.83   |
| 生成油                     | 43.94     | 48.55     | 43.85       | 48.36     | 43       | 47.63    | 41.52   | 45.01   |
| C5~220 °C               | 10.78     | 13.03     | 13.52       | 12.2      | 13.14    | 12.65    | 12.84   | 8.42    |
| 220~350 °C              | 20.53     | 22.61     | 19.71       | 21.72     | 18.3     | 23.5     | 18.24   | 21.65   |
| 350~450 °C              | 12.63     | 12.91     | 10.62       | 14.44     | 11.56    | 11.48    | 10.44   | 14.94   |
| 釜残                      | 28.28     | 23.85     | 27.9        | 24.62     | 28.57    | 24.08    | 30.3    | 26.83   |
| 450°C~OIL               | 13.13     | 11.75     | 12.15       | 9.85      | 6.42     | 6.69     | 7.43    | 9.57    |
| アスファルテン                 | 7.07      | 6.03      | 8.26        | 7.44      | 12.31    | 9.14     | 10.7    | 7.78    |
| 未反応炭                    | 8.08      | 6.07      | 7.49        | 7.33      | 9.84     | 8.25     | 12.17   | 9.48    |
| 合計                      | 100       | 100       | 100         | 100       | 100      | 100      | 100     | 100     |
| 備考                      |           |           |             |           |          |          |         |         |
| C5~HS OIL               | 57.07     | 60.3      | 56          | 58.21     | 49.42    | 54.32    | 48.95   | 54.58   |
| C1                      | 4.09      | 3.84      | 4.65        | 4.15      | 4.60     | 4.18     | 4.65    | 4.46    |
| C2                      | 3.69      | 3.60      | 3.95        | 3.72      | 4.02     | 3.67     | 3.93    | 3.78    |
| C3                      | 3.96      | 3.90      | 4.19        | 4.01      | 4.14     | 3.85     | 4.02    | 4.06    |
| C4                      | 2.11      | 1.98      | 2.03        | 1.92      | 2.08     | 2.03     | 1.97    | 2.02    |
| CO                      | 1.46      | 1.53      | 1.21        | 1.40      | 1.52     | 1.60     | 1.37    | 1.43    |
| CO <sub>2</sub>         | 4.00      | 3.26      | 4.22        | 3.81      | 4.37     | 3.74     | 4.36    | 3.96    |
| H <sub>2</sub> S        | 0.53      | 0.35      | 0.24        | 0.20      | 0.43     | 0.92     | 0.35    | 0.66    |

## 第 1 回 液化触媒検討会（1 月度）

1. 日時 平成7年1月20日（金）14:00～17:30
2. 場所 NEDO 360会議室（30F）
3. NEDO挨拶（NEDO、上田室長） 14:00～14:10
4. 議題
- (1) 委員長挨拶（持田委員長） 14:10～14:15
  - (2) NSS本部挨拶（NSS、鳥羽開発官付） 14:15～14:20
  - (3) 検討会の進め方（NEDO、牧野主任研究員） 14:20～14:30
  - (4) 液化触媒研究の現状と課題
    - ①委託研究状況
      - ・天然バライト 触媒（NCOL、小林部長） 14:30～14:45
      - ・合成硫化鉄触媒（旭化成、甲斐参与） 14:45～15:00
      - ・合成鉄化合物触媒、高分散触媒（NBCL、藤本副本部長） 15:00～15:15
      - ・合成鉄化合物触媒（三井造船、津久井課長） 15:15～15:30
    - 休憩——— 15:30～15:40
    - ②開発の進め方
      - ・委員各位よりの提案（委員） 15:40～16:15
      - ・委託先よりの提案（NEDO） 16:15～16:25
      - ・開発におけるコストパフォーマンス面からの考察（NEDO） 16:25～16:35
  - (5) 自由討議 16:35～17:25
  - (6) 委員長まとめ 17:25～17:35

## NEDO、ニューサンプライプロジェクトにおける 石炭液化触媒技術開発調査検討委員会

- ① 今日迄の石炭液化触媒の科学と技術の達成度
- ② NEDOにおける触媒研究の成果と課題
- ③ PPにおける触媒研究計画、支援研究計画
- ④ 石炭液化商業化における触媒の役割と現行触媒の評価
5. PPおよび支援触媒研究計画のメニュー補完
- ⑥ 新液化触媒開発の成果と動向
7. 石炭液化商業化に向けた触媒開発の推進
8. 液化触媒研究のあり方と推進

## 「液化触媒検討会」の設置について

### I. 趣旨

石炭液化触媒の開発は、150 t/d P.P. 用触媒の検討のほか液化プロセスの改善をめざした研究開発によりつぎの3段階で進めております。

- ①150 t/d P.P. で使用する液化触媒に関する検討：FY1996使用開始
- ②液化プロセスの改善をめざした研究開発：～FY2000をめどに技術パッケージとして備える
- ③次世代型触媒に関する研究：2000年以降のプロセス開発の展望をひらく触媒の長期開発課題

①については、優先的な課題として検討をすすめ、所期の目標を達成できる見通しを得るところとなりました。従って今後は、②として進めている液化触媒の性能向上に重点的にとりくみ、プロセスのパフォーマンスを高める手段を明らかにして2000年パッケージに備えたいと考えております。

そこで液化触媒研究の専門家による検討の場を設け、この場で現在NEDOが研究開発している該当テーマを横断的にとりあげていただき、開発をいっそう効率的にすすめ高度な成果を期すことと致しました。

### II. 実施方法

#### (1) 目的

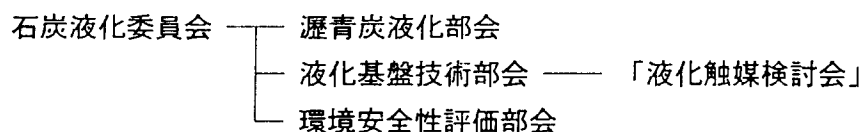
現在進めている研究開発を促進して液化触媒の性能を飛躍的に向上させ、この成果を2000年パッケージとして整備する。従って、開発の目標年度は2000年近傍とし、開発の成果はP S U規模までの連続装置で評価する。

#### (2) 当面の検討テーマ

- ・ P P 用触媒の性能を、最大限発揮させるための方策をさぐる
  - ・ 現在取り上げている新触媒開発を効率的にすすめるための検討を行うこと
  - ・ 新規なアイデアの発掘、スクリーニング、実証を行うこと（近々のテーマとしての扱い）。
- これらを通して、1次液化触媒開発の現況を総括し、以後の開発方針を確立する。

#### (3) 検討会の構成

液化基盤技術部会の下部組織として運営します。



#### (4) 検討会実施期間

平成7年1月～平成8年3月

年4回程度、今年度は1月／3月の計2回を予定

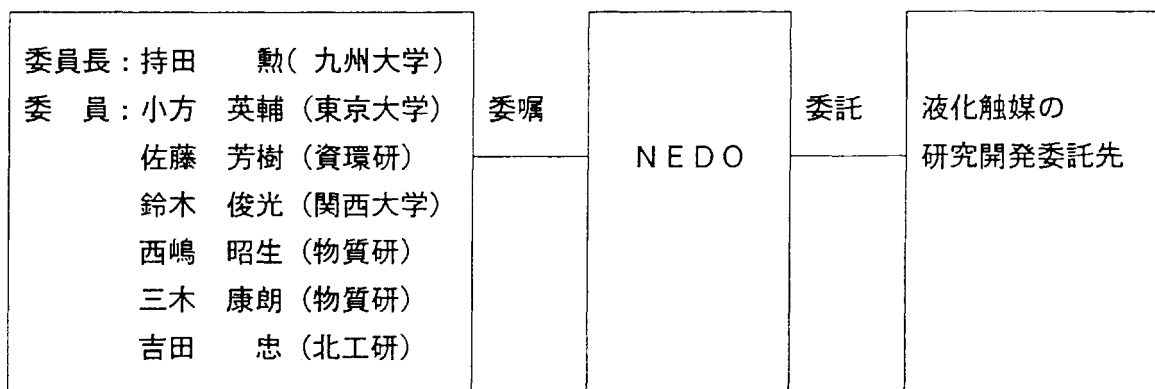
(5) テーマ 毎の開発スケジュール

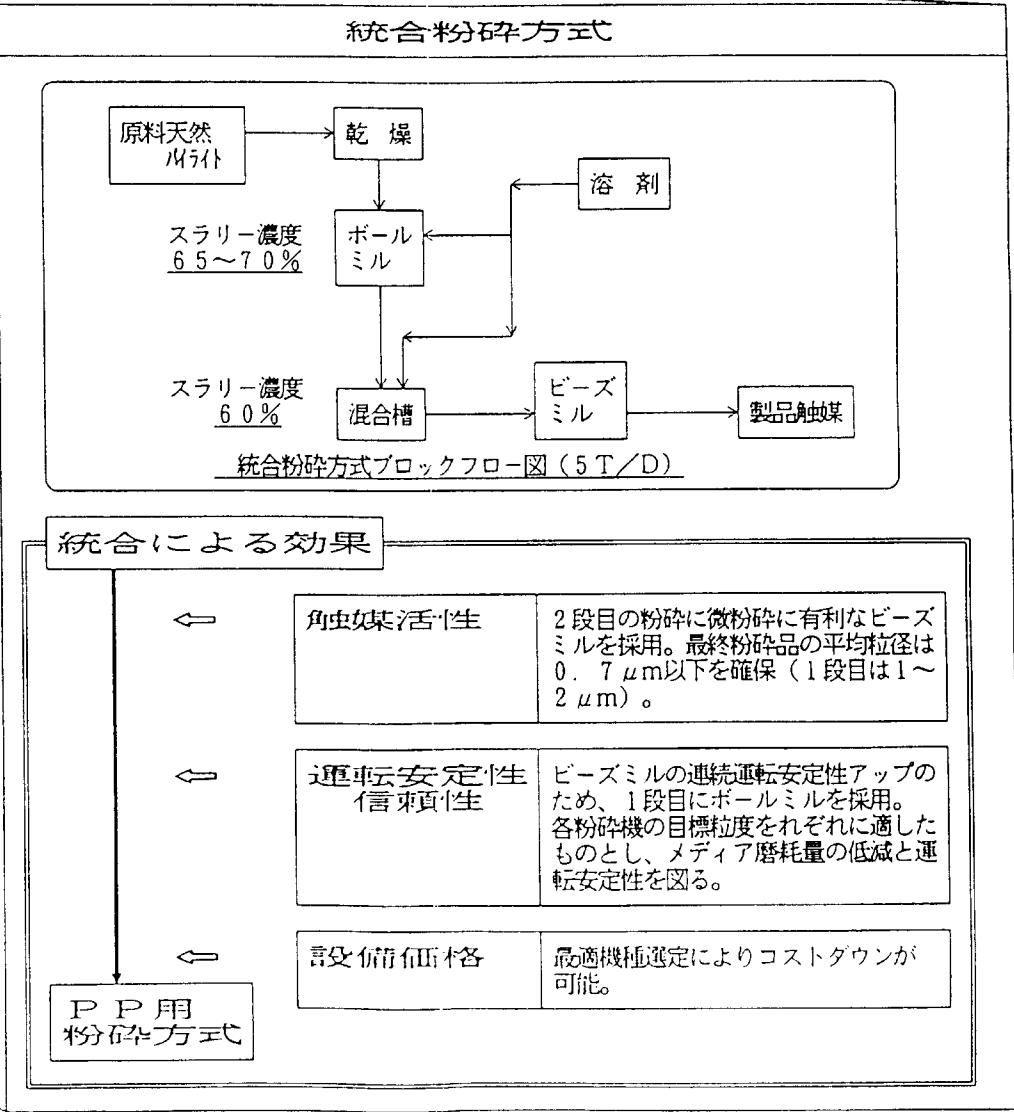
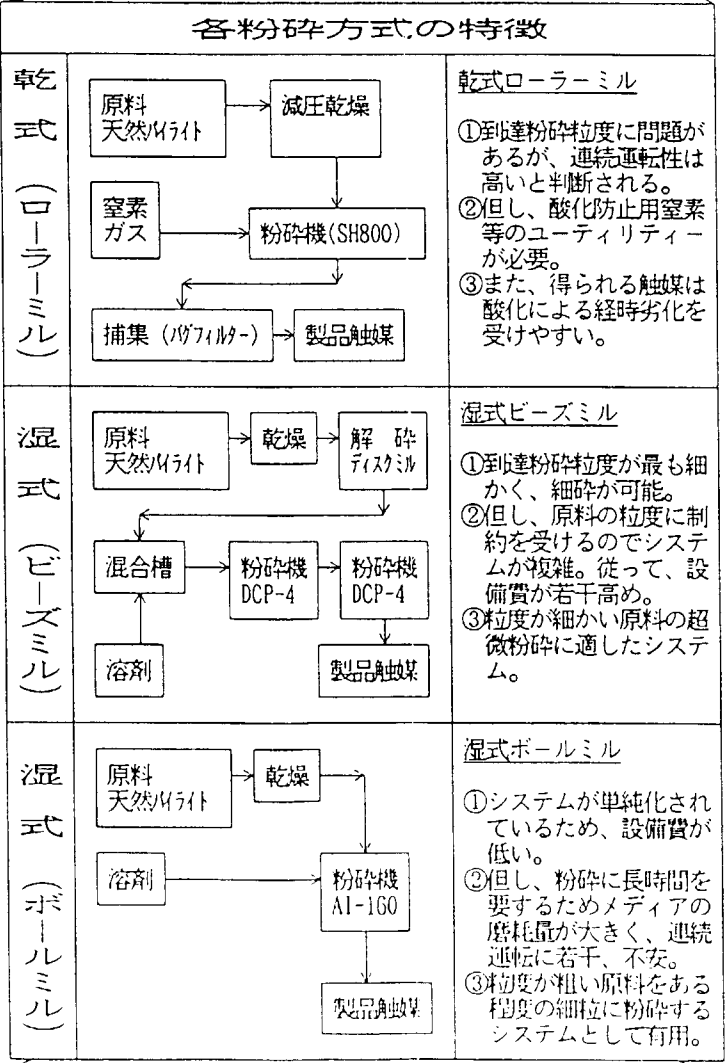
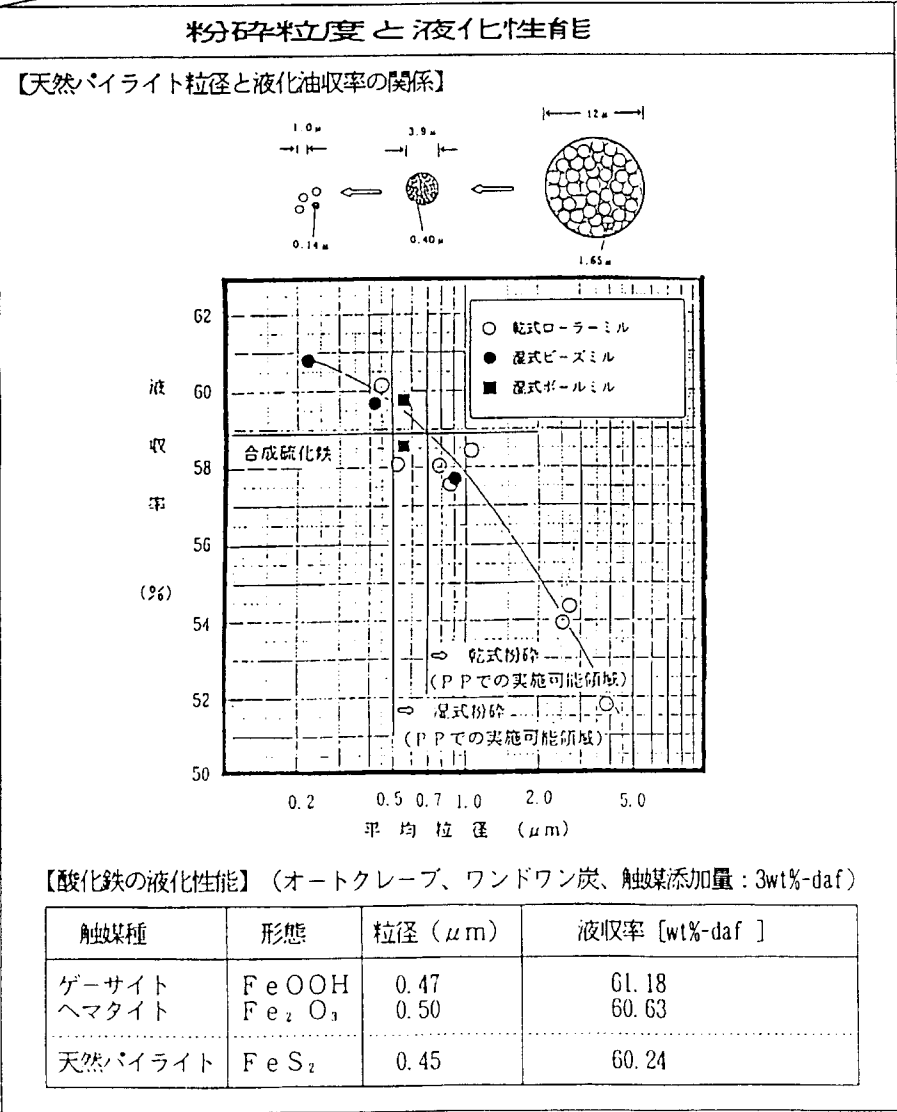
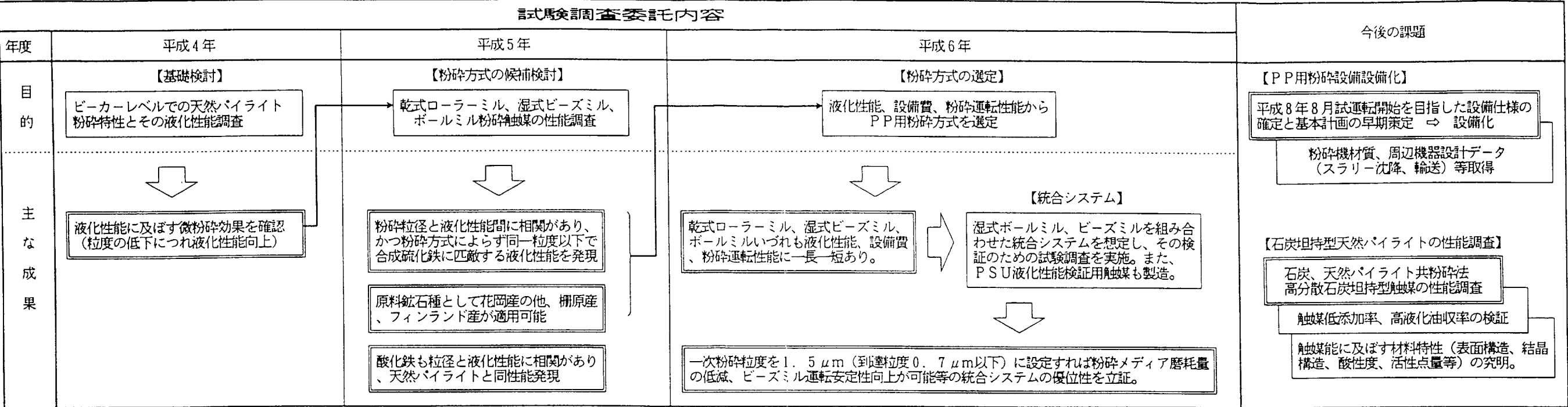
▼: 期限

| テーマ名                            | 9 4    | 9 5 | 9 6 | 9 7 | 9 8 | 9 9 | 2000 | 2001 |
|---------------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| ① P P 用触媒の開発                    | ▼ 運転研究 |     |     |     |     |     |      |      |
| ② 「液化触媒検討会」<br>・既存触媒の改良及び新触媒の開発 |        |     |     |     |     |     |      | ▼    |
| ③ 次世代型触媒の開発                     |        |     |     |     |     |     |      | ⇒    |

(6) 「液化触媒検討会」の実施体制

検討会はつぎの構成により運営致します。





「液化触媒検討会」資料

小型装置による  
乾式合成硫化鉄触媒の研究

平成7年1月20日

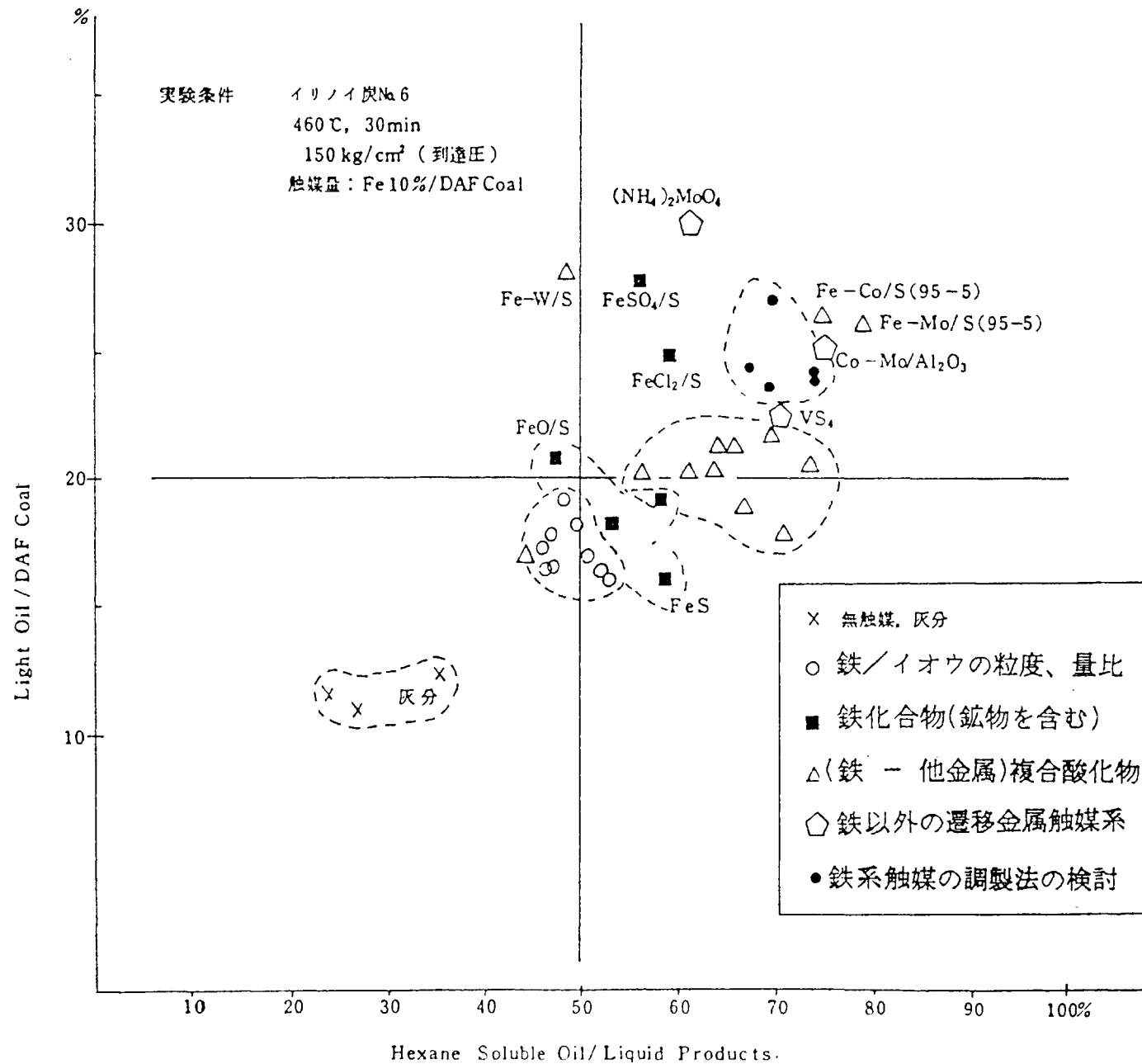
新日本製鐵株式會社  
旭化成工業株式會社  
三井石炭液化株式會社

平成7年1月20日  
「液化触媒検討会」用資料

新日本製鐵(株)  
旭化成工業(株)  
三井石炭液化(株)

| 内容                      | O H P |
|-------------------------|-------|
| 1. 合成硫化鉄触媒の研究経緯         | 1 枚   |
| 2. 乾式合成硫化鉄の開発意義(湿式との違い) | 1 枚   |
| 3. 小型装置による製造法の開発        |       |
| ・プロセスフロー                | 1 枚   |
| ・スケジュールと体制              | 1 枚   |
| 4. 小型装置による研究成果          |       |
| ①平成7年10月運転結果            | 1 枚   |
| ・生産能力                   |       |
| ・運転性                    |       |
| ②触媒品質                   |       |
| ・組成及び粒径分布               | 2 枚   |
| ・S E M写真                | 3 枚   |
| 5. オートクレーブによる液化性能試験     | 2 枚   |
| 6. 今後の技術課題              | 1 枚   |

# 石炭液化用触媒 1 次スクリーニング ( 1 9 8 0 年、旭化成 )



## 湿式及び乾式合成硫化鉄

|                | 湿式法                                                                                                                                                                                                                          | 乾式法                                                                                                                                                                             |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ・ 開発背景         | 直接液化法用<br>リサイクル使用                                                                                                                                                                                                            | 直接液化法 → N E D O L 法<br>デ ィ ス ホ ー サ ー ル      デ ィ ス ホ ー サ ー ル<br>  <br>量産、安価化                                                                                                     |
| ・ 製法           | $(1\text{段}) \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$<br>$(2\text{段}) \text{FeS} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$<br>(コロイト)<br>↓<br>ろ過<br>乾燥<br>粉碎 | $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$<br>$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{SO}_2$<br>(微粉)<br>↓<br>炉拔出し<br>サイクロン捕集 |
| ・ 成分           | $\text{FeS}_2$ : 85%<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 5%<br>他<br>$\text{S}$ : 10%                                                                                                                                               | $\text{FeS}_2$ : 90%以上(当初目標)<br>$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ : バランス<br>$\text{FeSO}_4$ :<br>$\text{S}$ : ゼロ                                                                        |
| ・ 開発製造<br>実績   | 旭化成関係会社で生産<br><br>H3年よりPSUへ供給<br>2.4t/日PDUへ供給                                                                                                                                                                                | 2.4t/日PDU用に借用装置で<br>バッチ試作(1984)<br>0.24t/日小型装置で研究中                                                                                                                              |
| ・ 製造法上の<br>問題点 | ①2段反応時間が長い<br>②安い硫化剤が必要<br>③将来廃水処理負荷大                                                                                                                                                                                        | ①焼成炉構造及び反応条件確立<br>②微粉体ハントリング技術                                                                                                                                                  |



## 研究スケジュール

|                | H 3 | H 4       | H 5            | H 6 | H 7 |
|----------------|-----|-----------|----------------|-----|-----|
| 小型装置の<br>設計・建設 |     |           | 焼成工程設計・機器購入 建設 |     |     |
| 運 転 研 究        |     | 排ガス処理工程改造 |                |     |     |
| 触 媒 提 供        |     |           | エンジニアリングデータ取得  | 10月 | —   |

## 研究体制（分担）

新日本製鐵株式会社

旭化成工業株式会社

三井石炭液化株式会社

＜設計・建設段階＞  
排ガス処理工程の建設

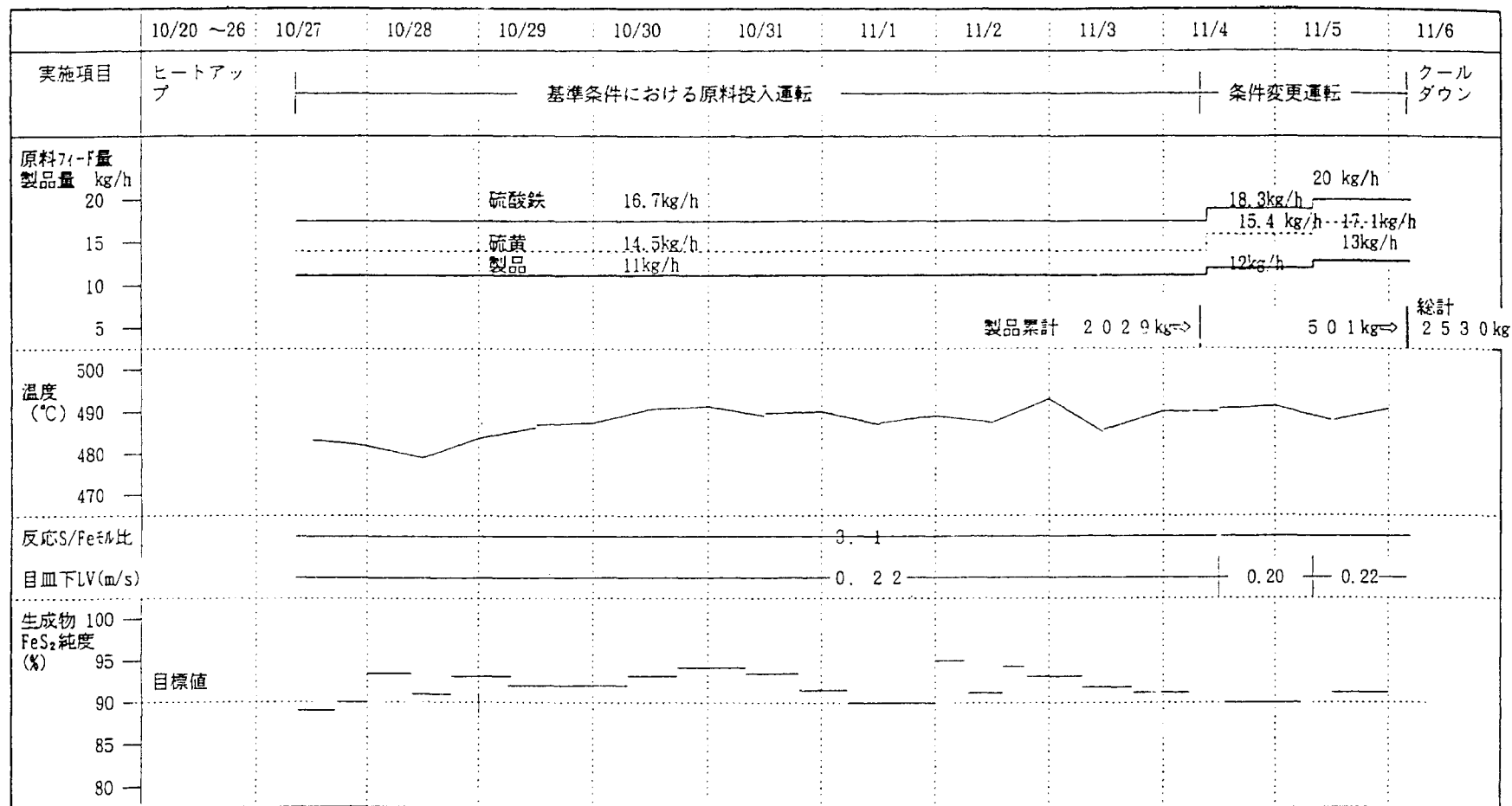
焼成工程の設計・建設

排ガス処理工程の設計

＜運転研究段階＞

全工程の運転実行,  
運転研究データ取得  
焼成工程の運転指導／実行,  
焼成工程データ取得  
原料・資材の調達／管理,  
運転研究データ解析

運転研究の経緯



運転結果 ・生産量 : 11 kg / H (設計 10 kg / H)

・運転性 : 原料投入運転 8日間 (連続)

稼働率 95.5%・・・原料フィード中断は原料配管での詰まりなど  
(10 mm径)

・解放点検 : 焼成炉等異常なし、最終排ガス移送配管 (SUS) に腐蝕あり

1995年10月度運転生成物(製品)の品質

|                                         | オーバーフロー   | サイクロン     | PSU Run0602用製品<br>(電気集塵機品は除く) |
|-----------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 取得量(kg)                                 | 1,117     | 869       | 1,986                         |
| 組成(wt%)*1                               |           |           |                               |
| FeS <sub>2</sub>                        | 95～99     | 80～88     | 92                            |
| Fe <sub>1-x</sub> S                     | 1～2       | 4～7       | 3                             |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>          | 0～1       | 0～3       | 1                             |
| FeSO <sub>4</sub>                       | 0～2       | 6～11      | 4                             |
| (FeS <sub>2</sub> +Fe <sub>1-x</sub> S) | 97～100    | 86～94     | 95                            |
| 粒径分布 *2                                 |           |           |                               |
| D <sub>50</sub> (μm)                    | 122～164   | 33～71     | 111                           |
| D' <sub>50</sub> (μm)                   | 0.22～0.42 | 0.22～0.77 | 0.42                          |

\*1 X線回折法工程分析値

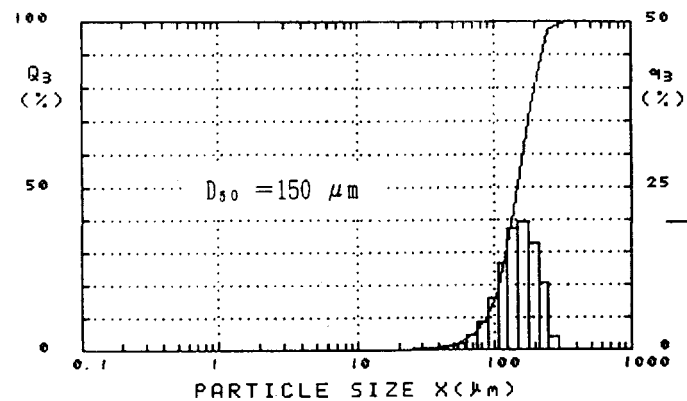
\*2 レザー回折散乱法

D'<sub>50</sub>は超音波による5分間処理後の粒度

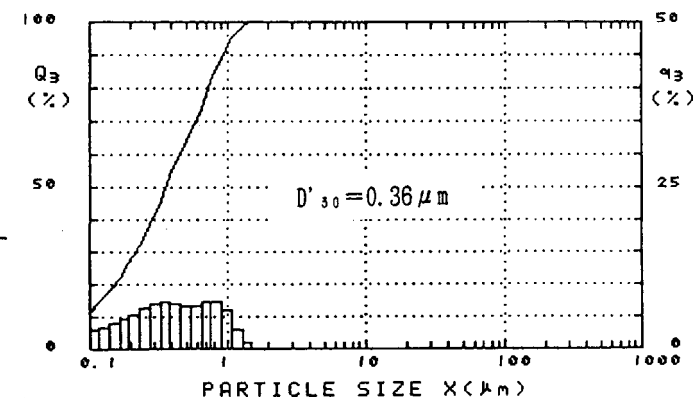
# 乾式合成硫化鉄触媒の解砕性

1994年 11月 2日 13 時30分

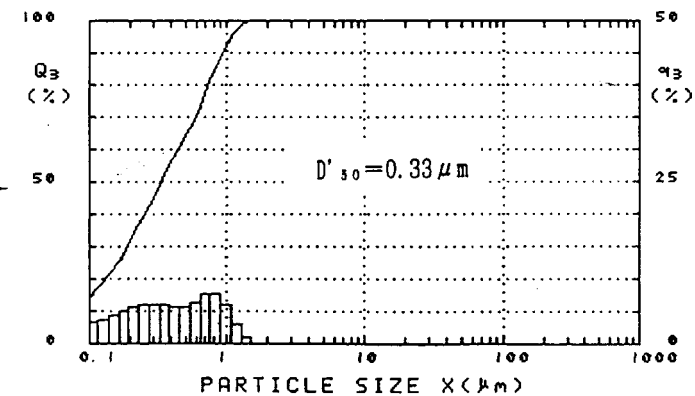
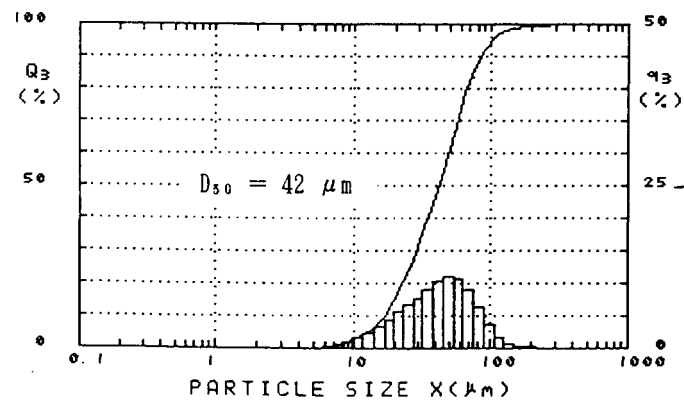
オーバーフロー



超音波による5分間処理



サイクロン



# 合成硫化鉄触媒分析値

|                                | 乾式合成硫化鉄<br>平成 6 年 4 月 6 日運転<br>(Run9303-06)<br>採取口と比率 |                |             | 湿式合成硫化鉄<br>平成 5 年 10 月製造品<br>PSU Run0502 使用<br>触媒 | 分析方法           |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|-------------|---------------------------------------------------|----------------|
|                                | オーバーフロー<br>(60%)                                      | サイクロン<br>(40%) | 計<br>(100%) |                                                   |                |
| 成分(wt%) $\text{FeS}_2$         | 97                                                    | 83             | 93          | 85                                                | X線回折法          |
| $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$      | 1                                                     | 8              | 3           | -                                                 |                |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$        | 0                                                     | 0              | 0           | -                                                 |                |
| $\text{FeSO}_4$                | 2                                                     | 9              | 4           | -                                                 |                |
| S                              | 0                                                     | 0              | 0           | 10                                                |                |
| $\text{H}_2\text{O}$           | -                                                     | -              | -           | 1                                                 |                |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 他     | -                                                     | -              | -           | 4                                                 |                |
| 粒度分布( $\mu\text{m}$ ) $D_{50}$ | 164                                                   | 46             | 124         | 8.1                                               | レーザー回折法<br>(注) |
| $D'_{50}$                      | 0.17                                                  | 0.33           | (0.5)       | 4.1                                               |                |
| 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | -                                                     | -              | 12          | 4                                                 | BET法           |
| 細孔容量 ( $\text{ml/g}$ )         | -                                                     | -              | 0.171       | 0.027                                             |                |
| 平均細孔径 ( $\text{\AA}$ )         | -                                                     | -              | 285         | 135                                               |                |
| オートクレーブ<br>液化活性テストサンプルNo.      | ③                                                     | ④              | ②           | ①                                                 |                |

(注)  $D'_{50}$  : 5 分間の超長波処理後の平均粒径

# 「運転-3」の乾式合成硫化鉄触媒のオートクレーブによる液化活性

## —— 湿式合成硫化鉄触媒との比較 ——

### 1. 実験条件及び方法

- 石炭                      インドネシア炭 60 g (DAF Basis), 100mesh under
- 媒体油                    P S U水添油 90 g
- 使用オートクレーブ      1,000 ml 電磁攪拌型オートクレーブ (1,000 rpm)
- 仕込水素圧力            90 kg/cm<sup>2</sup>G 常温
- 反応温度                450 °C
- 反応時間                60 分
- 反応圧力                 $\approx$  160 kg/cm<sup>2</sup>G
- 触媒                      3 % (DAF Basis)  
4 種 (詳細は 表-1 参照)
- 試験場所                旭化成工業 研究開発本部 化学・プロセス研究所 (倉敷市)

「運転ー3」の乾式合成硫化鉄触媒のオートクレーブによる液化活性

— 湿式合成硫化鉄触媒との比較 —

| サンプル        |                        | ①<br>PSU 0502使用<br>湿式合成硫化鉄 | ②<br>Run9303-06<br>オートクレーブ(60%)<br>+<br>サイクロン(40%) | ③<br>Run9303-06<br>オートクレーブ | ④<br>Run9303-06<br>サイクロン |
|-------------|------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| サンプル<br>主仕様 | FeS <sub>2</sub> (wt%) | 8.5                        | 9.3                                                | 9.7                        | 8.3                      |
|             | D <sub>50</sub> (μ)    | 8.1                        | 12.4                                               | 16.4                       | 4.4                      |
|             | D' <sub>50</sub> (μ)   | 4.6                        | ( 0.5 )                                            | 0.17                       | 0.33                     |
|             | H <sub>2</sub> 消費      | 4.5                        | 4.8                                                | 4.9                        | 4.6                      |
|             | H <sub>2</sub> C ガス収率  | 11.0                       | 11.5                                               | 12.4                       | 11.7                     |
| DAF         | 無機ガス収率                 | 5.5                        | 5.9                                                | 6.1                        | 5.2                      |
| ベ           | オイル収率                  | (63.5)                     | (67.5)                                             | (67.1)                     | (66.2)                   |
| ス           | H <sub>2</sub> O 収率 *  | ( 7.2 )                    | ( 6.1 )                                            | ( 6.3 )                    | ( 6.9 )                  |
| (wt%)       | 7ス7アルテン 収率             | 11.6                       | 11.0                                               | 9.8                        | 11.5                     |
|             | 7ス7アルテン                |                            |                                                    |                            |                          |
|             | 未反応炭収率                 | 5.7                        | 2.8                                                | 3.2                        | 3.1                      |
| 参考          | オイル比重<br>(25°C)        | 1.0140                     | 1.0078                                             | 1.0027                     | 1.0110                   |

(注) オイル収率 = (石炭 + H<sub>2</sub>消費) - (ガス収率 + H<sub>2</sub>O収率 + Asph + Preasph + 未反応炭)

\* 水素収率はカーボニッシュー法

# 乾式合成硫化鉄触媒

## 大規模生産プロセスイメージ

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 製造フロー   | <pre> graph LR     A[スクラップ鉄<br/>又は鉄鉱石<br/>又は液化残渣] --&gt; B[晶析乾燥]     B -- 硫酸鉄 --&gt; C[焼成炉]     C --&gt; D[捕集]     D --&gt; E[触媒]     F[石炭液化<br/>副生] -- H2S --&gt; G[クラウス<br/>反応]     G -- SO2 --&gt; C     G -- 硫酸 --&gt; H[酸化]     G -- 硫黄 --&gt; H     H -- 硫酸 --&gt; B     </pre> |
| プロセスの特徴 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 焼成炉はシフールで生産性が大。</li> <li>2. 主原料は鉄のみ。(硫黄は石炭液化副生分利用)</li> <li>3. 副生品が少ない。(外部よりの持ち込みSがなく処理負荷小)</li> <li>4. 既存技術を使ってクローズドプロセス化出来る。</li> </ol>                                                                                                   |
| 今後の技術課題 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 焼成炉のスケールアップと長期安定運転。<br/>(硫酸製造用硫化鉄の焼成炉などの知見を導入)</li> <li>2. 石炭液化プラント、水素製造プラントとインテグレートされた経済的プロセス<br/>操業条件の検討</li> </ol>                                                                                                                       |

## 液化触媒開発の現状と課題

平成7年 1月20日

日本褐炭液化（株）高砂研究所

## 石炭液化触媒の具備条件

触媒の資源 → 10万トン/年

|        |          |
|--------|----------|
| 液化プラント | 3万トン石炭/年 |
| 触媒使用量  | 1%/石炭    |
| 稼働日数   | 300日/年   |

触媒の価格 → 数十円/Kg程度

|         |             |
|---------|-------------|
| 液化油収率   | 60%/石炭      |
| 液化油価格   | 30\$/バレル    |
| 触媒使用量   | 1%/石炭       |
| 触媒価格    |             |
| 100円/Kg | = 液化油価格の約7% |
| 30円/Kg  | = 液化油価格の約2% |

触媒の回収 → 使い捨て可能  
(無公害性)

|        |      |
|--------|------|
| 褐炭中の灰分 | 2~4% |
|--------|------|

触媒活性以外の性能

→ 反応系内で沈降・析出・付着しないこと

# 液化触媒の開発状況

## 1. 天然鉱石の微粉碎と活性評価

- 粉碎限界： 0.5 ~ 1.0  $\mu\text{m}$
- 粉碎方法： 乾式粉碎（ジェットミル＋分級機）
- 天然鉱石： バイライト，リモナイト（ $\alpha$ 水酸化鉄），マグネタイト，ヘマタイト（酸化鉄），ウルフラマイト（ $\text{FeWO}_4$ ）

## 2. 天然バイライトの粉碎方法と性能評価

- バイライト鉱石（豪州タスマニア産）
- 粉碎方法      乾式粉碎 → 表面酸化による液化活性の低下  
                    油中粉碎 → 液化溶剤への高分散化による活性の向上

## 3. 合成鉄触媒の調製と性能評価

- 触媒調製法 → 硫酸鉄水溶液からのアンモニア中和沈殿法
- 触媒の形態 →  $\gamma$ 水酸化鉄， $\alpha$ 水酸化鉄，酸化鉄
- 触媒の一次粒子径（TEM，X線回折）： 200 ~ 500 Å  
                    二次粒子径（粒度分布測定装置）： 0.4 ~ 1.0  $\mu\text{m}$

## 4. 触媒の性能評価方法

- 0.1 L-AC
  - \* モデルテスト反応（1-MNの水素化反応）
    - ・ 1-MN転化率、水素化活性、脱メチル化活性
    - ・ テストピースへの触媒の付着率
  - \* 石炭液化反応
    - ・ 石炭転化率（THFI転化率），HS収率（ガス、水を含む）
- 5 L-AC
  - \* 液化油収率，収率構成（水、ガス成分、ナフサ、溶剤留分、CLB）
- 0.1 t/d BSU
  - \* 液化油収率，収率構成（水、ガス成分、ナフサ、溶剤留分、CLB）
  - \* 反応器内スケール・沈降物の蓄積状況

表 1 バイライトの粉碎方法

|            | 乾式粉碎                                                                                               | 油中粉碎                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 方式         | ジェットミル                                                                                             | 媒体攪拌型粉碎機                                                      |
| 機種         | 日清エンジニアリング製<br>ジェットミル CJ-25 型<br>分級機 TC-15 型                                                       | 三菱重工製<br>ウルトラファインミル<br>15Lバッチ型                                |
| 条件         | バイライト 2.0kg/h<br>CJ-25 Air 1.7Nm <sup>3</sup> /h<br>TC-15 Air+N <sub>2</sub> 5.0Nm <sup>3</sup> /h | 粉碎媒液 PP Run-7溶剤<br>粉碎ボール 10mmφ鋼球<br>スラリー濃度 60%<br>バイライト 4.5kg |
| 粉碎品<br>粒子径 | 平均 0.56 μm                                                                                         | 平均 0.69 μm                                                    |

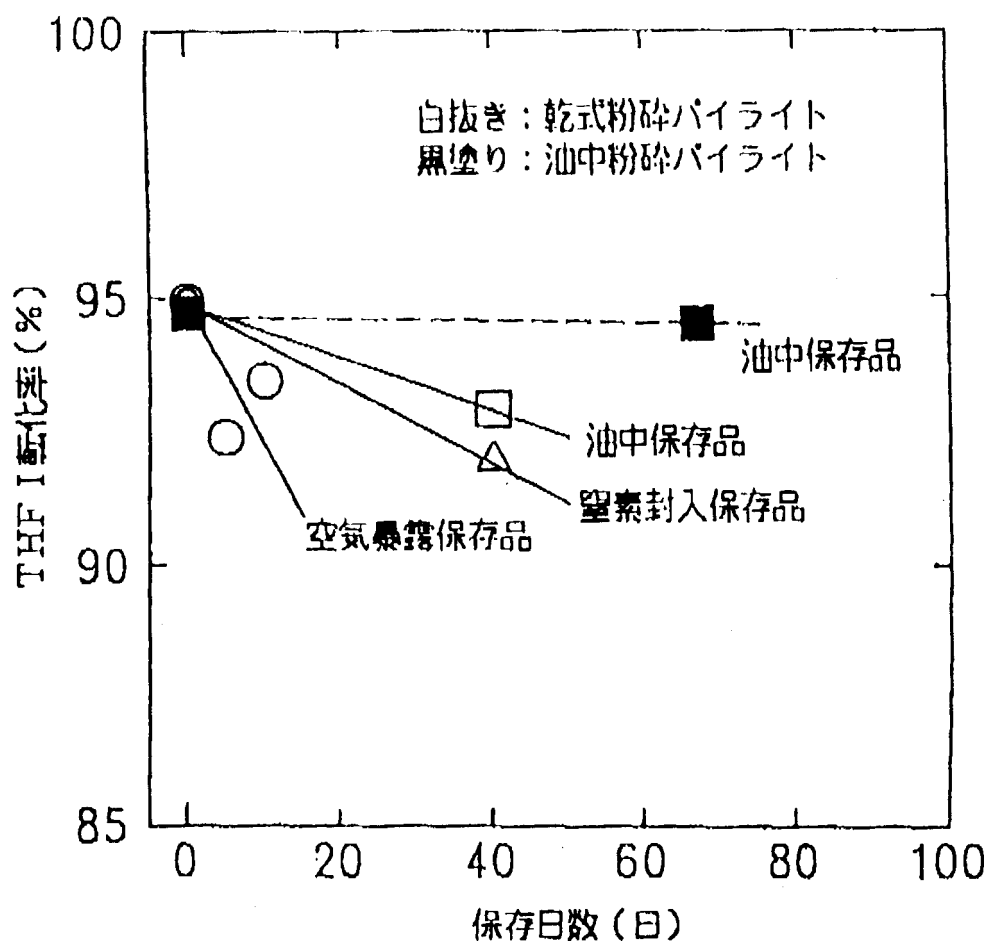


図 1 バイライト保存方法の活性への影響

0.1L-AC(上下攪拌式), 450°C, 30min, H<sub>2</sub>初圧: 10MPa  
 褐炭: ヤルーン炭, 溶剤仕込: Solv./mafc=2.5  
 触媒(パイライト): 3wt% as Fe on mafc,

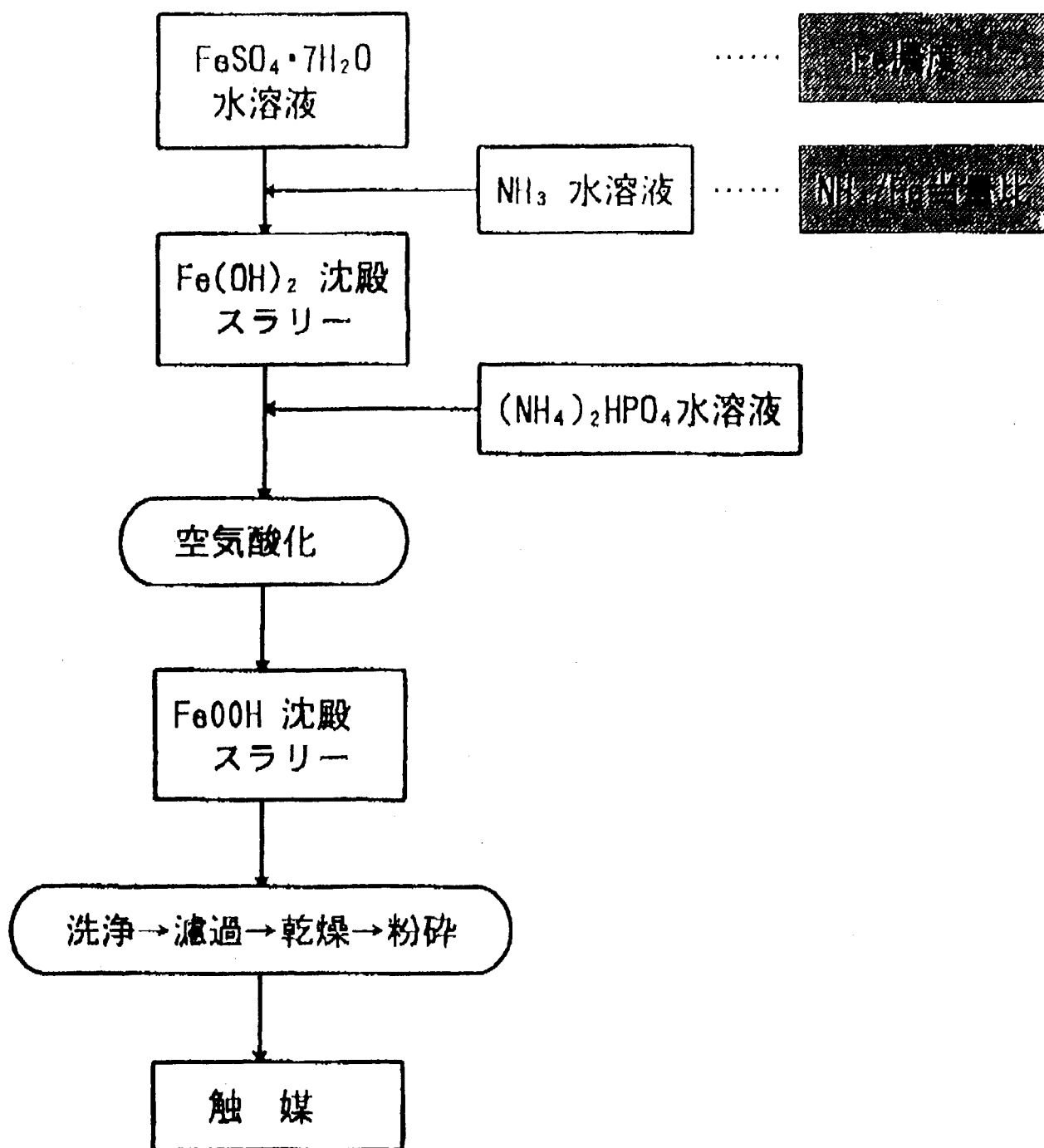


図 2 合成水酸化鉄触媒の調製方法

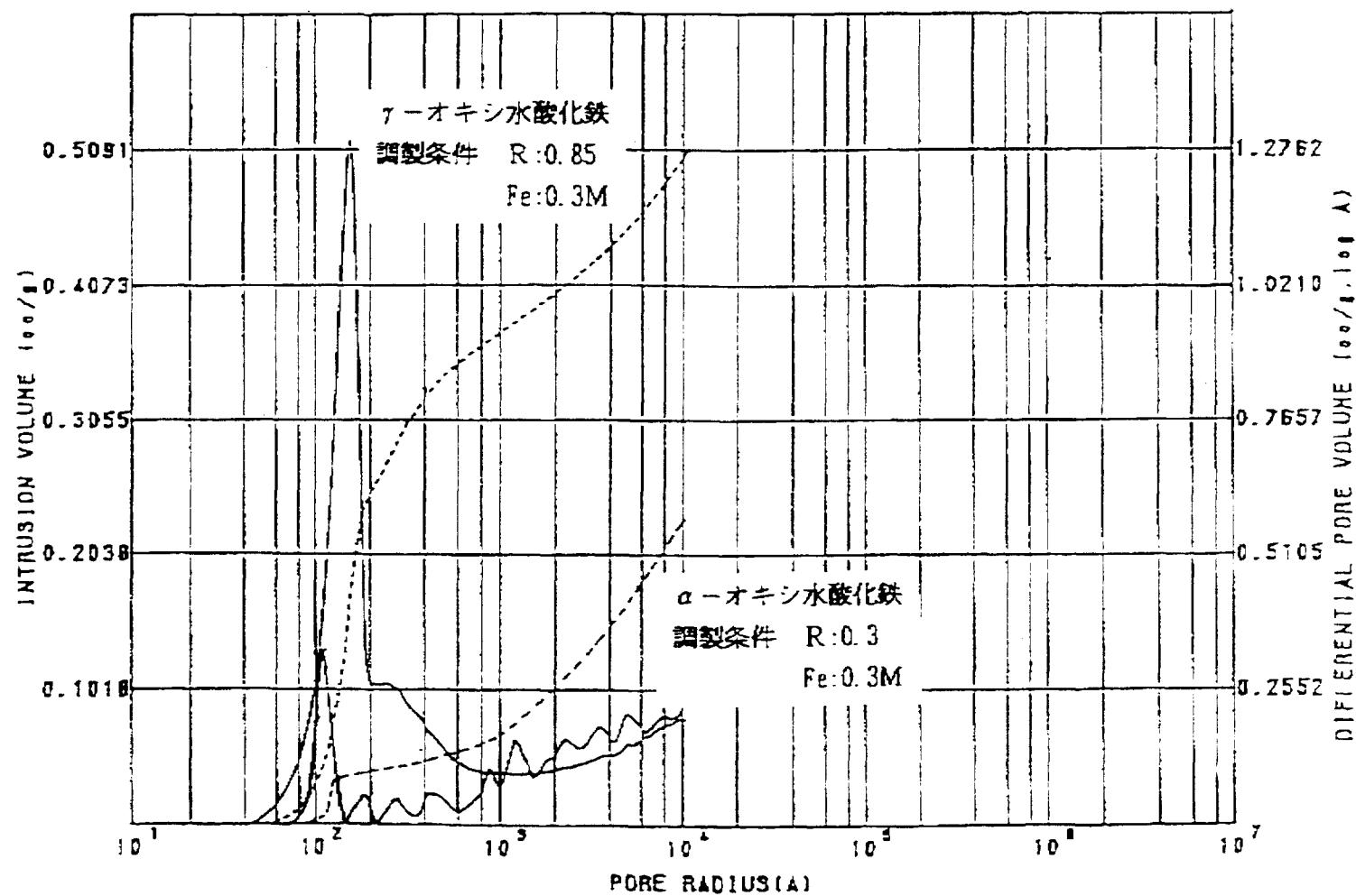


図 3

合成 オキシ水酸化鉄の細孔分布

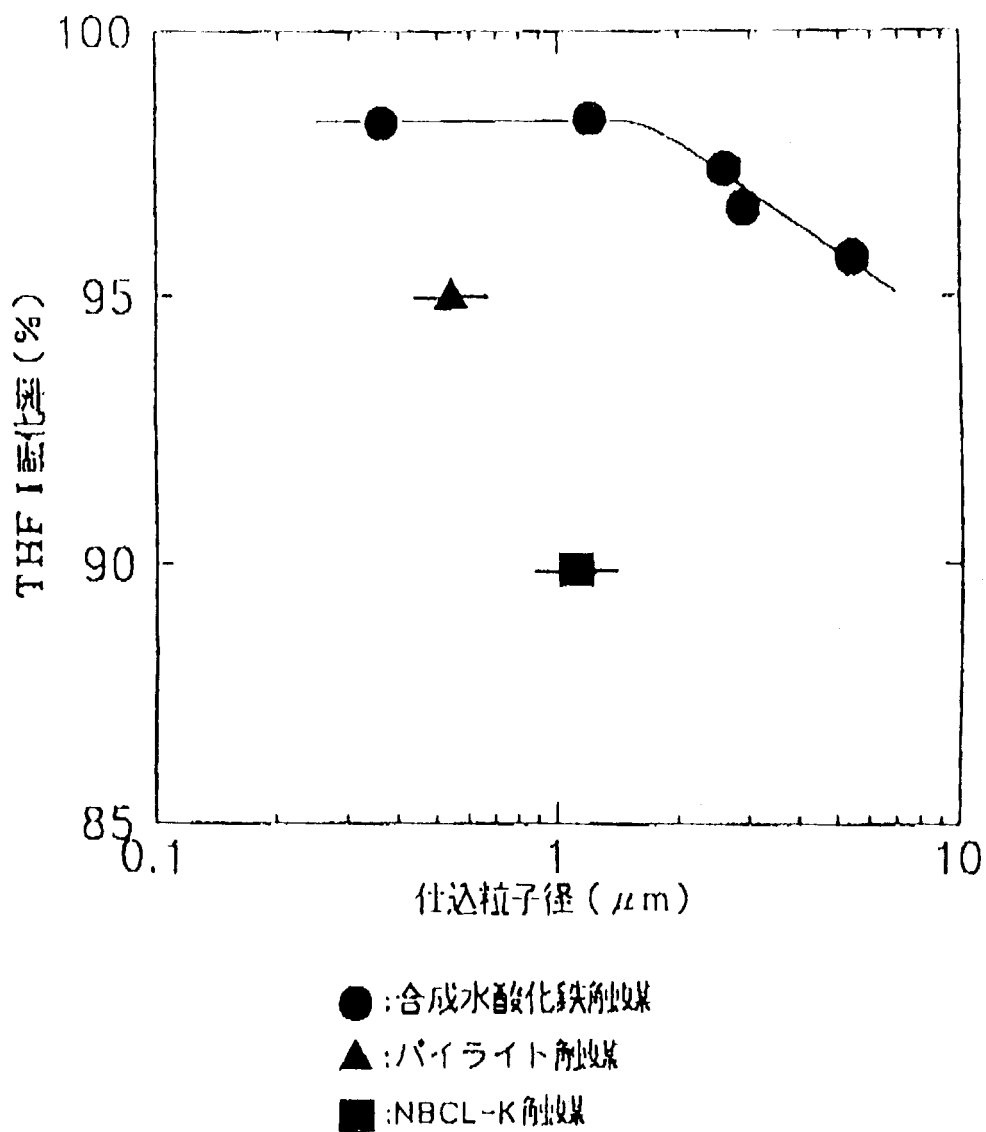


図 4 触媒粒子径と液化反応活性

0.1L-AC(上下攪拌式), 450°C, 30min, H<sub>2</sub>初圧: 10MPa  
 褐炭: ヤルーン炭, 溶剤仕込: Solv./mafc=2.5  
 触媒仕込: 3wt% as Fe on mafc, 硫黄添加: S/Fe=1.2  
 (パイライトの場合は無添加)

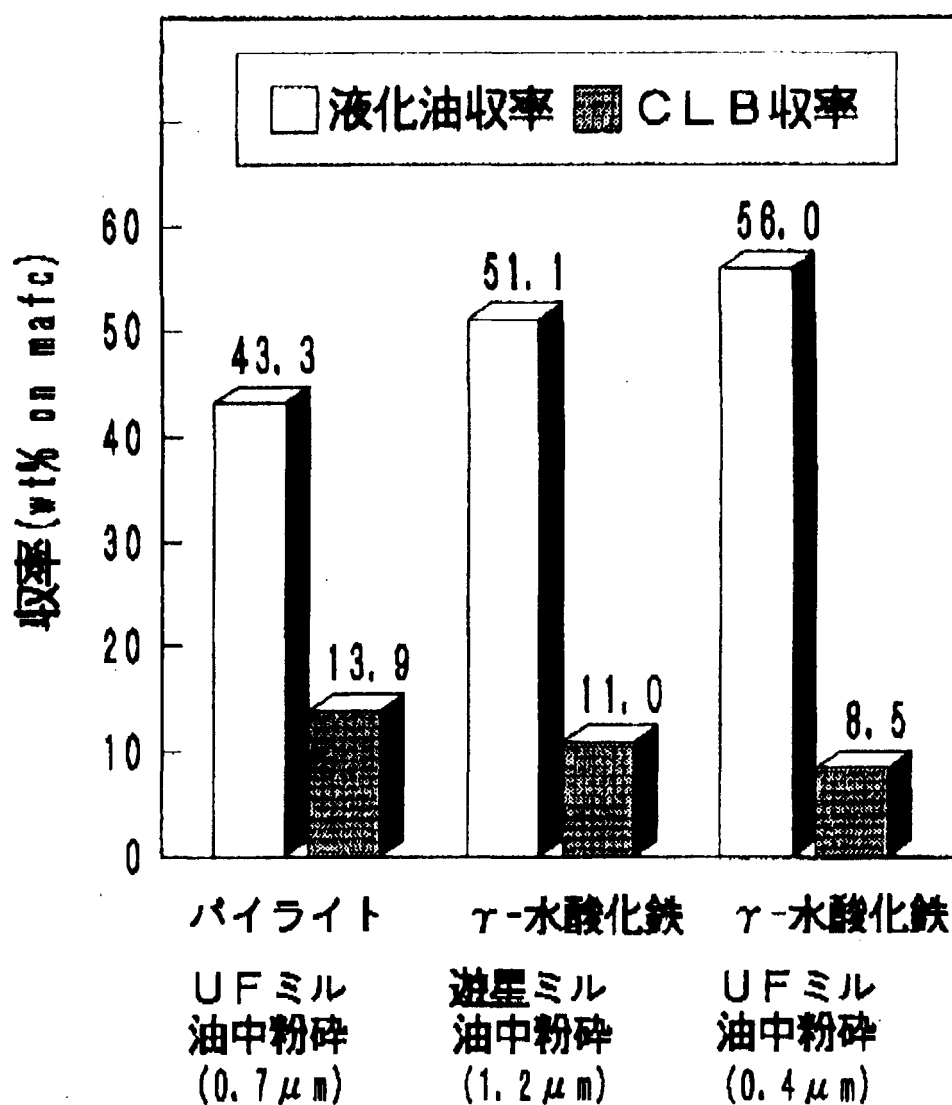


図 6 油中粉碎γ-水酸化鉄触媒の液化反応活性  
(触媒添加量 3wt% as Fe)

5L-AC, 450°C, 60min, H<sub>2</sub>初圧7.35MPa

触媒:3wt% as Fe on mafo, 褐炭:サルーン炭

mafo/org.CLB/Solv.=1/1/1.5, S/Fe=1.2

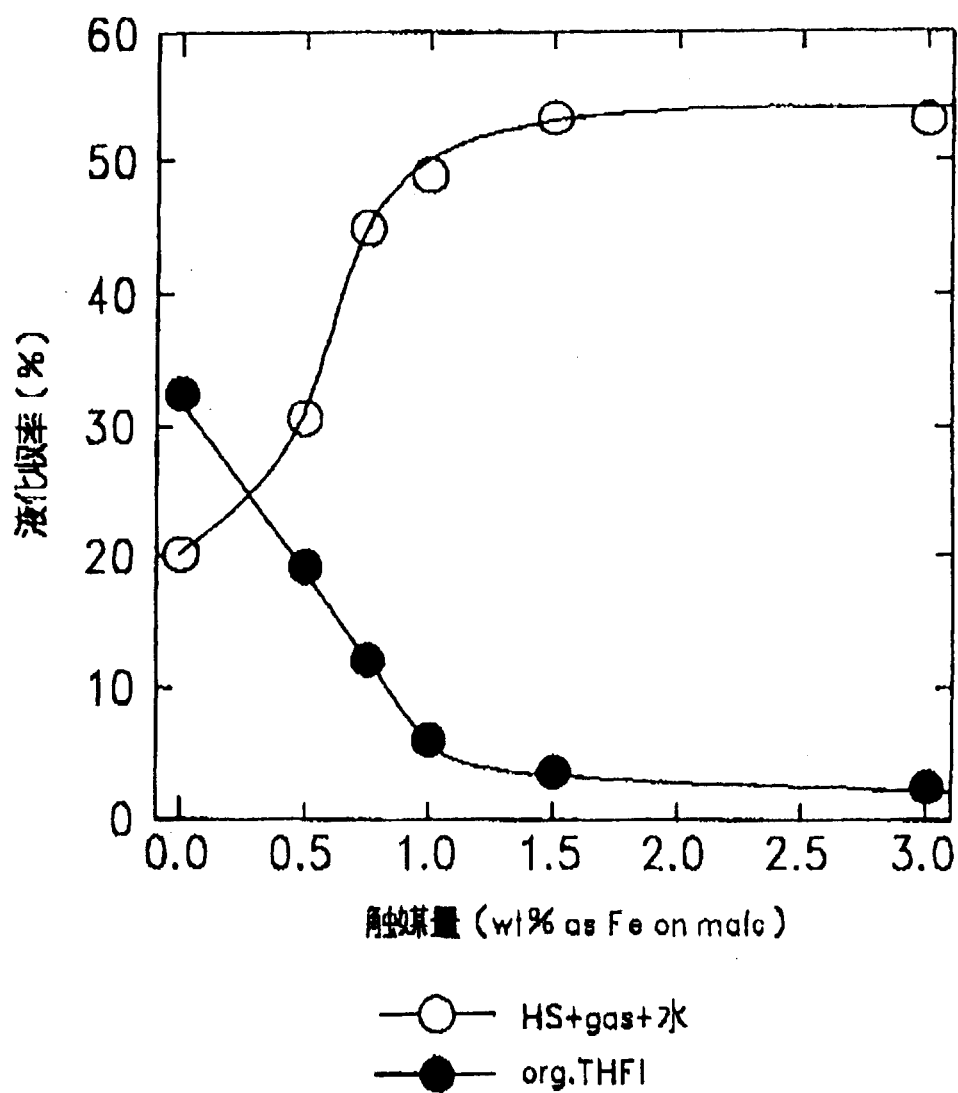


図 7 液化収率におよぼす触媒量の影響 (触媒:  $\gamma$ -FeOOH)

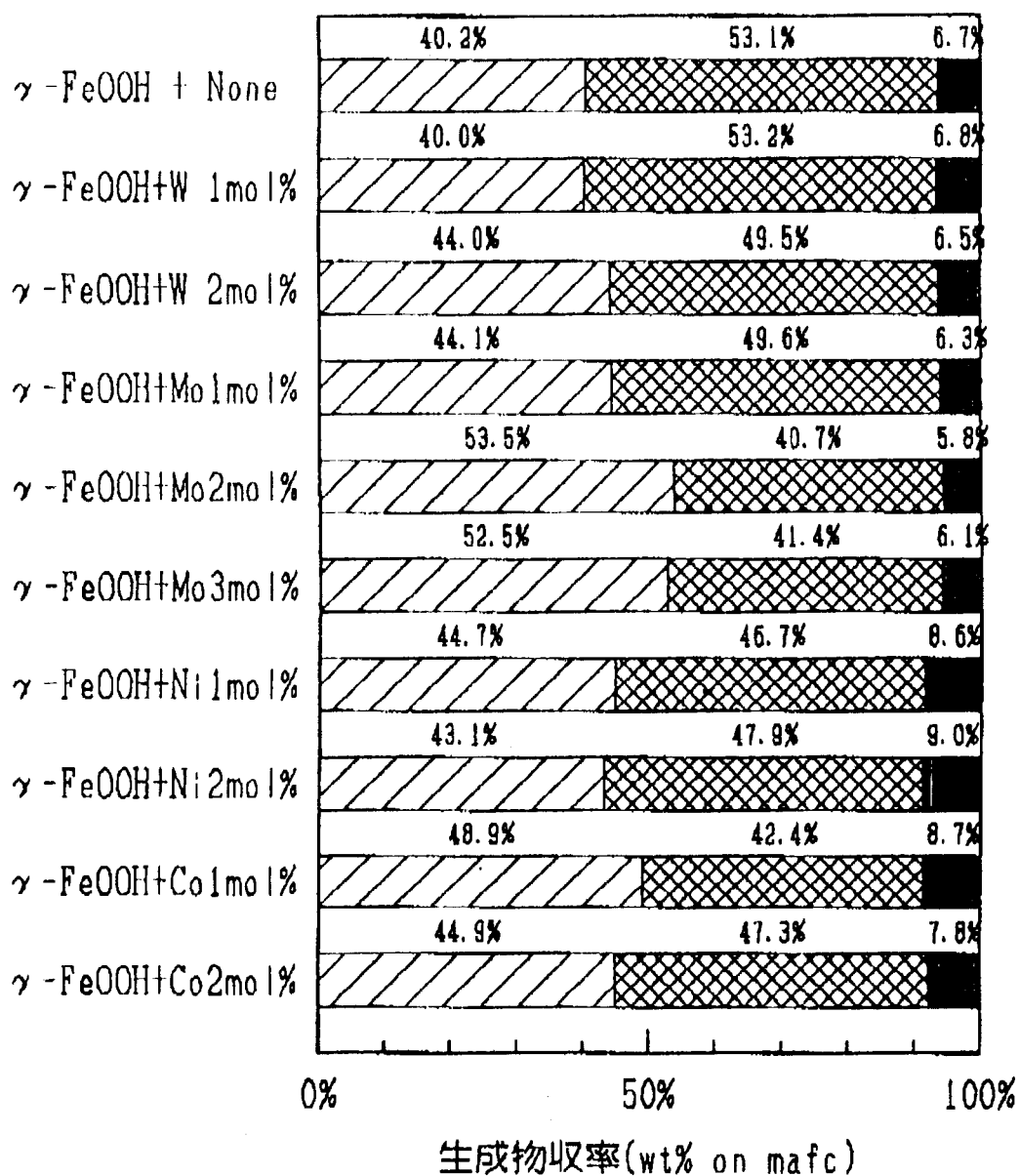


図 8  $\gamma$ -水酸化鉄に対する添加物効果

HS+Gas+H<sub>2</sub>O 
 HI-THFS 
 THF1

反応条件 O. IL-AC, 450°C, 30min, 水素初圧 10MPa,

Solv. PP Run-7 Solv., S/C=2.5

触媒量 1wt% as Fe on mafc

## 液化触媒開発の今後の課題

### 1. 微粒子の凝集防止と高分散化

イオン交換法，沈着法，マイクロエマルジョン法などによる  
石炭表面への高分散担持方法の検討

### 2. ピロタイトの高活性化

新規な硫化方法，硫化条件の開発によるピロタイトの高活性化，  
ピロタイト粒子の凝集防止・高分散化

### 3. 合成水酸化鉄触媒製造法の合理化

低廉な原料・助剤での製造法と凝集防止法の開発

#### <新規テーマ>

### 4. リサイクル触媒の高活性化と活性劣化の防止

### 5. 褐炭の前処理・改質工程を利用した石炭担持触媒

委託先からの石炭液化用触媒の開発に対する意見・コメント

開発全体について

| 現状の問題点                                                                                                                                 | 改善のための提言                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 基準条件での液化収率評価が中心であり、触媒量低減方策が見えてこない。<br>鉄系新触媒の研究（特に低コストを中心とした鉄源の拡大化）が必要。<br>開発のターゲットがかならずしも明確でない。<br>触媒開発はプロセス開発であるが、アイデア、時間、資金のハードルが高い。 | 経済性向上に向けた触媒添加量低減方策の実証試験。<br>鉄系新触媒の研究（特に低コストを中心とした鉄源の拡大化）が必要。<br>高活性と高効率（コスト）の区別が必要。触媒作用メカニズムとプロセス化の両面からのアプローチが必要。<br>液化触媒のあるべき姿の検討、明確化。 |

150t/dプラント用触媒の開発（天然パイライトについて）

| 検討課題（製造／評価法、適用技術、効果の評価）など                                                                          | 実行案                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| PSU 規模での添加量の評価が未実施<br>長期保存に対する問題点（劣化、対凝集、保存形態）<br>PSU での触媒度粒度の評価が未実施<br>長期運転安定性の確立。課題はトータルとしてのコスト。 | 流通系プロセスでの触媒特性に係わる諸試験が必要<br>同 上<br>同 上 |

150 t/d プラント用触媒の開発（合成パイライト・乾式）

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 検討課題（製造／評価法、適用技術、効果の評価）など                                                                                                                 | 実行案 |
| 平成6年度1月より PSU（RUN0602）でタニトハルム炭による液化試験を実施<br>予定（タニトハルム炭での添加量の評価は未実施）<br>乾式合成パイライト製造法の 150 t/d プラント対応ができていない。<br>長期運転安定性の確立。課題はトータルとしてのコスト。 |     |
| In-situ によるピロタイトの合成。                                                                                                                      |     |

改良型触媒－現在開発中の触媒（パイライト以外の天然鉱物、合成鉄系）

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| 検討課題（製造／評価法、適用技術、効果の評価）など                   | 実行案 |
| 天然鉱物は模索の段階。品質の安定性。組成、コスト。<br>合成鉄系は高分散化の推進。  |     |
| 過去のデータの見直し、精製、精練工程の調査<br>付着型はその方法。活性化条件の検討。 |     |

# 改良型触媒－新規テーマの提案

| 検討課題（製造／評価法、適用技術、効果の評価）など                                          | 実行案                                                            |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <p>コストの安い製鉄プロセス副製品の利用<br/>全く新規のテーマは出にくい。触媒だけでなく、プロセス全体で考えるべきか。</p> | <p>鉄系触媒のレビュー（反応機構を含む）<br/>単にオイル収率だけでなく、プロセス全体としての経済性評価が必要。</p> |

# Catalysis in Coal Liquefaction

ISAO MOCHIDA AND KINYA SAKANISHI

*Institute of Advanced Material Study  
Kyushu University Kasuga, Fukuoka, 816  
Japan*

## I. Introduction: History and Status of Coal Liquefaction

Bergius was the first to use coal liquefaction to obtain petroleum substitutes. He applied very high hydrogen pressures ( $\sim 800$  atm) and used inexpensive iron catalysts because they were disposed following the procedure (1). During the second world war, the large-scale Bergius coal liquefaction process was extensively investigated in Germany because of the limited supply of petroleum; the cost of the fuel was ignored, although the liquefaction process was not competitive (2). Once a vast supply of petroleum was discovered, principally in the Middle East, coal liquefaction, which could not compete economically, was nearly forgotten, although basic research continued in the United States. The two recent oil crises both of which were provoked politically and economically by world reliance on oil supplies from the Middle East, created a resurgence in the study of coal liquefaction as a substitute for petroleum. However, petroleum prices are subject to change due to political factors, and today coal liquefaction must compete economically with petroleum production and refinement if it is to be a viable substitute.

Although the oil crises had no direct connection to limited petroleum resources, oil shortages will occur early in the 21st century because of the present demands by developed countries and rapidly growing demands of developing countries with large populations. Coal liquefaction is expected to be a major source of liquid fuel and economical feasibility will be very important if this is to be realized.

Coal liquefaction research after the second world war focused on moderating reaction conditions in terms of temperature and pressure in order to lower construction costs of the coal liquefaction facility. At present, typical conditions are 150–200 atm and 300–480°C. Moderation was achieved primarily through improvements in catalysts and donor solvents and through

new reactor configurations. Oil yield is sometimes sacrificed (3), but the most recent processes produce fuels in higher yields than the processes developed during World War II.

Nevertheless, we have not yet developed a liquefaction process that can supply fuel at a price competitive with the present price of oil. Researchers in several countries are searching for further improvements. New catalyst and process configurations are the keys to solving the following problems.

1. The limited activity and difficulty in recovering the catalyst force a large amount of catalyst to be wasted as it is mixed with minerals and organic residues derived from coal. High dispersion of the catalyst on the coal can significantly reduce its amount; this is rather costly and repeated use of the catalyst is not possible.

2. Large amounts of coal liquids are wasted because of the difficulty in recovering oil from solid waste.

3. The incomplete conversion of coal causes excessive amounts of organic residue to be wasted. Although the residue can be a source of fuel or hydrogen via gasification, it is far inferior to the parent coal.

4. The low yield of oil and the coal/solvent ratio in slurry are important factors that influence the cost of coal-derived oil.

5. Oil products require further refinement if they are to be blended with petroleum products to meet current specifications and more stringent environmental regulations.

6. The price of hydrogen greatly influences the cost of coal-derived oils. Liquefaction processes should minimize the consumption of hydrogen, and residue should not be used for gasification. Reforming of hydrocarbon gases for hydrogen production is economical compared to gasification of liquefaction residues.

Multistage coal liquefaction has been proposed to consist of the following stages, as shown in Fig. 1 [this scheme is the basis for promising processes

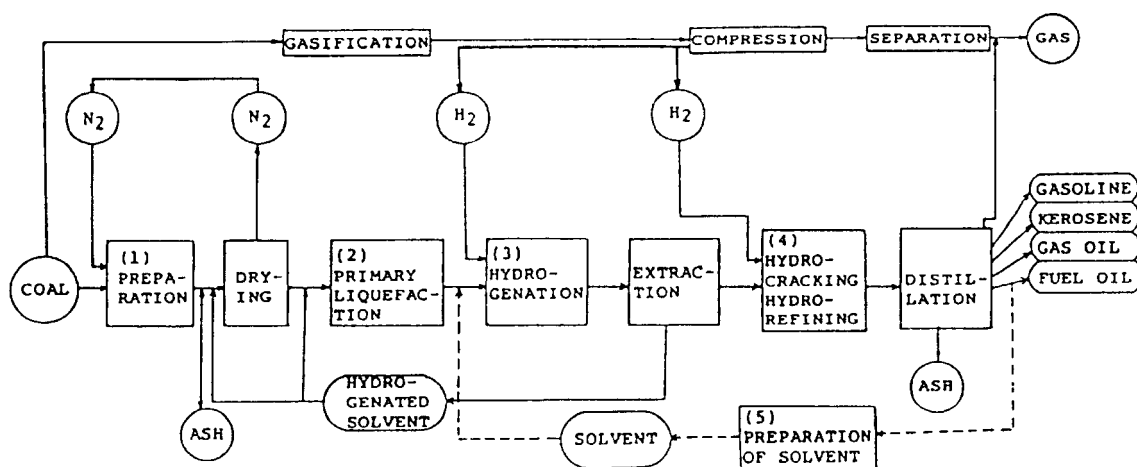


FIG. 1. Multistage coal liquefaction scheme.

of current intensity (4)]: 1. coal pretreatment; 2. coal dissolution; 3. catalytic hydrocracking; and 4. catalytic upgrading and solvent regeneration.

Solid/liquid separation is important at all stages and depends on the extent of coal cleaning during pretreatment, depolymerization of coal macromolecules at the dissolution stage, and catalyst durability through the catalytic process.

Hence, the catalysts and catalyses of coal liquefaction are reviewed with reference to the above stages.

## II. Coal Structure and Reactivity

Coal structural studies have long been used to understand the chemical basis of coal liquefaction. However, no single structure actually exists; average structures are commonly used to provide guidance to understanding the chemical transformations involved during coal conversion. Recent studies provide quantitative images that are valuable in the design of each step of coal conversion.

Shinn (5) drew models of macromolecules present in a bituminous coal based on a series of products analyzed at each step of a three-stage liquefaction sequence, as shown in Fig. 2, where polyaromatic rings (1 ~ 4 ring units) with some naphthene rings, heterocycles, alkyl side chains, and oxygen subunits are connected by methylene, ether, thioether, and aryl-aryl linkages ( $sp^2-sp^2$ ) to form polyaromatic-polynuclear macromolecules of variable molecular weights. These macromolecules include rather small molecules of a few hundred molecular weight that can be extracted by ordinary solvents. Recent studies emphasize noncovalent bonds joining constituent macromolecules through their polar groups, such as hydrogen bonds, charge-transfer interactions, cationic ion bridges, and layered stacking aromatic planes, which are responsible for low solubility, facile coking of coal components, and limited access to solid catalysts (6-8).

The structure of coal is known to be dependent on rank or the degree of coal weathering and the distribution of macerals. Figure 3 illustrates Hirsch's classic model of coal ranking (9). Fewer and smaller aromatic rings, more alkyl- and oxygen-containing groups, and larger molecular weights are characteristic of lower rank coals. Recently, the structures proposed for lower rank coals emphasize their hydrogen bonding, charge-transfer interactions, and ion bridges between large macromolecules (10). Higher ranking coal structures emphasize large aromatic planar structures, which form stacked layers typically observed in graphite (11). The molecular size of the coal structure units decreases with increasing rank to a minimum at a bituminous coal rank of ~83% carbon and then increases again to anthracite, which has a graphite-like structure. Thus, the highest solubility in

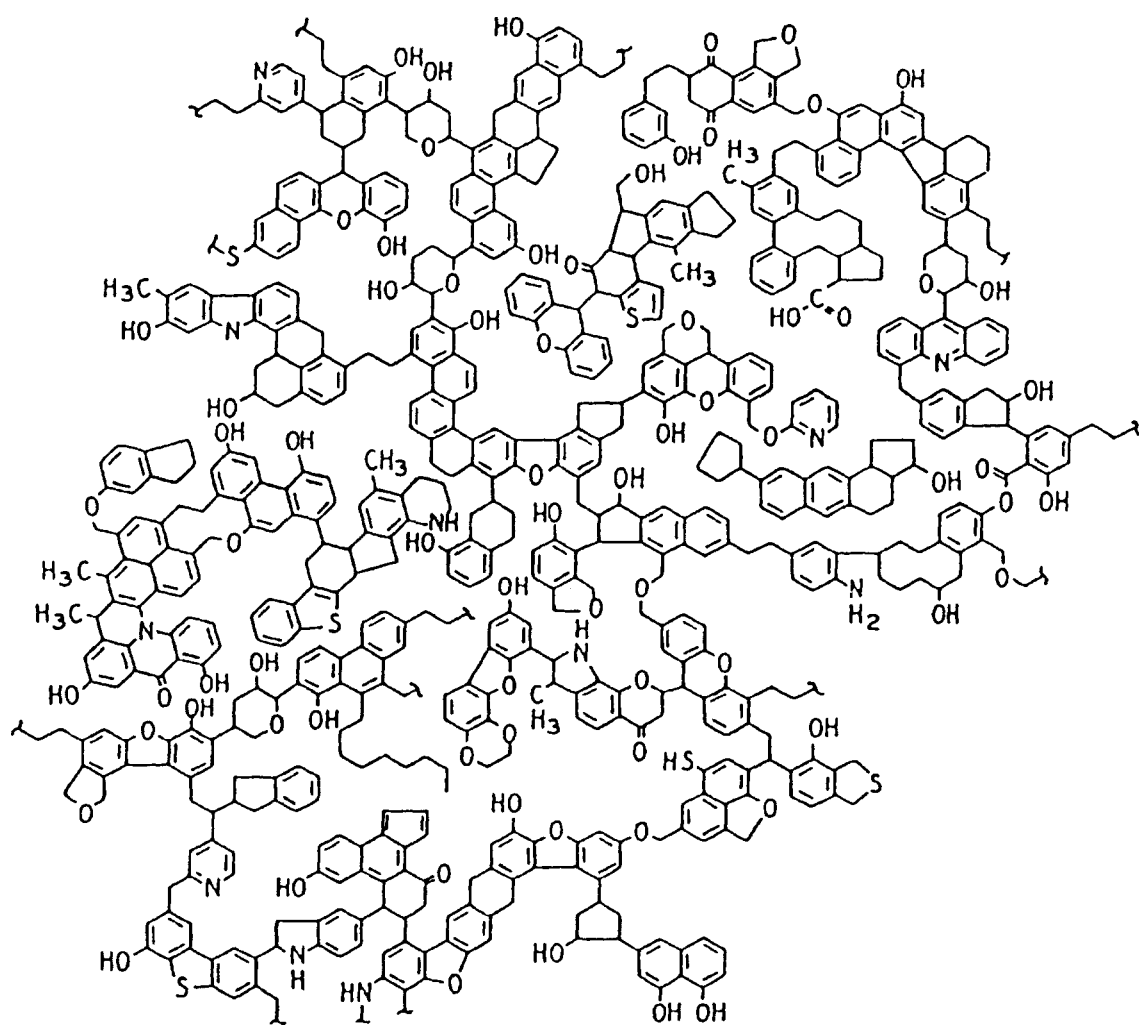


FIG. 2. Model structure of bituminous coal by Shinn.

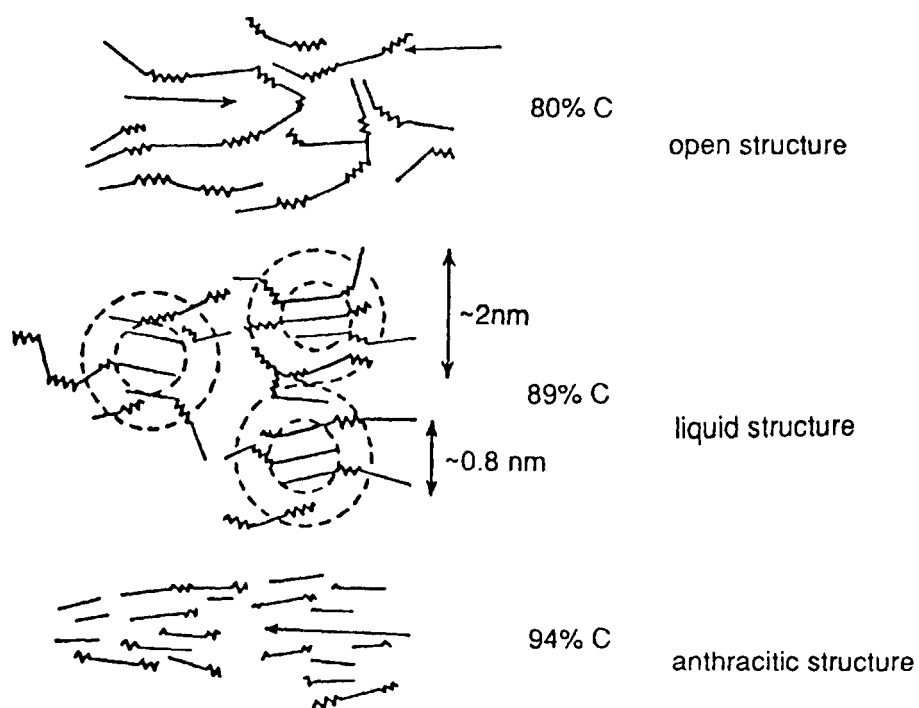


FIG. 3. Hirsch model of coal ranks.

conventional solvents is observed for bituminous coals with this rank ( $\sim 83\%$  carbon). Recently, Iino *et al.* reported remarkably high solubilities of coals up to  $\sim 60\%$  in  $\text{CS}_2$ /*N*-methylpyrrolidone mixture, indicating strong intermolecular interactions of coal macromolecules and suggesting a limited contribution of three-dimensional covalent linkages (12, 13).

The above models are representative of the active macerals, particularly vitrinite. Inert macerals, such as fusinite and micrinite, are believed to have large aromatic planar structures with fewer substituents (14) and behave similar to chars.

During coal conversion, the coal structure influences both thermal and catalytic reactions. Thermal reactions of solid coals initiate the breakage of weak bonds at rates proportional to their bond dissociation energies. The radicals thus produced require stabilization by hydrogenation or addition of small molecules; otherwise the radicals couple to produce much more thermally stable bonds, which eventually leads finally to the formation of infusible and insoluble coke.

Once thermal reactions begin, the coal undergoes structural changes through spontaneous bimolecular reactions between coal constituents or solvent species (15) or through catalytic reactions accelerated by added catalysts or the inherent mineral components (16). Hence, the reactivity changes with the progress of these reactions.

The catalytic reactions of importance are hydrogenation, hydrocracking, heteroatom removal, acid cracking, and condensation. Catalytic activities and selectivities as well as the reactivities of coal molecules are influenced by a variety of competitive and consecutive thermal and catalytic reactions that are sensitive to various reaction conditions, such as heating rate, temperature, and hydrogen pressure. The access to or contact with the solid catalyst by the coal liquefaction intermediates is another important aspect of the catalysis involved because of the significance of interactions between solid coal or viscous coal liquids and catalysts in the initial stages of coal liquefaction. Dispersion of the catalyst on the solid coal surface or in the reaction mixture containing dissolved coal macromolecules is critical in this initial stage.

### III. Stages of Coal Liquefaction

Prior to liquefaction, coal is often washed to remove inorganic minerals and dried. This process sometimes changes the structure and assemblages of coal macromolecules, which profoundly influences the reactivity of coal as described in Section XI.

In the preheater, coal with or without catalysts is rapidly heated to reaction temperature in the presence of solvent and pressurized hydrogen. Ex-

tensive decarboxylation, formation of carbonates, and dehydration take place in the preheater (17). Coal is believed to be substantially dissolved in the preheater at this stage. Rapid heating of up to several hundred degrees per minute is believed to be very essential in obtaining high oil yields and prevention of retrogressive reactions, which may take place at the same time. Catalysts are not expected to be effective in the preheater stage due to insufficient contact time. Hydrogen donor solvents play an important role in suppressing the retrogressive reactions at this stage and it is important that the capacity of the donor not be exceeded in the preheater. The amount of hydrogen consumed from solvent has been shown to be related to the heating rate. Slow heating rates allow more solvent dehydrogenation (18). It is well known that the viscosity increases very rapidly with bituminous coals that are dissolved in the solvent rapidly in the preheater. This sometimes causes problems of slurry transportation in narrow preheater tubes.

The preheated coal slurry (essentially liquefied) is sent to the reactor, where thermal and catalytic cracking, hydrogenation, and hydrocracking take place. These reactions occur rather slowly because fewer reactive bonds are involved in this stage, which produces distillate range small molecules.

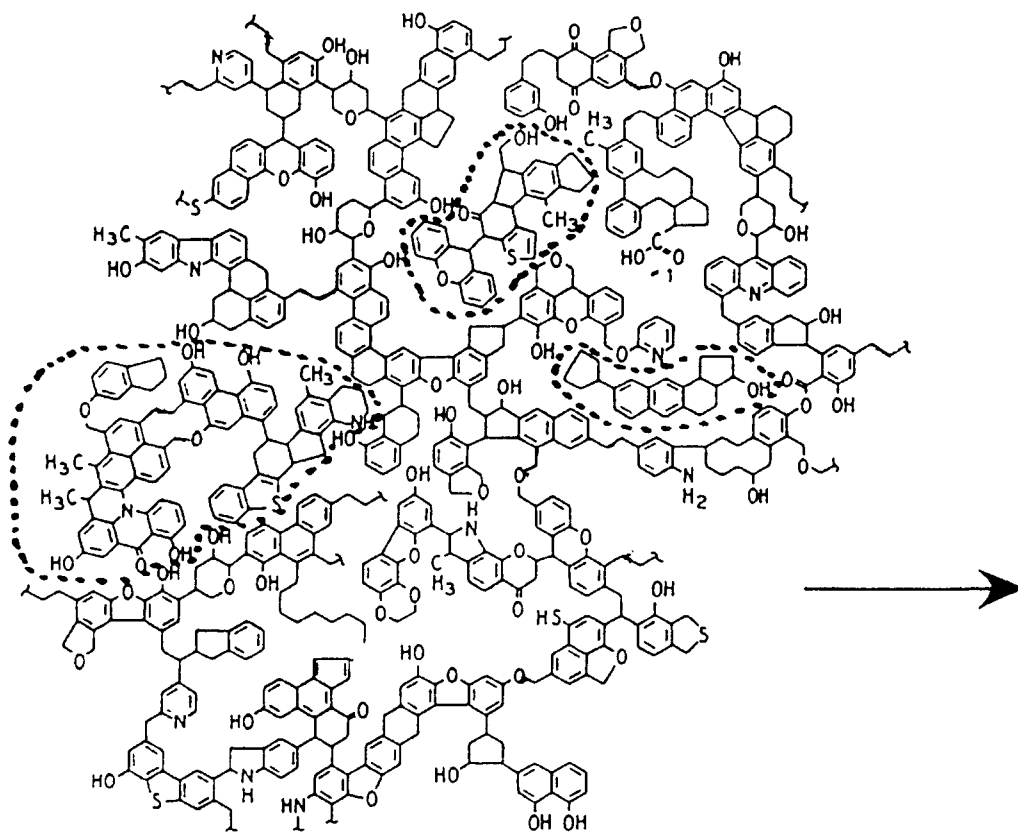
In the earlier Bergius process, the reaction at this stage was performed under very high pressure at high temperature with disposable catalysts of low activity and was completed in a single step. Current liquefaction processes utilize two or three stages under more moderate conditions. Hydrogen donor solvents also assist in moderating the conditions required. Thus, the primary products in the first stage, together with the used solvent, are further hydrocracked and/or hydrotreated products as well as rehydrogenated solvent. Various types of feeds, distillates, nondistillable liquids free of minerals, the catalyst, preasphaltenes and unreacted coal of the first stage or whole products, including the catalyst and minerals, are charged to the second stage, depending on the liquid/solid separation procedure utilized and the durability of the catalyst in this stage. Staged heating is sometimes utilized in the first stage where the reaction temperature of each reactor is controlled separately to obtain the best oil yield with minimum formation of hydrocarbon gases and avoidance of coking (19, 20). The oil is further refined in the following stages.

Such a process scheme practiced at present is called multistage liquefaction. A series of reaction temperatures is expected to improve selectively specific reactions at different temperatures in a series of consecutive reactions. Higher degrees of desulfurization and denitrogenation, longer catalyst life, less sludge formation, and higher yields of distillate are reportedly obtained by the multistage processing and refining of petroleum products (21, 22). The function of the catalysts in the various liquefaction stages are described in the following sections.

#### IV. Coal Dissolution, Depolymerization, and Retrogressive Reactions

The liquefaction of coal is the conversion of an ensemble of macromolecules as described above into smaller hydrocarbon molecules that are distillable. Shinn has described the changes in representative molecular structures of intermediates in the three steps of liquefaction as shown in Fig. 4 (5). The first step in the liquefaction of solid coal is the formation of liquid phase. Small molecules of the coal fuse above 350°C to form a liquid phase together with solvent (if present); some macromolecules may be dissolved in this liquid phase (fusion and dissolution mechanisms). Other molecules undergo thermal fission at their weakest bonds, such as methylene and benzylether bonds, producing fragmented radicals (23). When the radicals are capped with hydrogen from the solvent or the catalyst, they form smaller molecules that are soluble in the solvent or even fusible by themselves (first mechanism) increasing the quantity of liquid phase (24). This pyrolysis continues while the reactive bonds and stabilizing hydrogens are available.

Atomic or molecular hydrogen, available in the reactor system can hydrogenate reactive sites on the aromatic rings. When the ipso-position of the strong aryl-aryl bond in the aromatic ring is hydrogenated, the bond becomes weakened and bond cleavage becomes possible via the first mechanism of depolymerization and facile stabilization (second mechanism) (25–27). Very reactive hydrogen may attack the aryl-aryl bond directly, leading to its breakage (third mechanism) (28). Aromatic rings are very stable unless they are hydrogenated to naphthenic rings, which may be thermally or catalytically cracked to open the ring (fourth mechanism) (29). Unless the fragmented radicals are stabilized, they recombine or react with other molecules, forming thermally stable bonds. Repetition of recombination reactions produces large molecules that have resistance toward depolymerization. Coking takes place when such large molecules remain at elevated temperatures for long time periods, for example, in the locations of low flow rate, such as near reactor walls, in bends of transfer lines, or on catalyst surfaces (retrogressive mechanism) (30). When radicals are trapped in the cage of coal macromolecules, such retrogressive reactions become accentuated as the radicals frequently encounter each other. The cage hinders liberation of radicals and the participation of donors. Hence, the dissolution of depolymerized coal molecules to break the cage is very important and effective in the liquefaction process (31). Strong dissociative properties of the solvent are important in minimizing macromolecular interactions of coal components or coal-derived products.



Model of bituminous coal structure

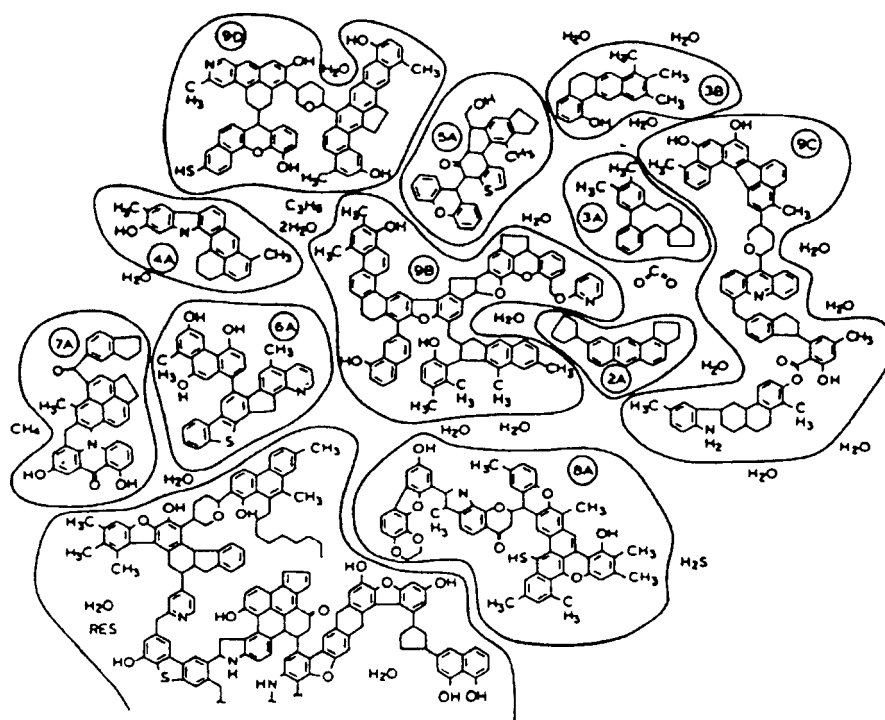
FIG. 4. Coal depolymerization model of bituminous coal by Shinn.

## V. Catalysts in Liquefaction

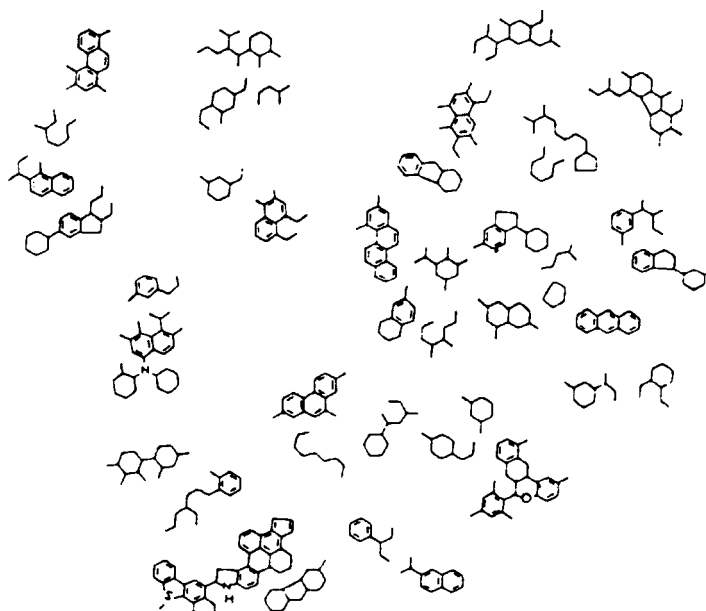
Catalysts used in liquefaction can be classified in various ways as described below.

### A. CATALYTIC SPECIES

The most conventional catalytic material since the work of Bergius has been iron sulfide in various types. Pyrite, pyrrhotite, and various nonstoichiometric sulfides are known, and pyrrhotite is postulated as the active form. Its precursors are red mud, residue of bauxite after the separation of alumina, iron ores of various sources, synthetic and natural pyrites, fine iron particles, iron dust from converters, iron sulfate, iron hydroxide, etc. (32, 33).



Short-contact time liquefaction products from bituminous coal



Two-stage products

FIG. 4. (continued)

The next most widely used materials are Co–Mo and Ni–Mo sulfides, which have been widely used in petroleum refineries. They are usually supported on alumina of designed pore structures in which the pore diameter is usually larger than that for conventional petroleum residue (34, 35).

A third type of material is the chlorides of transition metals, such as  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{SnCl}_4$  (36, 37). This group of catalysts works in molten state in contrast to the solid state of the previous two groups. The corrosive nature and instability may exclude their practical application. No details are reviewed here.

Ru has been used as an additive to Co–Mo and Ni–Mo (38) to improve their hydrogenation and denitrogenation activities.

Hydrogen sulfide in the reaction atmosphere has been reported to accelerate liquefaction directly, in addition to controlling the extent of sulfiding of iron, Ni–Mo, and Co–Mo catalysts (39, 40).

Recently, carbon black was reported to catalyze coal liquefaction (41, 42); this may initiate radical reactions of bond breakage.

## B. PREPARATION

Solid liquefaction catalysts have been prepared by three procedures.

### 1. *Fine Powder Catalysts*

Most iron catalysts are used in powdered form. Since their particle size strongly influences their activity, fine powders are preferred. Natural products are ground extensively. Magnetite for the magnetic tape is needle-like crystal of which the diameter is less than  $1\ \mu\text{m}$ . Recently, ultrafine powders (nanometer to tens-of-nanometer size scale) of iron oxides and sulfides have been prepared by means of vapor-phase hydrolysis of volatile compounds in a hydrogen–oxygen flame to produce nanometer-sized iron oxides (aerosol) (43, 44); rapid thermal decomposition of solutes (RTDS), such as  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solutions (45); laser pyrolysis of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  to produce iron carbides followed by *in situ* sulfidation (46); precipitation/crystallization sequence from the sulfated and oxyhydroxides of iron (47); and a chemical reduction or an exchange/replacement reaction of iron salts solubilized in inverse micelles of reaction media (48).

Finer powders of the iron sulfide are expected to be expensive as well as active. The cost/performance is carefully evaluated.

### 2. *Supported Catalysts*

As mentioned previously, Co–Mo and Ni–Mo sulfides are usually supported on alumina. Selection of the specific alumina is conventionally stud-

ied on the basis of the pore size distribution and acidic characteristics. The supporting procedure and the amount of supported sulfides are very influential in catalyst activity. Alternative supports to alumina are the focus of current research. Titania and carbon have recently been examined as supports for iron and Ni–Mo sulfides (49, 50). Bifunctional and strong interactive roles of the support should be emphasized in addition to physical properties (51, 52). The search for additives such as phosphate and sulphate, which have been utilized for commercial CoMo and Ni–Mo base catalysts, has also been receiving much recent attention (53–55).

### 3. *Highly Dispersed Catalysts on Coal*

Sulfide catalysts have been dispersed directly on the coal surface. Very high dispersion on the catalyst may allow direct interactions between the catalyst and solid coal. The first application of this approach utilized molten chloride as the starting material. Later, oil- and water-soluble iron precursors were impregnated or ion exchanged onto the coal surface through the interaction with oxygen functional groups (56–60).

Recently, highly dispersed, highly active, or highly functional catalysts have been extensively investigated to reduce the amount of catalyst required for recovery and regeneration (61–68).

Very fine particles of iron sulfide is one class of very promising catalysts because of lower cost and moderate activity. Presulfiding treatments for activation, ion exchange, and dispersed impregnation of catalysts or catalyst precursors are combined to enhance the catalytic activity and reduce the amount of catalyst required (69, 70).

The use of highly dispersed catalysts from soluble salts of molybdenum is another approach to the reduction of catalyst amount because of their excellent activity despite their higher price. Recently, metal carbonyl compounds, such as  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , and  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  have been investigated as metal cluster catalysts. Preparation involved their deposition and decomposition on catalyst support surfaces (71–73).

It has been reported recently that highly dispersed catalyst on coal grains can accelerate the liquefaction of the coal grains without supporting catalysts (56, 60).

The fine powders of the catalyst are indicated to be mobile during the liquefaction, suggesting no importance of direct interaction. Finer powders may be the key.

Recoverable catalysts also offer a promising way to economize the cost of liquefaction catalysts (74, 75). Dow designed a process that utilized fine powders of  $\text{MoS}_2$  that were reported to be recoverable by hydroclone; however, specific details have not been published (76).

## C. CHEMICAL FUNCTIONS OF CATALYSTS

Catalysts in liquefaction accelerate the reactions of hydrogenation, cracking, hydrocracking, and heteroatom removal (77–79). Because the coal is composed of a large variety of species and functionalities, intermediates should be well characterized at each step of the liquefaction reaction to clarify their adsorption and reactivity with the catalyst surface. Reactive species for hydrogenation can be radicals, olefins, and aromatic rings of various sizes with alkyl substituents. Iron sulfide can hydrogenate olefins and radicals rather well but have low effectiveness for aromatic rings at the hydrogen pressures currently being investigated.

Cracking involves aromatic dealkylation and cracking of paraffins, methylene linkages, and naphthenic rings. Aromatic dealkylation is rather easy under current liquefaction conditions (below 450°C); however, the cracking reactions are not facile. Competitive reactions of various species should be carefully considered in catalyst design.

Heteroatoms, principally O, S, and N, in aromatic rings require Ni–Mo or Co–Mo catalysts for their extensive removal to the levels experienced in petroleum refinement, where these constituents are associated with aliphatic moieties that are easily removed thermally as well as catalytically under hydrogen pressure.

## D. TYPES OF CATALYST USES

Catalysts in coal liquefaction are used in moving-bed, ebulating-bed, and fixed-bed processes. Disposable iron catalysts must be used in moving beds. More expensive Co–Mo and Ni–Mo catalysts are used in either ebulating or fixed beds, and catalyst deactivation rates and ultimate lifetime are of concern (80, 81). In ebulating beds, a small portion of fresh catalyst is continuously fed to balance the catalyst being purged.

Iron and chloride catalysts are basically disposable because they are considered to be rather cheap and difficult to recover from residual products, while Ni–Mo and Co–Mo catalysts are too expensive to be considered disposable (82). Recovery of very fine particles of MoS<sub>2</sub> by hydroclone separation has been shown to be promising (83). Disposable catalysts added at levels similar to that of ash mineral contents significantly reduce the potential recovery of oil in both distillation and extraction. This is problematic because equal volumes of oil adhere to solid particles after separation. Slurry transportation of residues suffers from the same problem. Even if the cost of the disposable catalysts is affordable, adding 1 to 5% of the catalyst to the

coal feed produces tremendous amounts of waste oil in the commercial liquefaction plant. For example, 1800 ~ 3000 t of waste including ash is produced while liquefying 30,000 t of coal (usually 5% ash per day). If by pre-treatment it is possible to reduce the mineral content before liquefaction, disposable catalyst streams will be the major waste stream to be dealt with. The recycle of the catalyst or drastic reduction of its amount is a major goal in current studies. Bottoms recycle of used catalyst and heavy residual products is one promising way to increase oil yield and to improve hydrogen efficiency. This benefit is limited because it may bring about reduction of coal concentration in the slurry, increase the slurry viscosity, and enhance retrogressive reactions, especially under lower hydrogen partial pressures or if poorer donor solvents are used (84). The amount of bottoms recycling is also limited by the amount of inorganic residues because of efficiency of reactor volume and enhanced corrosion.

## **VI. Roles of Hydrogen Donor, Solvent Properties, and Catalyst in the Preheating and Primary Stages**

In preceding sections, fundamental coal chemistry, liquefaction mechanisms, solvent and catalyst characteristics were summarized briefly. In the following three sections, the roles and improvements in solvents and catalysts in multistage liquefaction processes are reviewed in more detail on the basis of recent progress in this area.

### **A. FUNCTIONS OF HYDROGEN DONORS AND SOLVENTS IN COAL DISSOLUTION**

The solvent performs the following functions in coal liquefaction:

1. dissolution and dispersion of coal macromolecules;
2. hydrogen donation to radicals and aromatic rings;
3. dissolution of depolymerized products; and
4. hydrogen shuttling.

Hydrogen donors have long been recognized to be quite effective in dissolving coal. When donors of high boiling point are used, coal can be dissolved under normal pressure, and no gaseous hydrogen is necessary (85, 86). Tetralin has been used as a conventional model of donor (87, 88);

however, it is not the best model because of its lower hydrogen donor activity and poor solvent power. More effective model solvents have been formulated from model compound mixtures that combine high dispersion properties with hydrogen donor properties (76).

The effectiveness of hydrogen donors is discussed in terms of reactivity for donation, content of donatable hydrogen, hydrogen shuttling ability, and inherent molecular structure stability. The liquefaction behavior of model donors has been determined by characterizing the products of their reaction with coal. In Figs. 5–14, the products of liquefaction are described as gases (G), oils (O), asphaltenes (A), preasphaltenes (P), and residues (R). Figure 5 illustrates the liquefaction yields of Morwell coal with different hydrogen donors at 450°C (89). Tetrahydrofluoranthene(4HFI), which liberated all of the hydrogens in 5 min, suffered a deficiency of donatable hydrogens at the solvent/coal weight ratio of 1/1 ( $S/C = 1$ ), thus giving poor yields of oil and asphaltene. The spontaneous dehydrogenation of hexahydro-

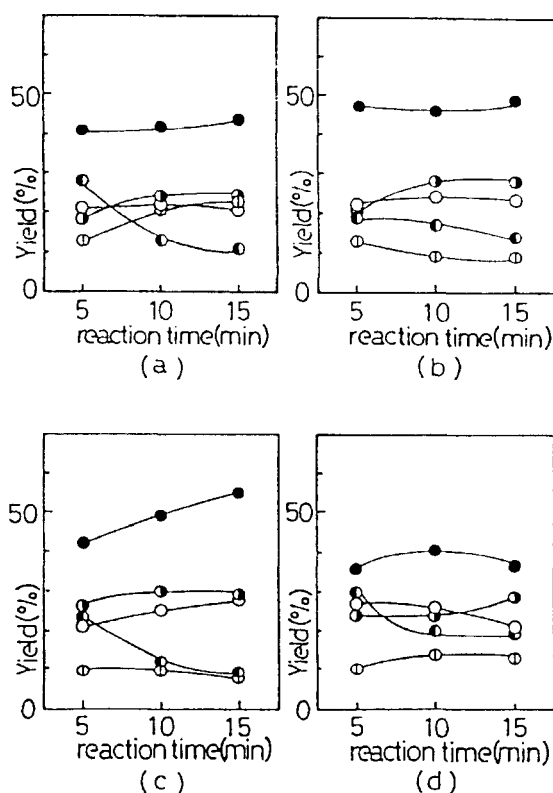


FIG. 5. Liquefaction yields for donors of variable composition at 450°C and solvent/coal weight ratio of unity. (a) 1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene:4HFI; (b) 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene:8HAN; (c) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-dodecahydrotriphenylene:12HTp; (d) 1,4,5,8,9,10-hexahydrofluoranthene:6HAN. (●) oil + asphaltene; (○) oil; (◐) gas; (◑) preasphaltene; (⊖) residue.

anthracene (6HAn) took place so rapidly that coal fragment radicals were not capped. Octahydroanthracene(8HAn) and dodecahydrotriphenylene (12HTp) provided more oil and asphaltene at  $S/C = 1$ , while significant amounts remained unreacted even after the longer reaction time of 15 min. Larger amounts of 8HAn ( $S/C = 1.5-3$ ) proved less effective than the same amount of 4HFl in increasing the oil yield as illustrated in Fig. 6. This suggests that the ability to release hydrogen is important to the liquefaction performance. 12HTp and 8HAn are not stable and thermally decompose at 450 and 480°C, respectively. Thus, the reactivity of donors, as well as the solvent/coal ratio and thermal stability is important for the production of oil and asphaltene.

The liquefaction behavior of a mixed donor of 4HFl and 8HAn was examined to determine the roles of donors of different quality and reactivity of donatable hydrogens in single-stage and consecutive two-stage liquefactions as illustrated in Figs. 7 and 8 (28). The two donors competed for the same radical fragments of coal (total  $S/C = 2$ , 45°C, 10 min). The yields of oil and asphaltene were 37 and 20%, respectively. These values were much the same as the average values of the separate use of each solvent. The consecutive use of 8HAn with eight donatable hydrogens of lower reactivity in the first stage (8HAn/coal = 1/1, 450°C, 10 min) and 4HFl with four hydrogens of higher reactivity in the second stage provided higher yields of oil and asphaltene (41 and 19%, respectively) at less total consumption of hydrogen. 4HFl converted a larger amount of the heavier fraction in hexane insoluble(HI), which was obtained in the first-stage reaction of 450°C/10 min using 8HAn(8HAn/coal = 1/1), into the lighter fractions(oil 26%) in the second-stage liquefaction of 450°C/10 min at 4HFL/HI = 1.5/1. Addi-

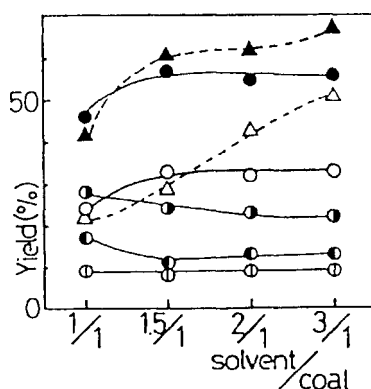


FIG. 6. Influence of solvent/coal ratio on the liquefaction yields with different donors. Oil + asphaltene: ▲ (4HFl), ● (8HAn); oil: △ (4HFl), ○ (8HAn); (●) gas; (●) preasphaltene; (⊕) residue.

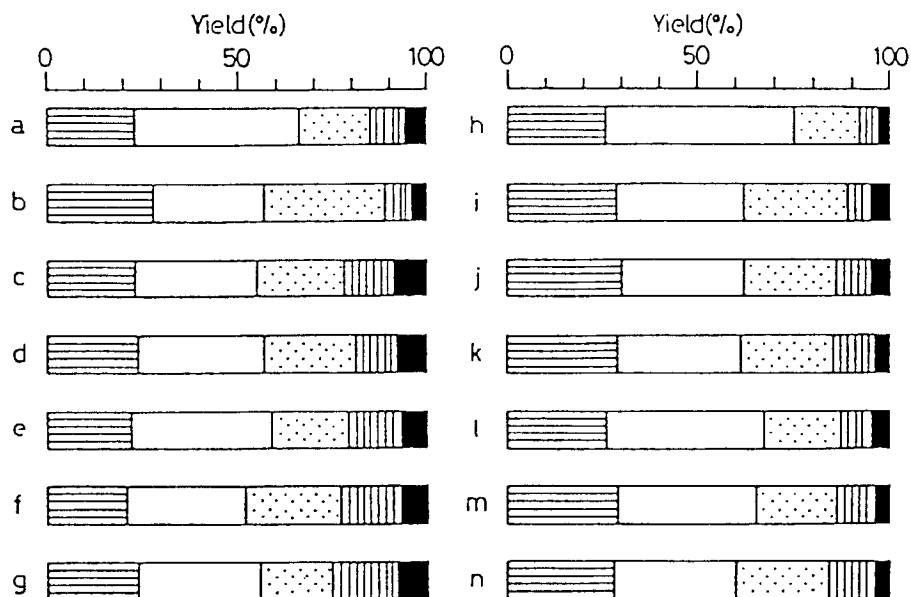


FIG. 7. Single-stage hydrogen-transfer liquefaction of Morwell coal at 450°C with mixed donors. Reaction time (a–g); 10 min; (h–n); 20 min. (a, h) 4HFI/coal = 2/1; (b, i) 4HFI/coal = 1.5/1; (c, j) 8HAN/coal = 2/1; (d, k) 8HAN/coal = 1.5/1; (e, l) 4HFI/8HAN/Coal = 1/1/1; (f, m) 4HFI/8HAN/coal = 1/0.5/1; (g, n) 8HAN/4HFI/coal = 1/0.5/1. (hatched) gas; (white) oil; (dotted) asphaltene; (vertical lines) preasphaltene; (black) residue.

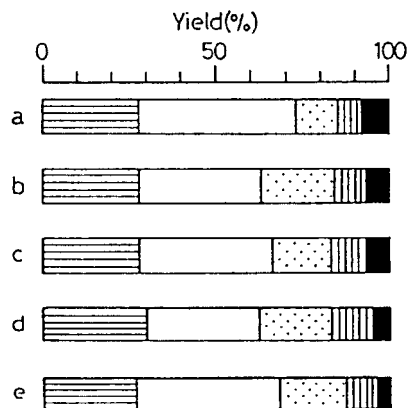


FIG. 8. Two-stage consecutive use of donors in the liquefaction of Morwell coal at 450°C and 10 min in both stages. (a) First stage, 4HFI/coal = 1/1; Second stage; 4HFI(2 g) added (S/C = 2/1). (b–e) 1st stage, 8HAN/coal = 1/1. Second stage: (b) 8HAN(2 g) added (S/C = 2/1); (c) 4HFI(1 g) added (S/C = 1.5/1); (d) 8HAN(1 g) added (S/C = 1.5/1); (e) 4HFI(2 g) added (S/C = 2/1). (hatched) Gas; (white) oil; (dotted) asphaltene; (vertical lines) preasphaltene; (black) residue.

tional 8HAN in the second stage provided a lesser amount of oil(13%) with larger amounts of residue and preasphaltene. Thus, two donors of different reactivities can behave cooperatively according to their reactivities in the depolymerization of coal molecules in the two-stage reaction, giving higher yields of oil and asphaltene. The mechanisms of fragment stabilization (first mechanism) and hydrogen-assisted bond fission (second and third mechanisms) may explain these results.

Three kinds of polycondensed aromatic hydrocarbons, pyrene (Py), fluoranthene(FL), and anthracene(An), were examined in combination with 4HFl in hydrogen-transferring liquefaction of Morwell coal to define their roles as nondonor solvents as illustrated in Fig. 9 (31). The mixed solvent of 75% 4HFl and 25% Py in liquefaction at 450°C for 10 min and S/C = 2 provided oil and oil + asphaltene yields of 54 and 65%, respectively. This indicates the beneficial effects of mixed solvents for oil production compared with pure 4HFl. The efficiency of hydrogen consumption was also higher for the mixed solvent. Favorable effects of FL and 4HFL mixtures were observed at a higher solvent/coal ratio of 3.5(S/C = 3.5), whereas the mixed solvent of 4HFl and An failed to provide good results. The role of nondonor in hydrogen-transfer liquefaction should be considered when de-

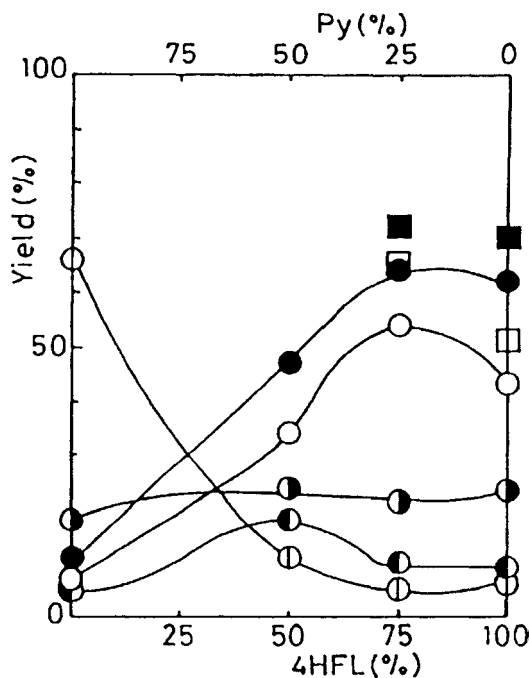


FIG. 9. Effect of nondonor solvents on the liquefaction. Oil + asphaltene: ● (S/C = 2), ■ (S/C = 3); oil: ○ (S/C = 2), □ (S/C = 3); (◐) gas; (◑) preasphaltene; (⊖) residue.

signing the optimum liquefaction solvent for higher oil yields, based on the depolymerization mechanisms of coal macromolecules.

Fl, which is a polycondensed aromatic compound containing four rings, may aid the diffusion of the donor into coal particles and dissolve coal-derived molecules as effectively as Py, but its ability to accept hydrogens from 4HFl was found to be inferior to that of Py. The hydrogen-shuttling role of Py appears to be superior to that of Fl.

## B. ROLES OF CATALYST IN THE DISSOLUTION OF COAL

The reactive radicals produced through thermal breakage of bonds in coal molecules must be stabilized to prevent retrogressive reactions. Because of their high reactivity, their stabilization should be as rapid as possible. The bimolecular hydrogenation by donors is of fundamental importance in this stabilization as described above, although the radicals can undergo self-stabilization through liberation of hydrogen atoms.

The radicals are produced from coal macromolecules in the solid or highly viscous state during the initial stage of their depolymerization. In such circumstances, hydrogen donor solvents play major roles in stabilizing the radicals because of their penetration into solid coal and solvent power (90). Nevertheless, hydrogens adsorbed on the solid catalyst, as well as those of the donor, can stabilize the radicals whenever they encounter the available hydrogens (91). Hence, solvents that reduce the viscosity of the liquefying system are crucially important in enhancing the mobility of radicals and donors for their efficient contact. Immobile solid catalysts are also expected to participate in radical stabilization if they are highly dispersed. Hydrogen spillover on the coal surface may also participate in radical stabilization when the catalyst is well dispersed on the coal surface (90).

Another role of the catalyst in coal dissolution is generation and regeneration of donor and/or dissolving solvent through hydrogenation and/or hydrocracking reactions (92). The consumption and generation (or regeneration) of the solvents should be balanced. This requires that the catalyst activity, solvent/coal ratio, and reaction conditions are carefully adjusted.

It has recently been reported that radical bond breakage may be initiated by carbon black of high surface area. The conversion of a model coal compound, 4-(1-naphthyl-methyl) bibenzyl was accelerated at  $\sim 375^{\circ}\text{C}$  without hydrogen pressure in either the presence or absence of hydrogen donors (41, 42). This suggests that polarity or surface radical content of carbon black may initiate the decomposition of phenyl-methylnaphthyl linkages.

## CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

### C. HYDROGENATION AND HYDROCRACKING OF PRIMARY COAL LIQUIDS

Hydrogenation and hydrocracking activity of iron catalysts has been extensively investigated using coal and model compounds (93–95). Iron catalysts can hydrogenate olefinic unsaturated bonds, while they are known to be less active for the hydrogenation of aromatic rings compared with molybdenum-based catalysts.

Hydrocracking reactions such as dealkylation and cracking of paraffins and naphthenic rings are necessary in the liquefaction process to convert heavy nondistillable products into light distillates. Iron catalysts are quite effective in dealkylation and cracking of alkyl side chains. The latter two reactions, however, hardly proceed with conventional molybdenum-based catalysts, which have higher hydrogenation activity (see Section VIII). The acidic properties of the catalyst may be important. Competitive reactivities among a variety of substrates should also be taken into account.

In ebullating bed reactor, such as the H-coal process, Ni–Mo or Co–Mo alumina catalysts have been used (96). The catalyst definitely improves the oil yields by accentuating aromatic hydrocracking, achieving conversions around 95% at catalyst make-up rates of 1 ~ 3%.

Iron catalysts exhibit much lower activity for the heteroatom-removing reactions such as hydrodenitrogenation(HDN) and hydrodesulfurization(HDS) compared with Mo-based catalysts (97).

### D. THE MECHANISMS OF RETROGRESSIVE REACTIONS AND THEIR SUPPRESSION

Once initiated, retrogressive reactions may continue until all of the thermally produced radicals are consumed, leading to very stable condensed aromatic hydrocarbons and eventually coke, unless they are prevented (98, 99).

Iron catalysts do not appear to be very active catalysts for hydrogenation of aromatic rings, especially at temperatures above 450°C and at hydrogen pressures of 100 ~ 200 kg/cm<sup>2</sup> (100). Under these conditions, donors are not sufficiently regenerated once they are dehydrogenated under liquefaction conditions. Hence, the progress of liquefaction should be adjusted to prohibit retrogressive reactions or it should be terminated before the donor is completely consumed. Lowering the temperature reduces the reactivity of donors, while the thermally produced radicals readily recombine at all temperatures. Thus, retrogressive reactions are difficult to avoid. Direct cou-

pling, as in two-stage liquefaction, is strongly recommended so that intermediates are immediately transferred to the successive reactor for catalytic hydrogenation (76, 101). The additional supply of donor and/or very high hydrogenation activity of the catalyst is emphasized in this successive step. Production of inert asphaltenes and preasphaltenes should be avoided because the yield of distillate is inevitably reduced by their production. Retrogressive reactions can cause such production. One problem with direct coupling of process steps is that of severe catalyst deactivation due to poisons and contaminants produced in the first stage, which are all sent to the second stage.

Retrogressive reactions may progress locally in reactors and transfer lines, where long residence times or poor mixing of reaction fluids takes place (102). The surface of the catalyst or minerals adsorb reactants without hydrogenation, and extensive retrogressing reactions may proceed on these surfaces (103).

Again, the solvents of high hydrogen donor and dissolving abilities are keys in preventing these reactions. The design of preheater and reactor is of major importance in achieving uniformity in the degree of reaction in the homogeneous phase at all stages.

### **VIII. Combination of Catalyst and Solvent and Stepwise Application of Donor and Catalyst in the Primary Stage**

#### **A. PERFORMANCE OF SOLVENT IN THE PRESENCE OF CATALYST**

The combined utilization of solvent and catalyst for primary coal liquefaction processes has been extensively investigated by many researchers in order to increase the distillate yield and improve the efficiency of hydrogen consumption (104). German groups insisted that the liquefaction under high-temperatures ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ) and high-pressure ( $\sim 300$  atm) conditions can provide an excellent oil yield regardless of the solvent or catalyst species (105), while other groups such as NBCL, NEDOL, and PETC examined the effectiveness of solvent in the presence of catalyst under much milder conditions ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$  and  $\sim 150$  atm), indicating the cooperative role of solvent and catalyst in terms of dissolution and depolymerization of coal macromolecules, suppression of retrogressive reactions, and regeneration of the donor solvent (106–108).

The present authors identified an optimal mixture of solvents for catalytic liquefaction in presence of pyrite. Figure 10 shows the influences of solvent composition (4HF1/Py) on the liquefaction of Morwell coal in an autoclave

## CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

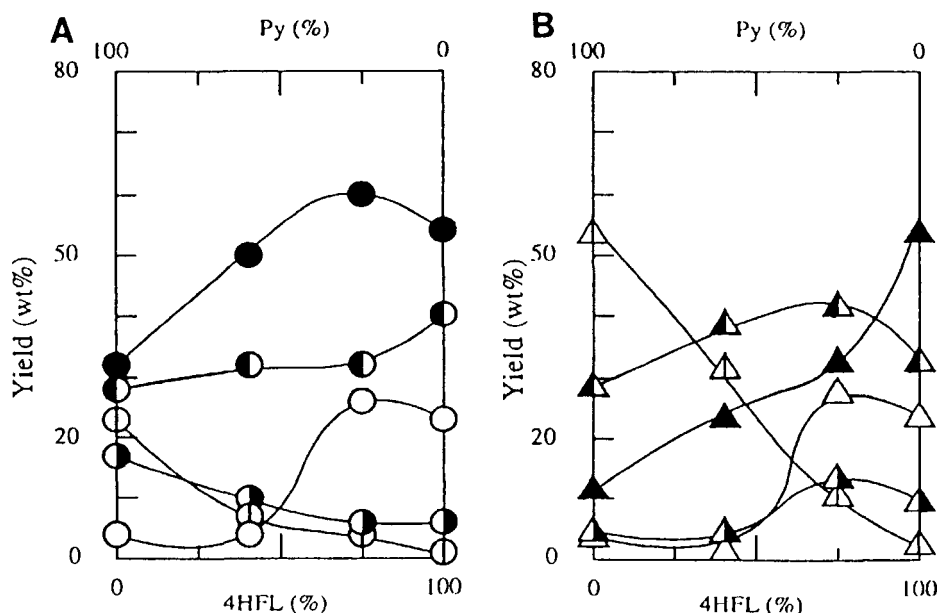


FIG. 10. Influence of solvent composition on the catalytic and noncatalytic liquefaction. (A) 3% FeS<sub>2</sub> catalyst: (●) oil + asphaltene; (○) oil; (◐) gas; (◑) preasphaltene; (◒) residue. (B) No catalyst: (▲) oil + asphaltene; (△) oil; (◐) gas; (◑) preasphaltene; (◒) residue.

at 450°C, 20 min, 100 atm hydrogen pressure, and S/C = 1.5 with and without pyrite catalyst (109). A mixed solvent composed of 75% 4HfI and 25% Py provided the highest oil and oil + asphaltene yields. Pure 4HfI solvent increased gas yields with decreased oil and asphaltene yields compared to that with the mixed solvent. The catalyst was not as effective with solvents containing less than 75% 4HfI as oil yields were lowered. This feature is similar to that of hydrogen-transferring liquefaction, indicating that the initial step of liquefaction under lower hydrogen pressure involves dissolution of coal by the donor as a primary route independent of the presence of catalyst. It should be noted that slow heating in an autoclave is never favorable for the donor to perform effectively in hydrogen-transfer depolymerization.

### B. STEPWISE APPLICATION OF THE DONOR AND CATALYST IN THE PRIMARY STAGE

Two-stage liquefaction processes involving stepwise application of donors and catalyst such as EDS (Exxon donor solvent) and SCT-TSL (short contact time two-stage liquefaction) processes in the United States and LSE (liquid solvent extraction) process in the United Kingdom have been investigated as a means to producing distillable light oil directly using Co–Mo or Ni–Mo catalysts in the second stage, although no catalyst was used in the first stage.

Recently, closed coupled and/or integrated two-stage liquefactions (CC-ITSL) have been investigated to elucidate the effects of thermal/catalytic and catalytic/thermal staging on solids buildup. Two-step liquefaction is worth examining within the primary liquefaction stage.

Catalysts and donors do not always perform most efficiently under the same conditions. Hence, optimal application is achieved in consecutive steps, where the best conditions can be selected for each step separately. In such a two-step primary liquefaction process, expensive catalysts, such as Co-Mo and Ni-Mo, are not necessarily employed. These catalysts are more appropriately used when the coal has been depolymerized to soluble products and catalyst poisons are not present in the final upgrading stages.

The stages of coal conversion to final products are referred to as the primary stage, in which coal is converted to primary liquid (soluble) products in two steps and a secondary or final stage in which the primary products are upgraded to the final distillate products.

Figure 11 illustrates the product distributions from the first stage (350°C, 20 min) without catalyst or hydrogen pressure and the successive second stage (380 or 400°C) with FeS<sub>2</sub> catalyst in an autoclave in both stages (110). The second stage at 380 and 400°C in the presence of hydrogen converted asphaltene, preasphaltene, and residue to high oil yield but with a marked

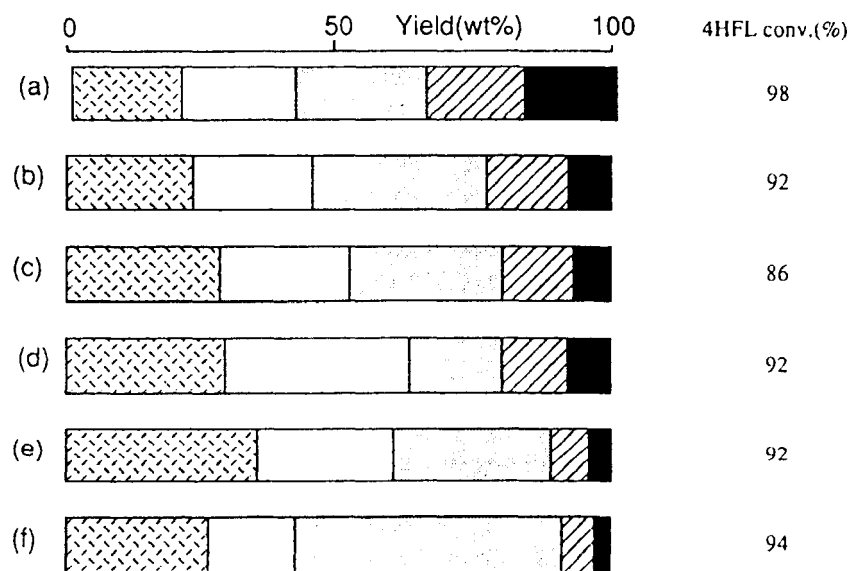


FIG. 11. Two-stage liquefaction using autoclave for both stages. : Gas; : oil; : asphaltene; : preasphaltene; : residue. (a) First stage: 350°C-20 min (N<sub>2</sub> No catalyst); (b) a + 380°C-20 min (H<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> catalyst); (c) a + 380°C-40 min (H<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> catalyst); (d) a + 400°C-20 min (H<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> catalyst); (e) a + 400°C-40 min (H<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> catalyst); (f) single stage: 400°C-40 min (H<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> catalyst).

increase in gas. The heavier products in the first step at the lower temperature appeared difficult to catalytically upgrade without producing gas. Some retrogressive reactions are indicated to have produced less reactive asphaltenes.

Figure 12 illustrates the product distributions in two-step liquefaction using a tubing bomb then an autoclave in the first and second steps, respectively, varying the temperature and time in the first step (110). The influences of time and temperature are clearly shown in Fig. 12, suggesting an optimum condition of 400°C for 10 min, which provided an oil + asphaltene yield of 81% with only 9% gas and 10% preasphaltene + residue after the second step at 400°C under 100 atm hydrogen pressure. A higher-temperature (430°C) first step and short time (2 min) increased both gas and oil yields. A longer reaction time at this higher temperature accentuated this trend, decreasing the oil yield. Increasing the temperature even further at very short residence time (450°C, 0 min; heat-up time; ca. 2 min) gave far inferior results. Lower temperature (380°C) and longer time (20 min) provided a fairly high gas yield (24%) with less oil. Temperatures around 380–400°C appear optimal for the catalytic step in the present scheme.

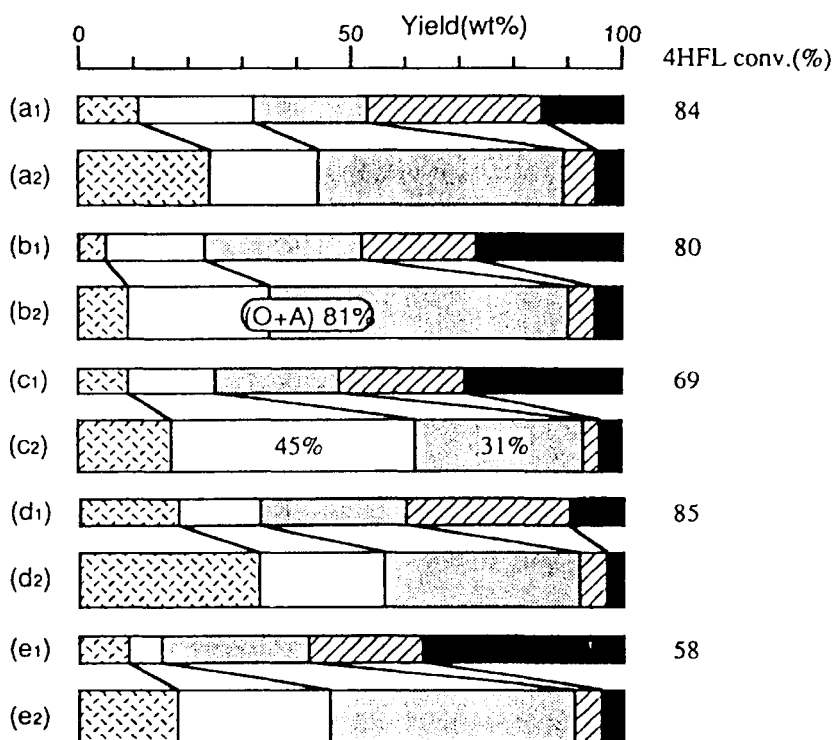


FIG. 12. Two-stage liquefaction using tube bomb/autoclave for each stage. First stage: no catalyst, tube bomb, (a1) 380°C-20 min; (b1) 400°C-10 min; (c1) 430°C-2 min; (d1) 430°C-5 min; (e1) 450°C-0 min. Second stage: 400°C-20 min, FeS<sub>2</sub> catalyst, autoclave.

### VIII. Catalytic Upgrading of Crude Coal Liquids in the Secondary Stage

The crude coal liquids produced in the primary stage must be upgraded in the second stage such that they can be further refined with products from petroleum crude into commercial products. Present coal liquid crudes consist of distillates, asphaltenes, preasphaltenes, residues, minerals, and catalysts of the primary stage. In upgrading this crude, one has several options in the choice of feed for the second stage, for example, distillate, distillate plus asphaltene, whole organic products without inorganic components, or the whole crude. Separation processes function as the interface between the primary and secondary stages. The separation process, although adding expense to the overall process, can contribute to substantial increases in valuable products. Processing easier feeds, such as light liquid distillates, may reduce the load on the catalysts while sacrificing precious products, thus wasting a considerable portion of the cost of the primary stage. Nevertheless, even the distillate from coal contains aromatic and polar organic compounds, which are certainly different from the corresponding fractions of petroleum crudes. The feed, which contains heavier polyaromatic components with large quantities of heteroatoms, unreacted coal, and inorganic solids, is very difficult to upgrade as it severely deactivates the catalyst and makes regeneration difficult.

The second stage is expected to regenerate the solvent for the primary stage. Hence, the reaction configuration, reaction conditions, catalysts, and solvents must be as carefully designed in this secondary upgrading stage as those of the primary stage.

#### A. INTERFACE OF PRIMARY AND SECONDARY STAGES—SOLID/LIQUID SEPARATIONS

Solid/liquid separation is usually required at the interface of the primary and secondary stages to allow optional upgrading of the crude coal liquids of the primary liquefaction stage, by removing mineral matter, unreacted coal, heavy products, and catalysts (111, 112). Distillation, anti-solvent extraction, and centrifugation have been conventionally employed in liquefaction processes (113, 114).

Direct close coupling of the primary and secondary stages has been investigated by Chevron and Wilsonville liquefaction facilities to improve liquefaction efficiency and liquid yield.

A multistage liquefaction process consisting of deashing, hydrogen-transfer liquefaction, catalytic depolymerization with  $\text{FeS}_2$ , catalytic hydro-

racking, and hydrotreating with Ni–Mo may be an attractive alternative in designing the most efficient liquefaction process. Such a multistage liquefaction process would include completing the coal conversion to distillate in the first two stages and upgrading the distillate in a third stage (115).

#### B. REACTIONS AND ROLES OF CATALYSTS IN THE SECONDARY STAGE

Crude coal liquids produced in the primary liquefaction stage can be further hydrotreated through hydrogenation and hydrocracking into gasoline and kerosene range distillates, from which heteroatoms can also be removed rather easily, together with petroleum streams of the same boiling range in conventional refineries. Preasphaltenes and asphaltenes in the crude are preferably depolymerized into oil selectively with minimum formation of coke and gases; however, their conversion to oil is rather difficult because of their resistance toward depolymerization. Thus, the objectives of the second stage are as follows:

1. selective upgrading of heavy liquids, especially asphaltenes and preasphaltenes to distillates
2. deep and efficient refining to remove heteroatoms, such as O, S, and N.

Asphaltenes and preasphaltenes are sent to the secondary stage after the removal of solids. Such feeds must be upgraded to distillates or at least hydrogenated such that on recycle to the primary stage, they are easier to hydrocrack. When the secondary stage is to be operated in a fixed-bed process, the primary concerns are catalyst lifetime and operability as influenced by reactor plugging. The NBCL group developed a Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified with Ca to control the activity while limiting coking (116). The catalyst has been shown to have stable activity for 8000 hr. However, its activity for distillate production is rather low. It was also reported that Ni–Mo hydrous titanium oxide (HTO) catalysts were comparable or superior to other commercial and novel formulations tested by Amoco for second-stage upgrading of coal-derived residues (34). Higher activity for hydrocracking as well as long life are still desired.

The present authors proposed the use of Ni–Mo supported on low-surface-area clay or titania as upgrading catalysts because of their low polarities, limited micropores, and strong interactions with Ni–Mo (117). Such properties are expected to exhibit unique activity and selectivity for the

TABLE I  
Catalysts and Some of Their Properties

|                                                | Commercial<br>cat.                       | Cat. -A <sup>a</sup> | Cat. -B <sup>a</sup>                               |      |
|------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------|------|
| Support:                                       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Natural clay         | TiO <sub>2</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |      |
| NiO (wt%):                                     | 6                                        | 3                    | 6                                                  |      |
| MoO <sub>3</sub> (wt%):                        | 12                                       | 6                    | 12                                                 |      |
| Surface area <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g): | 170                                      | 90                   | 20                                                 |      |
|                                                | Pore diameter (Å)                        | Pore volume (ml/g)   |                                                    |      |
|                                                | 30–100                                   | 0.31                 | 0.0                                                | 0.03 |
|                                                | 100–220                                  | 0.06                 | 0.40                                               | 0.01 |
|                                                | 220–400                                  | 0.0                  | 0.30                                               | 0.03 |
|                                                | 400–630                                  | 0.0                  | 0.34                                               | 0.04 |
|                                                | 630–1100                                 | 0.04                 | 0.15                                               | 0.04 |
|                                                | 1100–2100                                | 0.27                 | 0.12                                               | 0.10 |

<sup>a</sup> In-lab. preparation.

<sup>b</sup> Measured by the BET method.

heavy fractions of crude coal liquids. The authors examined the hydrotreatment of solvent-refined coal (SRC) from Wandoan subbituminous coal using the catalyst listed in Table I (117).

The products were solvent fractionated into hexane soluble (HS), hexane insoluble–benzene soluble (HI-BS), and benzene insoluble (BI) fractions. The yields of these solvent-fractionated products after hydrotreatment of SRC are plotted against the reaction time in Fig. 13. The overall activities of the catalysts were very similar to those of the commercial catalyst in spite of their lower surface areas. Both exploratory catalysts (Cat-A and Cat-B) showed similar reaction profiles, which were markedly different from those of the commercial catalyst. The BI fraction decreased over the exploratory catalysts equally as well as the over the commercial catalyst. However, the HS fraction hardly increased as long as the BI fraction was present. As the result, the HI-BS fraction increased to a maximum just before the BI fraction disappeared and then rapidly decreased to complete conversion after about 9 hr. The rate of HS formation increased correspondingly during this time. Thus, the exploratory catalysts were found to exhibit a preferential selectivity for conversion of heavier components of SRC, compared to the commercial catalyst. These results emphasize that the chemical and physical natures of the support are important in catalyst design (49).

## CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

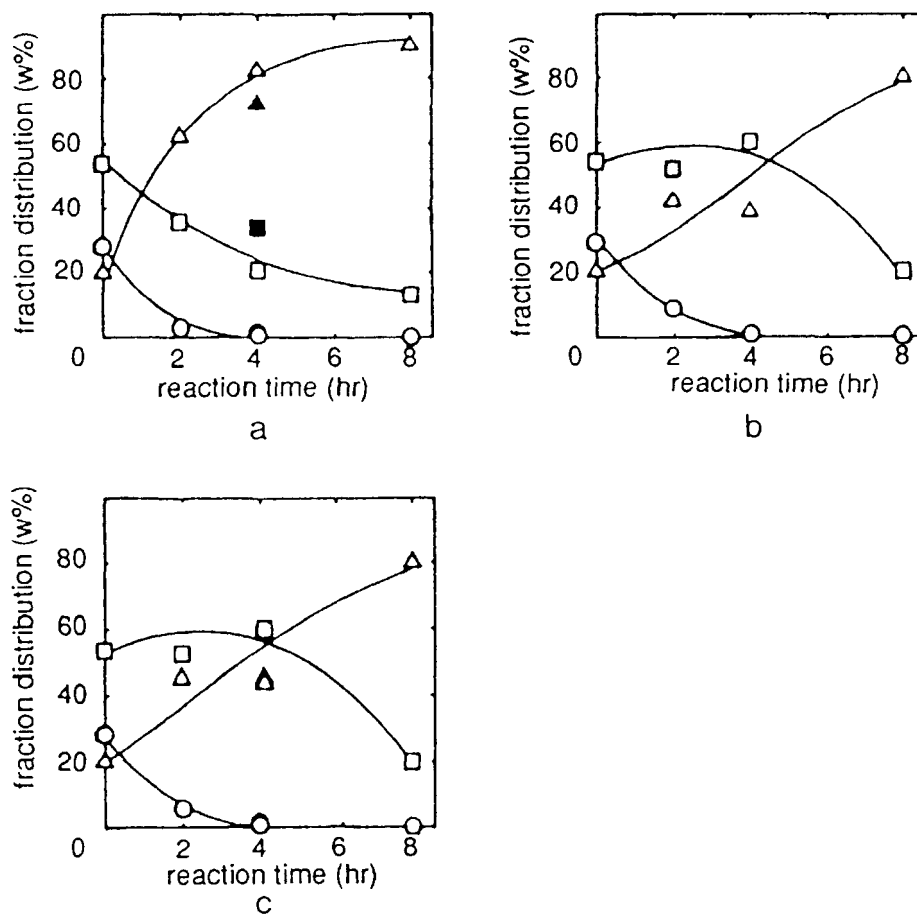


FIG. 13. The yields of solvent-fractionated products in the hydrotreatment of SRC vs reaction time. Catalyst: (a) commercial catalyst; (b) Cat.-A; (c) Cat.-B. Reaction conditions: SRC/Cat. ratio (weight), (a) and (c) 10/1; (b) 5/1; reaction temp, 380°C; H<sub>2</sub> initial pressure, 100 kg/cm<sup>2</sup>, BI (○); HI-BS (□); HS (△); open; first run; closed; second run.

### C. EFFICIENCY OF TWO- OR THREE-STEP UPGRADING IN THE SECONDARY STAGE

Removal of heteroatoms, especially nitrogen in heterocycles, is another important consideration in catalytic upgrading. Nitrogen located in condensed aromatics is difficult to remove, since the denitrogenation proceeds only after all aromatic rings are saturated (118). The authors have identified a two-step catalytic procedure for very effective denitrogenation that uses a Ni-Mo catalyst having very high hydrogenation activity at higher temperatures (119).

A single-step reaction at 430°C for 3 hr eliminated only 30% of the nitrogen from the heavy distillate of a Wandoan coal liquid (bp 350–500°C) as shown in Table II. In marked contrast, a 100% denitrogenation was

TABLE II  
*Two-Stage Hydrodenitrogenation of Coal Heavy Liquid Heavy Distillate*

| Run No. | Stage | Temperature (°C) | Time (hr) | Initial pressure (MPa) | Reaction pressure (MPa) | Catalyst (g) | Solvent  | N removal (%)    |
|---------|-------|------------------|-----------|------------------------|-------------------------|--------------|----------|------------------|
| 1       | 1     | 420              | 3         | 10                     | 23                      | 1            | <i>a</i> | 34               |
| 2       | 2     | 420              | 5         | 10                     | 23                      | 1            | <i>a</i> | 55               |
| 3       | 1     | 350              | 8         | 12                     | 24                      | 1            | <i>a</i> | 8                |
|         | 2     | 420              | 3         | 10                     | 23                      | —            | —        | 60 <sup>c</sup>  |
| 4       | 1     | 350              | 8         | 12                     | 24                      | 1            | <i>a</i> | 8                |
|         | 2     | 420              | 3         | 10                     | 23                      | 1            | —        | 79 <sup>c</sup>  |
| 5       | 1     | 350              | 8         | 12                     | 25                      | 1            | <i>b</i> | 23               |
|         | 2     | 420              | 3         | 10                     | 22                      | —            | —        | 81 <sup>c</sup>  |
| 6       | 1     | 350              | 8         | 12                     | 23                      | 1            | <i>c</i> | 33               |
|         | 2     | 420              | 3         | 10                     | 22                      | —            | —        | 89 <sup>c</sup>  |
| 7       | 1     | 350              | 8         | 12                     | 23                      | 1            | <i>d</i> | 26               |
|         | 2     | 420              | 3         | 10                     | 22                      | —            | —        | 100 <sup>c</sup> |
| 8       | 1     | 380              | 3         | 6                      | 13                      | 1            | <i>d</i> | 22               |
|         | 2     | 420              | 3         | 4                      | 11                      | —            | —        | 82 <sup>c</sup>  |
| 9       | 1     | 390              | 2         | 5                      | 12                      | 1            | <i>d</i> | 29               |
|         | 2     | 440              | 1         | 4                      | 11                      | —            | —        | 64 <sup>c</sup>  |
| 10      | 1     | 390              | 2         | 5                      | 12                      | 1            | <i>d</i> | 29               |
|         | 2     | 440              | 2         | 4                      | 11                      | —            | —        | 83 <sup>c</sup>  |

<sup>a</sup> 1-Methylnaphthalene (solvent : distillate—1 : 1).<sup>b</sup> 1-Methylnaphthalene (solvent : distillate—3 : 1).<sup>c</sup> 1 : 4 wt : wt pyrene: 1-methylnaphthalene (solvent : distillate—1 : 1).<sup>d</sup> 1 : 4 wt : wt fluoranthene: 1-methylnaphthalene (solvent : distillate—1 : 1).<sup>e</sup> Total N-removal for two stages.

achieved using two successive steps with fresh catalyst in each step [hydrogenation at 350°C, 8 hr and denitrogenation at 420°C, 3 hr (120)].

Structural analysis of polycondensed aromatic hydrocarbons in the hydrogenated coal liquid from the single-stage hydrogenation at 430°C suggested that insufficient hydrogenation of the aromatic rings including heterocyclic components was the major cause for its low degree of denitrogenation. Thus, the two-step hydrotreatment was much more effective for deep refining of coal liquids. Catalyst deactivation was also suppressed in the two-step hydrotreatment, as shown in Table III (21).

The most effective catalysts for the secondary step possess selective activity for hydrocracking of asphaltenes, preasphaltenes, and long-chain paraffins. The two-step hydrocracking procedure enables the acceleration of all reactions through extensive hydrogenation of polar aromatics at lower temperatures (<400°C) in the first step and successive hydrocracking of hydrogenated products at higher temperatures (~420°C) in the second step. Catalysts can be separately optimized for their respective purposes in each

## CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

TABLE III

*Two-Stage Hydrotreatment of Asphaltene in Australian Brown Coal Liquid: Effects of Two-Stage Concept on Catalyst Deactivation  
(Changes of Catalyst Activations and Weight in the Repeated Runs<sup>a</sup>)*

| Number of repeated run | $\Delta f_a$ | HDN(%) | ICW(wt%) |    |
|------------------------|--------------|--------|----------|----|
| 380°C for 3 hr         | 1            | 0.20   | 43       | 8  |
|                        | 2            | 0.20   | 38       | 8  |
|                        | 3            | 0.20   | 38       | 8  |
|                        | 4            | 0.20   | 38       | 8  |
|                        | 5            | 0.20   | 38       | 9  |
|                        | 6            | 0.20   | 37       | 9  |
|                        | 7            | 0.20   | 37       | 9  |
| 430°C for 3 hr         | 1            | 0.17   | 70       | 8  |
|                        | 2            | 0.16   | 65       | 9  |
|                        | 3            | 0.16   | 62       | 10 |
|                        | 4            | 0.16   | 58       | 11 |
|                        | 5            | 0.16   | 58       | 11 |
|                        | 6            | 0.16   | 58       | 12 |
|                        | 7            | 0.16   | 58       | 13 |
| Two stage <sup>b</sup> | 1            | 0.25   | 80       | 3  |
|                        | 2            | 0.23   | 75       | 4  |
|                        | 3            | 0.23   | 73       | 4  |
|                        | 4            | 0.23   | 72       | 5  |
|                        | 5            | 0.23   | 71       | 6  |
|                        | 6            | 0.23   | 71       | 6  |
|                        | 7            | 0.23   | 70       | 6  |

<sup>a</sup>  $\Delta f_a$ , change of carbon aromaticity before and after the reaction; HDN, nitrogen removal; ICW, increment of catalyst weight (THFI on the catalyst).

<sup>b</sup> 390°C for 2 hr and 430°C for 2 hr.

step of the hydrotreatment. Acid zeolites have been utilized in combination with Ni–Mo alumina catalysts for paraffin cracking (121). This catalyst system can also be accomplished in a two-step procedure.

Such two-step hydrotreatments are also effective for deep hydrodesulfurization of diesel fuel, heavy gas oil, and atmospheric residue, without producing fluorescent compounds or dry sludge, which are of current concern in petroleum refining, which must meet current regulations. Some results on two-step hydrodesulfurization of diesel fuel and hydrocracking of petroleum residue are summarized in Tables IV and V (22, 122). The combined use of suitable catalysts, as well as optimization of reaction conditions at the respective step, are very important in achieving deep desulfurization without color development and higher conversion without sludge formation.

TABLE IV  
*Two-Stage Desulfurization of Diesel Oil*

| Catalyst |        | Reaction condition<br>(°C·kg/cm <sup>2</sup> ·hr) |          | Sulfur<br>content<br>(wt%) | Color              |
|----------|--------|---------------------------------------------------|----------|----------------------------|--------------------|
| First    | Second | First                                             | Second   |                            |                    |
| CoMo     | CoMo   | 320-50-1                                          | 320-50-1 | 0.080                      | Transparent        |
| NiMo     | NiMo   | 320-50-1                                          | 320-50-1 | 0.074                      | Transparent        |
| CoMo     | NiMo   | 320-50-1                                          | 320-50-1 | 0.049                      | Transparent        |
| NiMo     | CoMo   | 320-50-1                                          | 320-50-1 | <0.05                      | Light fluorescence |
| CoMo     | NiMo   | 300-50-1                                          | 320-50-1 | 0.074                      | Transparent        |
| CoMo     | NiMo   | 340-50-1                                          | 320-50-1 | 0.051                      | Transparent        |
| CoMo     | NiMo   | 360-50-1                                          | 320-50-1 | 0.028                      | Transparent        |
| CoMo     | NiMo   | 320-50-1                                          | 300-50-1 | 0.109                      | Transparent        |
| CoMo     | NiMo   | 320-50-1                                          | 340-50-1 | 0.049                      | Transparent        |

TABLE V  
*Extensive Hydrocracking of VR from Arabian Crude without  
Sludge Formation*

| Catalyst | Conditions<br>(°C·h) |        | Recovery<br>(wt%) | DY <sup>a</sup><br>(wt%) | PQ <sup>b</sup> |
|----------|----------------------|--------|-------------------|--------------------------|-----------------|
|          | First                | Second |                   |                          |                 |
| KF-842   | 390-4                | —      | 95                | 39                       | g               |
|          | 420-4                | —      | 75                | 72                       | ng              |
|          | 390-3                | 420-1  | 94                | 68(82)                   | ng              |
| KFR-10   | 390-4                | —      | 98                | 41(49)                   | g               |
|          | 420-4                | —      | 91                | 74(83)                   | ng              |
|          | 390-3                | 420-1  | 94                | 66(79)                   | vg              |
|          | 390-3                | 420-3  | 94                | 70(82)                   | g               |
|          | 390-3                | 430-1  | 94                | 69(82)                   | g               |
|          | 390-3                | 440-1  | 93                | 81(90)                   | sg              |
|          | 390-3                | 440-1  | 95                | 81(89)                   | vg              |

<sup>a</sup> DY, 540°C distillate yield; ( ), 565°C distillate yield.<sup>b</sup> PQ, product quality; g, good; vg, very good; sg, somewhat good; ng, no good.D. DESIGN OF CATALYSTS FOR THE SECONDARY STAGE,  
PARTICULARLY MULTISTEP UPGRADING (123-127)

Catalysts of higher activity for hydrotreating have been investigated for petroleum refinement. Improvements through novel design of supports and methods for impregnation, calcination, and sulfidation are being sought to achieve higher catalyst dispersion on the support, no sintering during use,

optimal sulfide levels, and homogeneous distributions of catalytic species. Although some significant improvements are reported, more systematic investigations of the catalyst precursors and activation procedures are still necessary.

Catalysts for coal liquefaction require specific properties. Catalysts of higher hydrogenation activity, supported on nonpolar supports, such as titania, carbon, and Ca-modified alumina, are reasonable for the second stage of upgrading, because crude coal liquids contain heavy polar and/or basic polyaromatics, which tend to adsorb strongly on the catalyst surface, leading to coke formation and catalyst deactivation. High dispersion of the catalytic species on the support is very essential in this instance. The catalyst/support interactions need to be better understood. It has been reported that such interactions lead to chemical activation of the substrate (127). This is discussed in more detail in Section XIII.

## IX. Roles of Solvents in the Secondary Stage

Reaction solvents in the secondary stage of coal liquefaction play important roles in reducing catalyst deactivation by inhibiting the formation of coke from polar or polycondensed aromatic hydrocarbons, through hydrogen donation, and by removing coke precursors via dissolution from the catalyst surface (119, 120). Because of their excellent dissolving ability, four-ring aromatics are very beneficial solvent components. Such components are also easily hydrogenated during catalytic upgrading and become very effective hydrogen donors as well.

The authors reported an example of such solvent effects in the catalytic two-step denitrogenation of coal liquid distillates. With large quantities of added 1-methylnaphthalene or 20% added pyrene or fluoranthene, no additional catalyst is necessary for the second step to achieve high levels of denitrogenation.

The catalyst's resistance to coking may also be improved by the solvent while maintaining high catalytic activity. Hydrogen pressure can, thus, be reduced to 110 atm in a two-step hydrotreatment, as shown in Table II (21, 128). The two-step hydrotreatment assisted by the proper solvent not only improves the extent of hydrocracking and heteroatom removal, but it also allows the reduction of the hydrogen pressure required for efficient upgrading.

Aromatic solvents have been reported to prevent sludge formation during two-stage hydrocracking of petroleum atmospheric residue at high conversion by dissolving sludge precursors such as asphaltenes and heavy polar aromatics (22). Sludges that remain on the catalyst deactivate it through coke formation.

## X. Lifetime, Recovery, and Regeneration of Liquefaction Catalyst in the Primary and Secondary Stages

Coal and its derived liquids contain a number of catalyst poisons or poison precursors, which inevitably and severely deactivate the catalysts during the liquefaction process. The catalysts are deactivated via three major routes (129).

1. Carbonaceous substances and cokes cover the catalyst surface.
2. Mineral matter contaminates or coats the catalyst surface.
3. Chemical changes of catalytic species occur; for example, sulfide catalysts are converted to oxides or sulfates and chlorides are converted to oxides through oxidation or hydrolysis.

The difficulty in the recovery of catalysts from unreacted coal and minerals and the poor regenerability of used catalysts forces one to use disposable catalysts, especially in the primary stage. This increases the cost of coal liquefaction considerably. This section reviews the mechanism of catalyst deactivation, design of recoverable catalysts in the primary stage, and catalyst deactivation in the secondary stage.

### A. MECHANISM OF CATALYST DEACTIVATION IN THE COAL LIQUEFACTION

#### 1. *Deactivation by Carbonaceous Substances and Carbon (130–132)*

The catalysts commonly used in coal liquefaction are iron sulfide in various forms and complex sulfides of cobalt or nickel and molybdenum supported on aluminas that are acidic or at least polar. The organic substances derived from coal are mostly high-molecular-weight aromatic compounds, many of which contain oxygen and/or nitrogen functional groups. Some of them contain both basic nitrogens and acidic oxygens. These materials have low solubilities in the solvent because of their high molecular weights and strong molecular associations, even in the liquid phase. Such materials are preferentially adsorbed on the catalyst, where they are hydrogenated and hydrocracked and heteroatoms are removed. They then desorb into the liquid phase as the upgraded products of the liquefaction process. However, some of them may remain on the catalyst for extended periods of time, even if they are partially converted, because of acid–base or polar interactions with the catalyst surface or because of poor solubility in the solvent. While on the catalyst, adsorbates can be gradually converted into very heavy molecules because of insufficient hydrogen supply and/or low reactivity of

the adsorbate toward hydrogenation. Products that are difficult to desorb eventually become coke.

Aromatic compounds larger than naphthalene are thermally and catalytically labile toward condensation through their oligomers and carbonaceous derivatives (133). Hence, the organic substances, which stay on the catalyst for extended periods of time, become carbonaceous, irreversibly covering the catalyst surface. Such carbonaceous substances may also trap minerals, thus increasing the volume of coating materials.

The organic solids of fine size, such as inert macerals present in the starting coal, may also cover the surface or plug the pore mouth of the catalyst. However, this contribution to catalyst deactivation appears minor because their diffusion into the catalyst pores is limited. Thus, the carbon deposition on the catalyst surface principally takes place through strong substrate-catalyst interactions and long residence times of high molecular weight and polar substances. On the basis of this premise, it may be concluded that the nature of the catalyst surface, the properties and reactivity of coal, and coal-derived liquids and solvents are all important to the adsorption/desorption equilibrium and in hydrogenation (hydrogen transfer) of adsorbates, which influences carbon deposition and catalyst deactivation.

## 2. *Deactivation by Inorganic Deposits (134, 135)*

Two kinds of inorganic minerals are present in the coal; organic-bound ions and solid minerals such as clays and inorganic oxides, chlorides, sulfides, and sulfates. Although very fine grains of diameters less than 300 Å may penetrate into the catalyst pores and precipitate by further crystal growth, most inorganic solids are too large to plug catalyst pores. Adhesion of inorganic minerals to the catalyst surface does not appear to be strong; thus, they may be excluded as being a factor in catalyst deactivation. However, such solids may be trapped with catalytic solids in the preheater, precipitate on the reactor walls, or deposit on the bottom of the reactor as scales and sludges.

Precipitation of very fine solids originating from organic-bound ions that thermally decompose during the early stages of coal liquefaction appears to be a significant factor in catalyst deactivation. Basic ions, released by this decomposition, can neutralize the acidic sites of catalysts. More importantly, the carbonates, hydroxides, sulfides, and chlorides of sodium, calcium, magnesium, iron and titanium are major poisons as they crystallize on the surface of the catalyst and on the reactor walls. Such organic-bound ions can easily penetrate into catalyst pores and precipitate within the catalyst pores. This precipitation mechanism appears to be the common cause of scale and sludge formation, which accompanies other organic and inorganic solid depositions.

### 3. *Deactivation by Catalyst Transformation (136, 137)*

Liquefaction catalysts, such as sulfides, lose their catalytic activity, especially hydrogenation activity when they are transformed into sulfate or oxide. Even reduction of the extent of sulfiding leads to a significant loss in catalyst activity. The crystalline form of the catalyst may also influence the catalytic activity. Thus, the level of sulfur during coal liquefaction is critical. This can be controlled by the addition of sulfur additives.

Sintering, which reduces the active catalyst surface area, may also take place. However, little detailed information is presently available on this topic with respect to coal liquefaction.

### B. DESIGN OF RECOVERY AND REGENERATION OF CATALYST FOR THE PRIMARY STAGE (138-140)

The recovery, regeneration, and repeated reuse of the active catalyst are of prime importance in substantially reducing the overall cost of coal liquefaction. The used catalysts usually remain in the bottoms products, which consist of nondistillable asphaltenes, preasphaltenes, unreacted coal, and minerals. The asphaltenes and preasphaltenes can be recycled with the catalyst in bottoms recycle processes. However, unreacted coal and minerals, if present in the recycle, dilute the catalyst and limit the amount of allowable bottoms recycle because they unnecessarily increase the slurry viscosity and corrosion problems. Hence, these useless components should be removed or at least reduced in concentration. If the catalyst is deactivated, reactivation becomes necessary before reuse. Thus, the design of means for catalyst regeneration and recycle is necessary for an effective coal liquefaction process. Several approaches to achieving these goals are discussed below.

1. Complete removal of inert macerals and minerals from the starting coal and complete conversion of reactive macerals at the expense of excess production of hydrocarbon gases. In this situation, the recycled bottoms consist of only catalyst and heavy coal liquid products. Reactor designs should attempt to avoid catalyst deactivation, providing immediate reuse of the catalyst.

2. Chemical separation of the catalyst from the bottom products. Some coals, such as Australian brown coal, consist principally of reactive macerals and contain organically bound calcium and sodium, which almost exclusively produce carbonate and chloride minerals during liquefaction. The catalyst can be separated by extracting these minerals, which exist on the catalyst surface or as precipitates in the bottoms product.

3. Physical separation of the catalyst from the bottoms product. Specific gravity, particle size, and magnetic susceptibility of the catalyst could possibly provide the means for catalyst separation.

The first approach relies heavily on coal pretreatment. Although such pretreatment may be possible, the complete removal of inorganic minerals does not appear practical.

The second approach depends heavily on obtaining very specific coals, which may exist in only limited supplies. Carbonates and chlorides have been found to be easily extracted by weak acids, such as acetic acid, without harming catalysts such as FeS or Ni-MoS, although regeneration and re-sulfiding may be necessary because some of the sulfur may be replaced by oxygen during liquefaction. Catalyst deactivation by minerals deposition will not be of concern for coals extracted in this way.

Although the third approach is more general, proper catalyst design is essential. Dow proposed the use of a sulfide catalyst of very fine particles that can be recovered by centrifugation (76), although separation was tedious and never complete. Catalyst flotation may be possible; catalysts supported on carbon may allow facile flotation (42) and hydrophobic surfaces may also help catalysts to float in water.

The present authors proposed ferromagnetic supports, which can withstand liquefaction environment and conditions by their inherent nature or by protection with a carbon coating (141). Carbon has been recognized as an excellent support for FeS and Ni-MoS as described in the previous section (50). Very fine particles of ferrite are available. Coating with carbon can be performed through precipitation of polymers or pitches by the aid of suspension agents followed by carbonization (141). Catalyst deactivation by mineral and carbon deposition should be avoided for this approach to be feasible.

The removal of cations, such as sodium, calcium, magnesium, iron, and zinc from coal, by ion exchange is quite effective, as discussed earlier. If this is not done, cations can be labilized, through the decomposition of the organic functional groups to which they are bound, during the early stages of coal liquefaction, forming stable carbonates, chlorides, and oxides that grow into crystals large enough to be harmful to catalysts. Many oxide minerals present in the coal may not be strong poisons for catalysts because of their size and stability.

### C. DESIGN OF DURABLE CATALYST FOR THE PRIMARY STAGE (142, 143)

Recovered catalysts should maintain catalytic activity or at least possess regenerable sites for repeated use. Of prime importance, catalysts in the first stage of liquefaction can inhibit coke formation. Coke once produced on the catalyst is difficult to remove without burning, which inevitably converts iron sulfides to oxides and/or sulfates. In designing catalysts, low acidity or polarity may be appropriate so as not to strongly adsorb heavy, polar, or ba-

sic coal-derived intermediates. Highly porous catalysts may retain such materials until condensation takes place. But catalytic species such as iron sulfides should have high surface areas for high activity. Very small particle size or highly dispersed catalysts should be employed.

Electronic interactions between catalytic species and support have been reported to increase the hydrogenation activity (52). Carbon, titania, and zirconia may have potential in this area and should be considered for further investigation (124).

It is difficult to design a catalyst that can tolerate deposition of inorganic materials from organically bound sources. Such poison precursors should be removed or stabilized before the catalytic process as described earlier. Pores and pits on the catalyst surface may not trap solid catalyst poisons even if they are very fine. Again, poreless, very small particles are recommended.

It is not necessary or even desirable to achieve highly upgraded coal products in this initial liquefaction step as a sufficiently depolymerized and hydrogenated product can be further upgraded in a secondary step through hydrocracking and hydrotreating.

#### D. CATALYST DEACTIVATION IN THE SECONDARY STAGE

The secondary stage is conducted either after liquid–solid separation or in a close-coupled scheme. In the former case, inorganic solids as well as heavier and less soluble portions of coal liquids, such as preasphaltenes, are basically removed from the feed to the secondary stage, although their removal is never perfect, especially very fine particles. The coal liquid after separation still contains organometallic substances, carboxylate and phenolate salts. The most stable portion of such organometallics may decompose on the catalyst surface and poison it just as was described for the first-stage catalysts. Calcium, sodium, titanium, and magnesium are suspected to be major poisons. Such poisons can be extensively removed through acid extraction and neutralization of primary products. An acidic guard bed may also work to remove these organometallic poisons (144). It should be noted that fine solid particles of low reactivity that are not removed by separation processes basically pass through fixed-bed catalyst reactors. Hence, catalyst deactivation in the secondary stage is principally due to strong adsorption of heavy polar organic materials and their coking on the catalyst surface.

In the close-coupled scheme, all products and minerals are sent to the catalytic process. Heavy deposits of carbonaceous substances are inevitable. Heavy products of preasphaltene should be converted as much as possible in the primary stage. The detailed characterization of all products, including organometallics, suggests ways to convert or stabilize the poison precursors in the primary stage.

The solubility of unhydrogenated aromatic hydrocarbons is sometimes limited in excessively hydrogenated or hydrocracked solvents. Overhydrogenation of the solvent produces anti-solvent characteristics and may enhance phase separation at the last minute of the coal liquefaction (145). This is believed to be the mechanism of sludge formation in hydrocracking processes. Such sludges are essentially dissolved at higher temperatures; however, some of them tend to be adsorbed on the catalyst surface and eventually become carbonaceous poisons. The adsorption, and thus deactivation, is governed by the equilibrium solubility, dissolving ability of the solvent, and the properties of the catalyst surface. As discussed above for the primary stage, hydrogen donor solvents may react with carbonaceous products on the catalyst surface in the secondary stage. Hence, high conversions of carbonaceous deposit precursors should be incorporated into the primary stage design, such that all products are distillable or are severely modified so as not to be unharmed to the catalyst of the secondary stage.

## XI. Pretreatment of Coal and Coal Liquid

As described in a previous section, coal and its liquefied products are mixtures of complex organic and inorganic materials. Their pretreatment before their liquefaction, as well as prior to catalytic hydrotreatment, profoundly influences their reactivity and behavior (27, 146, 147).

Coal is conventionally washed or deashed according to the gravity differences to reduce its mineral matter and inert macerals. Such mineral reduction is very beneficial for liquefaction as it removes nonreactive substances that wear moving parts of pumps and valves and reduce the potential recovery of oil from solid residues. In addition, such solids may plug the catalyst bed. However, removal of all harmful substances may never be feasible. Different kinds of contaminants in the coal bring about their own specific problems. Hence, it is important to identify the particular species and their specific characteristics to design means for their removal and/or to render them harmless. If properly designed, the combination of donor solvents and catalysts offers the potential for almost complete conversion of coal into distillable oil, leaving no residue.

Deashing pretreatments activate even some of the unreactive macerals, such as semifusinite in Australian brown and subbituminous coals, which are difficult to solubilize in liquefactions using donor solvents. Such activation by the removal of cations appears to be characteristic of Gondwanan coals, although the treatment enhances the liquefaction potential of all coals. Figure 14 shows some results of Australian brown coal (Morwell) with tetrahydrofluoranthene (4HfI) and  $\text{FeS}_2$  catalyst under  $\text{H}_2$  pressure of

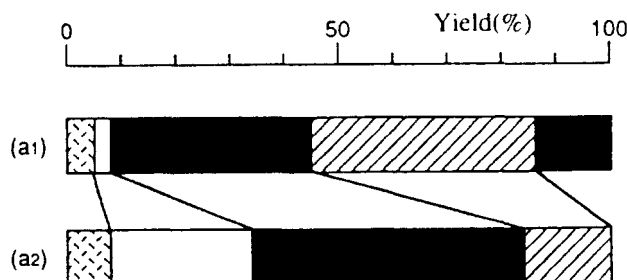


FIG. 14. Effect of decationizing pretreatment on the liquefaction. (a1) First-stage noncatalytic hydrogen-transferred Morwell coal in the two-stage hydrotreatment ( $400^{\circ}\text{C}$ -10 min, 20 atm  $\text{N}_2$ , tube bomb and molten tin bath, rapid heating)  $4\text{HFl}/\text{coal} \approx 3.0\text{g}/3.0\text{g}$ . (a2) Second-stage catalytic hydrotreated Morewell coal in the two-stage hydrotreatment ( $400^{\circ}\text{C}$ -20 min, 50 cc autoclave, slow heating).

$100\text{ kg}/\text{cm}^2$  after the deionizing pretreatment (148). Complete liquefaction appears to be possible under rather milder conditions.

In the coal liquefaction process, scales and sludges, formed on the reactor walls, cause severe problems, which limit long operation. The crystal growth of chlorides and carbonates appears to trigger their formation, trapping the other solids. Hence major problems may come from cations, which react with carbon dioxide or chloride ions to form insoluble crystalline solids. The intrinsic solids may not initiate the problem.

Cations bound to organic functional groups in the coal-derived products are oil soluble and can diffuse through the micropores of the solid catalyst, deactivating it as described in a previous section. Such ions can also bridge coal macromolecules, preventing dissociation and lowering their solubility during liquefaction. Hence, their removal from the coal reduces the catalyst deactivation and enhances the dissolution and depolymerization of coal macromolecules.

Preasphaltene, a heavy liquid product, is usually rich in polar functional groups, as they are sometimes called preasphaltol (76). Such groups still contain cations that limit their solubility and their removal from the catalyst surface.

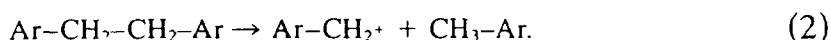
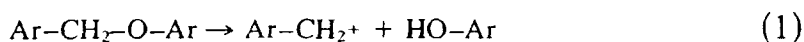
Because these problems are associated with cations, not general mineral substances, cation removal and/or stabilization by ion exchange is beneficial. Acid leaching and pretreatments that decompose the complexes of cations and oxygen groups can also remove or stabilize these cations. Alternatively, if particles of crystalline chlorides, carbonates, or hydroxides can be grown to sufficiently large size, they will not deposit on the catalyst surface, deposit into the pores of the catalyst, or precipitate on reactor walls. Hence, such pretreatments can be carried out before the catalytic upgrading stage by the aid of donors that suppress retrogressive reactions during the pretreatment (149, 150).

Thermal pretreatment can decompose carboxylic acids or their salts prior to liquefaction. The cations are stabilized as carbonates.

Acidic guard catalysts may be used to trap the ions (151). The guard catalyst can be regenerated by washing or by exchanging the deposited minerals. Coking on such guard catalysts should be carefully avoided.

## XII. Ionic Depolymerization of Coal (152–159)

Coal macromolecules contain ether, ethylene, and aryl-alkyl linkages that may be cleaved ionically as described in the following equations.



These acid-catalyzed reactions occur at temperatures lower than those used in conventional liquefaction processes. Phenol induces acid-catalyzed solvolytic reactions at temperatures as low as 120°C. The liquefied products contain chemically bound phenolic groups, a portion of which can be recovered by cracking.

Transition-metal halides have been reported to exhibit hydrogenation activity under hydrogen pressure in the temperature range of conventional liquefaction. The combination of acidic cracking and hydrogenation leads to the hydrocracking of polyaromatic rings (37), although the origin of hydrogen activation by the halides is not clear. Molten metals such as tin and zinc derived from their halides may have hydrogenation activity, especially when they are dispersed on the coal surface.

The most attractive feature of the halide catalysts is that they can liquefy coal at temperatures much lower than those of conventional liquefaction. Unfortunately, they are difficult to recover and recycle, and they are very corrosive. The halides may also react with sulfide or hydroxide, thus losing their acidity. Their acidity may also be neutralized with strong stable N-bases. In spite of their molten state, a large amount of halides is required.

## XIII. Prospects for Catalysts in Coal Liquefaction

In spite of extensive efforts to improve coal liquefaction, so far, coal-derived oils cannot compete with petroleum. The cost of coal liquefaction must be lowered to produce petroleum substitutes at a reasonable price.

The cost of coal liquefaction is most sensitive to the capital costs of the facility. Hence, higher yields of products at the same facility or fewer and/or

less expensive facilities are targets of future studies. The production of hydrogen is one of the most expensive component facilities. Less hydrogen consumption by less production of hydrocarbon gases is generally the preferred means to limit hydrogen-associated costs. However, one must consider that the nature of the gasification feed greatly influences the cost of the hydrogen plant. The cost of hydrogen generation from various feeds drastically increases in the following order: natural gas, coal, coal residue, char. Coal-derived hydrocarbon gases can be steam reformed along with supplemental natural gas for hydrogen generation.

Hence, the authors propose that an improved coal liquefaction process may be one in which complete conversion of coal with minimal formation of residue should be the primary goal, even if hydrocarbon gas yields increase. These hydrocarbon gases are easily converted to recover the hydrogen they consume.

A liquid/solid separation step is usually required before the catalytic reaction with nondisposable catalysts. This is an expensive step. To remove it, the catalyst must be compatible with the contaminating solids. Ebulating beds can partially satisfy this condition, but the rate of catalyst replacement becomes large if the deactivation is severe.

Solid coal is transported as a slurry. Hence, the solvent is necessary in any case. However, reduction of its amount is very critical to improving the productivity of the facility at reduced cost. The solvent requirement, especially after dissolution of coal, can be reduced by improved catalysts.

Finally, the presence of solid catalysts in coal liquid slurries limits the recovery of oil. Thus, lower catalyst requirements are desired.

All of these problems are related to the performances of the catalysts used in coal liquefaction. Very active, durable, recoverable, and regenerable catalysts are most wanted in the primary liquefaction stage, where catalyst poisons from asphaltenes and minerals are most severe. Multifunctional catalysts should be designed by selecting supports with specific functions, such as strong but favorable interactions with catalytic species, resistance to poisons, and improved properties to allow easy recovery, while maintaining high activity.

The catalytic functions, such as high hydrogenation activity under minimum pressure, high cracking activity with limited hydrogenation activity, balanced activity for hydrocracking, and selectivity for specific coal product fractions can be independently designed using consecutive multistep processes under optimal conditions in each reactor. Hydrogen pressures below 10 MPa are believed to reduce the cost of facilities significantly.

Lower-temperature liquefaction processes may be the targets of future research. As discussed previously, acidic catalysts can depolymerize coal at temperatures as low as 150°C. Thus so far, rather unconventional catalysts,

which may have unacceptable costs and corrosion problems, are reported (153, 154). Biochemical and biomimetic catalysts may also be expected to perform the reactions efficiently under milder conditions. Catalysts in liquid state are favorable, although no low-cost homogeneous catalysts yet known can hydrogenate aromatic rings. There is still a great opportunity for the discovery of new and improved coal liquefaction catalysts.

#### **XIV. Design of Multistage Coal Liquefaction with Catalysts Yet to Be Developed**

Using known catalysts or those yet to be developed, it may be possible to design multistage coal liquefaction that can achieve complete coal conversion under hydrogen pressure around 8 MPa at coal/solvent ratios of unity, producing 80% yields of oil and leaving no organic residue to be gasified. The major portion of the hydrogen necessary for stoichiometric conversion can be produced from gaseous hydrocarbon by-products with supplemental natural gas.

The removal of cations and thermal pretreatments to decompose carboxylates enhances reactivity and reduces the poisonous effects of minerals. Selected and specially prepared solvents, consisting of balanced donors and polyaromatic hydrocarbons, convert solid coal completely to liquid under 8 MPa, by virtue of their high boiling points. The remaining active minerals are transformed to nonpoisonous forms to avoid harm upgrading catalysts. Recoverable and regenerable catalysts are used to convert all coal products to distillable liquids while coproducing considerable gaseous hydrocarbon by-products. The solvent recycled to the primary step is very beneficial for this conversion if properly hydrogenated. The interface between primary and secondary stages is only flash distillation to separate distillates and solids. The recovered catalyst is regenerated and recycled.

Distillable products, together with solvent and solvent range products, are upgraded in the secondary stage. This distillate is first hydrogenated extensively. Then, hydrotreating and cracking of paraffins and heavy coal products are carried out on the respective fractions, using appropriate catalysts for the respective objectives. By the aid of proper guard beds, each step of each stage can be operated with fixed-bed catalyst processes.

When the primary stage leaves some asphaltenes in the product, the whole product, including the catalyst and solids, is sent to the secondary catalytic stage, using honeycomb-type catalysts of poreless supports to allow passage of all solids. Thus, flash distillation and catalyst recovery can be easily accomplished.

## XV. Concluding Remarks

By the end of this century, the supply of petroleum will reach a maximum and then decline slowly. On the other hand, the worldwide demand for liquid fuels will remain at present levels or even increase because of rapidly growing demands of developing countries. Thus, both saving energy and finding new supplies of liquid fuels are major tasks to be developed within these 10 years.

Coal liquefaction that can provide liquid fuels at the price of current petroleum (not cost but price) is one of the most important technologies that needs to be developed. The catalyst and control of its operating conditions are still key to technology for advanced coal liquefaction. The creative design of catalyst materials and reaction schemes is an important and challenging goal for the future.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. Paul B. Weisz for the invitation to review the topic of the present article. They also acknowledge Drs. O. Okhuma, Y. Mitarai, S. Ueda, the Ministry of Education, the Ministry of International Trade and Industry, and New Energy and Industrial Technology Development Organization for their long term support of our coal liquefaction research. The authors also express special thanks to Dr. D. D. Whitehurst and Dr. F. J. Derbyshire for their valuable comments on the manuscript.

## REFERENCES

1. Bergius, F., and Billiviller, J., Germany Patent 301, 231 (1919).
2. Zielke, C. W., Struck, R. T., Evans, J. M., Costanza, C. P., and Gouin, E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **5**, 158 (1966).
3. Lummus Co., "The C-E Lummus Clean Fuel From Coal Process," 1975.
4. Mochida, I., Sakanishi, K., Korai, Y., and Fujitsu, H., *Fuel Process. Technol.* **14**, 113 (1986).
5. Shinn, J. H., *Fuel* **63**, 1187 (1984).
6. Painter, P. C., Sobkowiak, M., and Youtheff, J., *Fuel* **66**, 973 (1987).
7. Sasaki, M., and Sanada, Y., *J. Pet. Inst. Jpn.* **34**, 218 (1991).
8. Larsen, J. W., and Basker, A. J., *Energy Fuels* **1**, 230 (1987).
9. Cartz, L., and Hirsch, P. B., *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **252**, 559 (1960).
10. Hatcher, P. G., *Energy Fuels* **2**, 40 (1988).
11. Wender, I., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **20** (4), 16 (1975).
12. Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H., and Toda, K., *Fuel* **67**, 1639 (1988).
13. Wei, X. Y., Shen, J. L., Takanohashi, T., and Iino, M., *Energy Fuels* **3**, 575 (1989).
14. Botto, R. E., Wilson, R., and Winans, R. E., *Energy Fuels* **1**, 173 (1987).
15. Larsen, J. W., Lee, D., and Shawver, S. E., *Fuel Process. Technol.* **12**, 51 (1986).
16. Mochida, I., Yufu, A., Sakanishi, K., Korai, Y., and Shimohara, T., *J. Fuel Soc. Jpn.* **65**, 1020 (1986).
17. Neavel, R. C., *Fuel* **55**, 237 (1976).
18. Derbyshire, F. J., Davis, A., Epstein, M., and Stansberry, P., *Fuel* **65**, 1233 (1986).
19. Burgess, C. E., and Schobert, H. H., *Fuel* **70**, 372 (1991).

## CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

20. Davis, A., Derbyshire, F. J., Mitchell, G. D., and Schobert, H. H., "Enhanced Coal Liquefaction by Low-Severity Catalytic Reactions," Report to U. S. Dept. of Energy, DOE-PC-90910-F1, p. 175. 1989.
21. Mochida, I., Zhao, X. Z., and Sakanishi, K., *Fuel* **67**, 1101 (1988).
22. Mochida, I., Zhao, X. Z., and Sakanishi, K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 234 (1990).
23. Whitehurst, D. D., Mitchell, T. O., and Farcasiu, M., "Coal Liquefaction—The Chemistry and Technology of Thermal Processes," p. 207. Academic Press, New York, 1980.
24. Poutsma, M. L., *Energy Fuels* **4**, 113 (1990).
25. McMillen, D. F., Malhotra, R., Hum, G. P., and Chang, S. J., *Energy Fuels* **1**, 193 (1987).
26. Kamiya, Y., Futamura, S., Mizuki, T., Kajioka, M., and Koshi, K., *Fuel Process. Technol.* **14**, 79 (1986).
27. Mochida, I., Yufu, A., Sakanishi, K., and Korai, Y., *Fuel* **67**, 114 (1988).
28. Mochida, I., Takayama, A., Sakata, R., and Sakanishi, K., *Energy Fuels* **4**, 398 (1990).
29. Malhotra, R., and McMillen, D. F., *Energy Fuels* **4**, 184 (1990).
30. Bate, K., and Harrison, G., *Fuel* **71**, 289 (1992).
31. Sakata, R., Takayama, A., Sakanishi, K., and Mochida, I., *Energy Fuels* **4**, 585 (1990).
32. Montano, P. A., Bommannavar, A. S., and Shah, V., *Fuel* **60**, 703 (1981).
33. Suzuki, T., Yamada, H., Sears, P. L., and Watanabe, Y., *Energy Fuels* **3**, 707 (1989).
34. Stephens, H. P., Dosch, R. G., and Stohl, F. V., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, 15 (1985).
35. Derbyshire, F. J., *Energy Fuels* **3**, 273 (1989).
36. Mobley, D. P., and Bell, A. T., *J. Catal.* **64**, 494 (1980).
37. Mizumoto, M., Yamashita, H., and Matsuda, S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, 394 (1985).
38. Hirschon, A. S., Wilson Jr., R. B., and Laine, R. M., *Appl. Catal.* **34**, 311 (1987).
39. Ogawa, T., Stenberg, V. I., and Montano, P. A., *Fuel* **63**, 1660 (1984).
40. Hirschon, A. S., and Laine, R. M., *Fuel* **64**, 868 (1984).
41. Farcasiu, M., and Smith, C., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **35**, 404 (1990).
42. Farcasiu, M., and Smith, C., *Energy Fuels* **5**, 83 (1991).
43. Bacaud, R., Besson, M., and Djega-Mariadassou, G., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **38** (1), 1 (1993).
44. Lacroix, M., Boutarfa, N., Guillard, C., Vrinat, M., and Breysse, M., *J. Catal.* **120**, 473 (1989).
45. Matson, D. W., Linehan, J. C., and Darab, J. G., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **38** (1), 14 (1993).
46. Hager, G. T., Bi, X. X., Eklund, P. C., and Derbyshire, F. J., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **38** (1), 34 (1993).
47. Pradhan, V. R., Hu, J., Tierney, J. W., and Wender, I., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **38** (1), 8 (1993).
48. Martino, A., Wilcoxon, J. P., Sylwester, A. P., and Kawola, J. S., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **38** (1), 21 (1993).
49. Mochida, I., Oishi, T., Korai, Y., and Fujitsu, H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23**, 203 (1984).
50. Derbyshire, F. J., DeBeer, V. H. J., Abotsi, G. M. K., Scaroni, A. W., Solar, J. M., and Skrovanek, D. J., *Appl. Catal.* **27**, 117 (1986).
51. Ehrburger, P., Mahajan, O. P., and Walker, P. L., *J. Catal.* **43**, 61 (1976).
52. Showa, Japanese Patent 57-132547 (1982).
53. Lewis, J. M., and Kydd, R. A., *J. Catal.* **132**, 465 (1991).

54. Morales, A., Ramirez de Agudelo, M. M., and Hernandez, F., *Appl. Catal.* **41**, 261 (1988).
55. DeCanio, E. C., Edwards, J. C., Scalzo, T. R., Storm, D. A., and Bruno, J. W., *J. Catal.* **132**, 498 (1991).
56. Cugini, A. V., Utz, B. R., Krastman, D., Hickey, R. F., and Balsone, V., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **36**, 91 (1991).
57. Hirschon, A. S., and Wilson, R. B., Jr., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **36**, 103 (1991).
58. Curtis, C. W., and Pellegrino, J. L., *Energy Fuels* **3**, 160 (1989).
59. Snape, C. E., Bolton, C., Dosch, R. G., and Stephens, H. P., *Energy Fuels* **3**, 421 (1989).
60. Pradhan, V. R., Herrick, D. E., Tierney, J. W., and Wender, I., *Energy Fuels* **5**, 712 (1991).
61. Suzuki, T., Yamada, O., Fujita, K., Takegami, Y., and Watanabe, Y., *Fuel* **63**, 1706 (1984).
62. Suzuki, T., Ando, T., and Watanabe, Y., *Energy Fuels* **1**, 294 (1987).
63. Suzuki, T., Yamada, H., Yunoki, K., and Yamaguchi, H., in "Proceedings, 1991 International Conference on Coal Science, Newcastle upon Tyne, 1991" p. 703.
64. Holloway, P. H., and Nelson, G. C., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **26**, 1352 (1977).
65. Takemura, Y., Satio, Y., Okada, K., and Koinuma, Y., *Energy Fuels* **3**, 342 (1989).
66. Curtis, C. W., and Cahela, D. R., *Energy Fuels* **3**, 168 (1989).
67. Ryan, T. A., and Stacey, M. H., *Fuel* **63**, 1101 (1984).
68. Mendez-Vivar, J., Campero, A., Livage, J., and Sanchez, C., *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 26 (1990).
69. Naumann, A. W., Behan, A. S., and Thorsteinson, E. M., in "Proceedings, 1982 International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum" (Ed: H. E. Bany, and C. N. Mitchel, Ed.), p. 313.
70. Yokoyama, S., Narita, H., Okutani, T., Kodaira, K., Yoshida, R., and Maekawa, Y., *J. Fuel Soc. Jpn.* **62**, 966 (1983).
71. Paradhan, V. R., Herrick, D. E., Tierney, J. W., and Wender, I., *Energy Fuels* **5**, 712 (1991).
72. Burgess, C. E., and Schobert, H. H., *Fuel* **70**, 372 (1991).
73. Cowans, B. A., Haltiwanger, R. C., and DuBois, M. R., *Organometallics* **6**, 995 (1987).
74. Joseph, J. T., *Fuel* **70**, 459 (1991).
75. Pelofsky, A. H., Ed., "Coal Conversion Technology," ACS Symp. Ser., Vol. 110. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1979.
76. Whitehurst, D. D., Ed., "Coal Liquefaction Fundamentals," ACS Symp. Ser., Vol. 139. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1980.
77. Charcosset, H., Bacaud, R., Besson, M., Jeunet, A., Nickel, B., and Oberson, M., *Fuel Process. Technol.* **12**, 189 (1986).
78. Derbyshire, F. J., Davis, A., Line, R., Satansberry, P. G., and Terrer, M-T., *Fuel Process. Technol.* **12**, 127 (1986).
79. Derbyshire, F. J., "Catalysis in Coal Liquefaction: New Directions for Research," IEA Coal Research, London, 1988.
80. Chillingworth, R. S., Hastings, K. E., and Potts, J. D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19**, 34 (1980).
81. Takase, S., Ushio, M., Oishi, Y., Morita, T., and Shioiri, T., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **27**, 697 (1982).

# CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

82. Sebenik, R. F., and Ference, R. A., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **27**, 674 (1982).
83. Quarderer, G. J., and Moll, N. G., US patent 4, 102, 775 (1978).
84. Okuma, O., Saito, K., Kawashima, A., Okazaki, K., and Nakako, Y., *Fuel Process. Technol.* **14**, 23 (1986).
85. Mochida, I., Takarabe, A., and Takeshita, K., *Fuel* **58**, 17 (1979).
86. Mochida, I., Iwamoto, K., Tahara, T., Korai, Y., Fujitsu, H., and Takeshita, K., *Fuel* **61**, 603 (1982).
87. Derbyshire, F. J., and Whitehurst, D. D., *Fuel* **60**, 655 (1981).
88. Bockrath, B. C., Finseth, D. H., and Illig, E. G., *Fuel Process. Technol.* **12**, 175 (1986).
89. Mochida, I., Takayama, A., Sakata, R., and Sakanishi, K., *Energy Fuels* **4**, 81 (1990).
90. Baldwin, R. M., and Vinciguerra, S., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **27**, 254 (1982).
91. Lambert, J. M., *Fuel* **61**, 777 (1982).
92. Derbyshire, F. J., Davis, A., Schobert, H., and Stansberry, P., *Prepr. Am. Chem. Soc. Fuel Chem. Div.* **35** (1), 51 (1990).
93. Mitchell, G. D., Davis, A., and Derbyshire, F. J., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1989," p. 751.
94. Attar, A., and Martin, J. B., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **26**, 73 (1981).
95. Miki, Y., and Sugimoto, G., *J. Fuel Soc. Jpn.* **62**, 408 (1983).
96. Comolli, A. G., MacArthur, J. B., and Stotler, H. H. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **27**, 104 (1982).
97. Montano, P. A., and Granoff, B., *Fuel* **59**, 214 (1980).
98. Montano, P. A., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **28**, 169 (1983).
99. Mochida, I., Moriguchi, Y., Shimohara, T., Korai, Y., Fujitsu, H., and Takeshita, K., *Fuel* **61**, 1014 (1982).
100. Kang, C. C., and Johanson, E. S., "Liquid Fuels from Coal" (R. T. Ellinton, Ed. ). Academic Press, New York, 1977.
101. Stephens, H. P., Stohl, F. V., and Padrick, T. D., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1981," p. 368.
102. Rosenthal, J. W., Dahlberg, A. J., Kuehler, C. W., Cash, D. R., and Freedman, W., *Fuel* **61**, 1045 (1982).
103. Kovach, S. M., and Bennelt, J., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **20**, 143 (1975).
104. Derbyshire, F., Davis, A., Schobert, H., and Stansberry, P., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **35** (1), 51 (1990).
105. Strobel, B. O., and Frieindrich, F., "Proceedings, International Conference on Coal Science 1989," p. 735.
106. Okuma, O., Yanai, S., Tachibana, S., Hirano, T., and Ida, T., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1989," p. 701.
107. Satoh, T., in "Proceedings, 7th AIST-NEDO/DOE-PETC Joint Technical Meeting, Coal Liquefaction, 1990," p. 27.
108. Gollakota, S. V., Vimalchand, P., Davies, O. L., Lee, J. M., Corser, M. C., and Cantrell, C. E., in "Proceedings, 8th AIST-NEDO/DOE-PETC Joint Technical Meeting, Coal Liquefaction, 1991," p. 23.
109. Sakanishi, K., Honda, K., Sakata, R., and Mochida, I., in "Proceedings, 5th Australian Coal Science Conference, 1992," p. 97.
110. Sakata, R., Sakanishi, K., and Mochida, I., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1991," p. 707.

111. Ward, J. W., and Qader, S. A., Eds., "Hydrocracking and Hydrotreating," ACS Symp. Ser., Vol. 20. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1975.
112. Whitehurst, D. D., Mitchell, T. O., and Farcasiu, M., "Coal Liquefaction," Academic Press, San Diego, 1980.
113. Sullivan, R. F., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **31** (4), 280 (1986).
114. Sullivan, R. F., and Frumkin, H. A., *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Fuel Chem.* **31** (2), 325 (1986).
115. Sakanishi, K., *J. Inst. Energy Jpn.* **72**, 354 (1993).
116. Masuyama, T., Kageyama, Y., and Kawai, S., *Fuel* **69**, 245 (1990).
117. Mochida, I., Sakanishi, K., Oishi, T., Korai, Y., and Fujitsu, H., *Fuel Process. Technol.* **10**, 91 (1985).
118. Mochida, I., Sakanishi, K., Korai, Y., and Fujitsu, H., *Chem. Lett.*, 909 (1985).
119. Mochida, I., Sakanishi, K., Oishi, T., Korai, Y., and Fujitsu, H., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1985," p. 63.
120. Mochida, I., Sakanishi, K., Korai, Y., and Fujitsu, H., *Fuel* **65**, 633 (1986).
121. Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., and Yoshimura, Y., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1985," p. 201.
122. Sakanishi, K., Ando, M., Abe, S., and Mochida, I., *J. Pet. Inst. Jpn.* **34**, 553 (1991).
123. Mochida, I., Sakanishi, K., Korai, Y., and Fujitsu, H., *Fuel* **65**, 1090 (1986).
124. Mochida, I., Sakanishi, K., Korai, Y., and Fujitsu, H., *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1212 (1986).
125. Mochida, I., and Sakanishi, K., *Fuel* **66**, 1584 (1987).
126. Sakanishi, K., Zhao, X. Z., Fujitsu, H., and Mochida, I., *Fuel Process. Technol.* **18**, 71 (1988).
127. Fujitsu, H., Ikeyama, N., and Mochida, I., *J. Catal.* **100**, 279 (1986).
128. Sakanishi, K., Zhao, X. Z., Fei, Y. Q., Korai, Y., Fujitsu, H., and Mochida, I., *Fuel Process. Technol.* **20**, 233 (1988).
129. Cable, T. L., Massoth, F. E., and Thomas, M. G., *Fuel Process. Technol.* **10**, 105 (1985).
130. Stiegel, G. J., Tisher, R. E., and Polinshi, L. M., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **22**, 411 (1983).
131. Yoshimura, Y., Shimada, H., Sato, T., Kubota, M., and Nishijima, A., *Appl. Catal.* **29**, 125 (1987).
132. Fleisch, T. H., Meyers, B. L., Hall, J. B., and Ott, G. L., *J. Catal.* **86**, 147 (1984).
133. Mochida, I., Kudo, K., Fukuda, N., Takeshita, K., and Takahashi, R., *Carbon* **13**, 135 (1975).
134. Bond, G. C., "Catalysis by Metals," p. 99. Academic Press, New York, 1962.
135. Hegedus, L. L., and McCabe, R. W., "Catalyst Deactivation" (B. Delmon and G. F. Froment, Eds.), p. 471. Elsevier, Amsterdam/New York, 1980.
136. Wynblatt, P., and Glostein, N. A., *Progr. Solid State Chem.* **9**, 21 (1975).
137. Wanke, S. E., and Flynn, P. C., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **12**, 93 (1975).
138. Topsde, H., Clausen, B. S., Candic, R., Wivel, C., and Morup, S., *J. Catal.* **68**, 433 (1981).
139. Vogelzang, N. W., Li, C.-L., and Schuit, G. C. A., Gates, B. C., Petrakis, L., *J. Catal.* **84**, 170 (1983).
140. Ralston, D., Govek, M., Crof, C., Jones, D. S., Totake, K., Klabunde, J. K., Woobsey, N. F., Baltisberger, R. J., and Stenverg, V. I., *Fuel Process. Technol.* **1**, 143 (1977/1978).
141. Mochida, I., Sakanishi, K., Kishino, M., Honda, K., Umezawa, T., and Yoon, S. H., *Prepr. Am. Chem. Soc. Fuel Chem. Div.* **38** (1), 93 (1993).

# CATALYSIS IN COAL LIQUEFACTION

142. Kageyama, Y., and Masuyama, T., in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1985," p. 157.
143. Mochida, I., Oishi, T., Korai, Y., Fujitsu, H., and Takeshita, K., *Fuel Process. Technol.* **7**, 109 (1983).
144. Thakur, D. S., and Thomas, M. G., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **23**, 349 (1984).
145. Crynes, B. L., "Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume" (M. A. Elliott Ed. ), p. 1991. Wiley, New York, 1981.
146. Mochida, I., Moriguchi, Y., Shimohara, T., Korai, Y., Fujitsu, H., and Takeshita, K., *Fuel* **62**, 471 (1983).
147. Mochida, I., Yufu, A., Sakanishi, K., Zhao, X. Z., Okuma, O., and Hirano, T., *J. Fuel Soc. Jpn.* **68**, 244 (1989).
148. Sakanishi, K., Sakata, R., Honda, K., and Mochida, I., Submitted for publication.
149. Mochida, I., Sakata, R., and Sakanishi, K., *Fuel* **68**, 306 (1989).
150. Sakanishi, K., Zhao, X. Z., Mochida, I., and Okuma, O., *J. Fuel Soc. Jpn.* **69**, 267 (1990).
151. Mochida, I., Sakanishi, K., Usuba, H., and Miura, K., *Fuel* **70**, 761 (1991).
152. Serio, M. A., Solomon, P. R., Kroo, E., Bassilakis, R., Malhotra, R., and McMillen, D. F., *Prepr. Am. Chem. Soc. Fuel Chem. Div.* **35** (1), 61 (1990).
153. Larsen, J. W., Pan, C.-S., and Shawver, S., *Energy Fuels* **3**, 557 (1989).
154. Baldwin, R. M., Kennar, D. R., Nguanprasert, O., and Miller, R. L., *Fuel* **70**, 429 (1991).
155. Olah, G. A., and Husain, A., *Fuel* **63**, 1427 (1984).
156. Olah, G. A., Bruce, M. R., Edelson, E. H., and Husain, A., *Fuel* **63**, 1130 (1984).
157. Heredy, L. A., and Neuworth, M. B., *Fuel* **41**, 221 (1962).
158. Shabtai, J., Oblad, H. B., Katayama, Y., and Saito, Y., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **30** (3), 495 (1985).
159. Shabtai, J., Skulthai, T., and Saito, Y., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **31** (4), 15 (1986).

## 第 2 回 液化触媒検討会（4 月度）

1. 日時 平成7年4月20（木） 14:00～17:00
2. 場所 NEDO特別会議室（28F）
3. 議題
- |                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| (1) 液化触媒の経済性に関する検討（NEDO、吉田主任研究員） | 14:00～14:30 |
| (2) 液化プロセスの改良について（NBCL、田村参与）     | 14:30～15:00 |
| (3) 現行触媒の可能性と開発課題                |             |
| ▪ 天然パイライト 触媒（NCOL、岡田参事）          | 15:00～15:30 |
| ▪ 合成硫化鉄触媒（旭化成、甲斐参与）              | 15:30～16:50 |
| ▪ 合成水酸化鉄触媒（NBCL、兼子グループリーダー）      | 15:50～16:10 |
| ▪ 触媒付着炭（三井造船、津久井課長）              | 16:10～16:30 |
| (4) 総合討論                         | 16:30～17:00 |

DP のイメージと触媒、調査票集約結果  
次回議題の提案、その他

## 液化触媒に関する工業的イメージ

### 1. はじめに（共通認識）

石炭液化の経済性因子の中で、触媒費の占める割合は意外に高いことは古くから知られている。それ故、ドイツの新IGではアルミ精錬の副産物である安価な赤泥を使い、また、アメリカのITSLでは沸騰床式反応塔を選定し、触媒使用量を少なくする方向で経済性を図ろうとしている。NEDOLにおいても、安価な鉄系触媒を使用するというのを、特長のひとつに挙げている。

ここで、平成2年度に実施したNEDOLの商業プラント経済性評価の感度分析の一部を示す。但し、触媒費としては液化用触媒（鉄系）、水添用触媒（Ni-Mo系）の2種を考え、水素製造用触媒については、ガス化やスチームリフォーミング等プロセス形態に多くのケースがあるため、触媒費の感度分析から除外した。

表1 NEDOL商業プラントにおける石炭、触媒及び液収率の感度

|                                                                                                                                                                                                                              | 3万 t/d CPの<br>基準値                    | 因子を10%変動した時の<br>液化粗油価格への感度 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| ・石炭単価                                                                                                                                                                                                                        | 4,200円/t coal<br>(29.7\$/t, 140¥/\$) | ± 2.5 %                    |
| ・触媒費                                                                                                                                                                                                                         | 760円/t coal                          | ± 0.35 %                   |
| ・液化油収率                                                                                                                                                                                                                       | 53.4 wt %                            | ± 4.0 %                    |
| 液化用触媒 600 円/t coal(単価 2 万円/t, 使用量3.0%/coal)<br>水添用触媒 160 円/t coal(単価 100万円/t, 使用量0.016%/coal)<br>注1) 水素製造用触媒は、製造形態に多くのケースがあるため、<br>触媒費の感度分析としては除外した。<br>注2) ユティリティも含めた石炭必要量は3万9千 t/dとなる。<br>注3) 水添用触媒はその後の見直しで、単価 150万円/tが妥当 |                                      |                            |

#### (1) 液化粗油価格に及ぼす触媒費の感度

液化粗油価格に及ぼす触媒費の感度は小さいように見えるが、触媒費の変動幅が他の因子に比べて大きいため、結果的に感度も大きくなる。

表1の感度分析においては、液化用触媒の単価を2万円/tと仮定しており、これは液化供給石炭あたり6000円に相当するが、もし液化用触媒の単価が14万円/tとなると、液化供給石炭あたり42000円に相当し、液化用触媒だけで原料石炭と同じ程度の

コスト占有率になる。

つまり、工業的にみるとそれだけ液化用触媒の単価や使用量が大きな問題であるということを認識しながら、触媒開発を進めなければならない。

## (2)感度分析から見た触媒費と液化油収率の関係

触媒量を減らすと液化油収率も減る。それでは、経済性の観点から、触媒量の減少に伴い液化油収率の低下をどこまで許容できるか、を検討してみたい。

表1の感度分析から、液化用触媒費600 円/t coal が200 円/t coal （3分の1の量）になった場合、液化油収率が53.4wt%から50.9wt%に低下してもイーブンとなる計算になる。逆に、液化用触媒費が1800円/t coal になった場合（単価が3倍）、液化油収率は60.8wt%以上に増大しないと経済性が成り立たない。

この両者の均衡関係を図1に示す。

## 2. 石油系プロセスにおける触媒費に関する一般的概念

石油精製プロセス（石油学会編）等において、一般的に触媒費がどの程度を占めているかを調査した。

|           |        |                       |
|-----------|--------|-----------------------|
| ・潤滑油水素化精製 | 0.4～11 | ¢/bbl                 |
| ・H-Oil    | 12     | ¢/bbl                 |
| ・ユニクラッキング | 2～7    | ¢/bbl                 |
| ・HDS      | 50     | ¢/bbl                 |
| ・メタノール合成  | 350    | 円/t・MeOH（290円/t・Coal） |

石炭液化は3万t/dで約10万bbl/dの液化油が製造される。ここで、上記のうち水素化精製や脱硫の最も高い値（50¢/bbl）を当てはめると、183円/t・Coal、メタノール合成のケースで290円/t・Coalである。

つまり、高付加価値の製品を合成する場合は別として、石炭液化のようなバルクで扱う商業プラントの場合、石炭換算での触媒費は300～500円/t・Coal程度に抑えるのが妥当であると思われる。

## 3. 石炭液化における触媒費の現状（海外プロセスとの比較）

表2に示すようにITS Lプロセスでは、1段目と2段目の沸騰床反応器でのNi-Mo触媒損失量は、石炭あたり0.22wt%である（第11回日米JTMにおけるHRIの資料、1994年9月）。この場合、触媒費は石炭1tあたり約3450円となり、原料石炭費と変わらない程多くかかることになる。また、上記の一般的な触媒占有費の約10倍も所要することになり、工業化の問題を抱えていると思われる。

一方、NEDOLプロセスでは、平成2年度に実施した経済性評価では、安価な液化用鉄系触媒が2万円/tで支給される（石炭あたりの消費量3wt%）こととしており、

溶剤水素化触媒と合計で、石炭1 tあたり約760円としていた。その後の見直しで溶剤水素化触媒の単価が150万円/tであるため、合計で石炭1 tあたり約855円程度となる（ケース－1）。

もし、液化用鉄系触媒の消費量が1/3の1.0 wt %まで減少（単価3万円/t）でき、かつスラリー濃度が50 wt %で溶剤水素化触媒の消費量も減少できるならば、合計触媒費は石炭1 tあたり約450円（ケース－2）となって、商業プラントの触媒占有費のレベルになる。

#### 4. 目標値（表2 参照）

- ①液化用触媒量：1.0 wt %/Coal、単価：約3.0万円/t
- ②水添用触媒量：0.01 wt %/Coal、単価：約150万円/t

表 2 石炭液化における触媒費の期待値（ITSLは参考値）

| プロセス                      | NEDOL<br>(ケース－1)            | NEDOL<br>(ケース－2)    | ITSL<br>(HRレクター) |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------|
| 液化触媒種                     | 鉄系                          | 鉄系                  | Ni-Mo系           |
| 消費量(wt%/db Coal)          | 3.0                         | 1.0                 | 0.220            |
| 単価（万円/t）                  | 2.0                         | 3.0                 | 150              |
| 石炭1tあたりのコスト（円）            | 600                         | 300                 |                  |
| 水素化触媒種<br>(LHSV = 1、寿命1年) | Ni-Mo系                      | Ni-Mo系              | Ni-Mo系           |
| 消費量(wt%/db Coal)          | 0.016 <sup>1)</sup>         | 0.010 <sup>2)</sup> |                  |
|                           | (スラリー濃度40wt%) (スラリー濃度50wt%) |                     |                  |
| 単価（万円/t）                  | 150                         | 150                 | (気相水添触媒)         |
| 石炭1tあたりのコスト（円）            | 255                         | 150                 | 150              |
| 合計コスト（円/t Coal）           | 855                         | 450                 | 3450             |

注) 1) 石炭1 t/h当たりの溶剂量は1.5 t/h

LHSV = 1とすると、水素化触媒量1.5 m<sup>3</sup> (= 1.2 t)

寿命1年とすると、1.2 / (24 × 310) = 0.0161%

2) 石炭1 t/h当たりの溶剂量は1.00 t/h

LHSV = 1とすると、水素化触媒量1.00 m<sup>3</sup> (= 0.80 t)

寿命1年とすると、0.80 / (24 × 310) = 0.0107%

## 5. NEDOLプロセスの液化用触媒の現状

NEDOLプロセスでは、①天然パイライト湿式粉碎品、②乾式合成硫化鉄、③触媒付着炭の3種類が候補に上がっている。これら3種類の触媒が、3万t/d商業プラントの規模で、概略どの程度のコストになるかを検討した結果を表3に示す。

### (1)天然パイライト湿式粉碎品

触媒使用量を3wt%として、0.5μmまで粉碎する場合（ケース1）と0.7μmまで粉碎する場合（ケース2）の両ケースを想定した。供給石炭1tあたり、ケース1では約1200円、ケース2では約800円となる。但し、海外立地を想定して電力単価を5～10円/kWhと安く見積もっている。

天然パイライトが高くなる大きな理由は、粉碎メディアであるボールが摩耗するため、補充しなければならないことであり、これが全体のコストの約32～38%を占める。また、ケース2でも約150基の粉碎機が必要となり、この点も問題である。

天然パイライトを工業化に結びつけるためには、①メディア摩耗量を少なくする方法を考える、②10倍程度の大型化を図る、ことがポイントとなろう。

因みに、目標の供給石炭1tあたり300円にするためには、ケース2で、触媒量使用量を1.1～1.2wt%に抑えなくてはならない。

### (2)乾式合成硫化鉄

触媒使用量を1.7wt%として検討した結果、供給石炭1tあたり約1100円となる（ケース3、但し1.7wt%時の液化油収率が不明）。

乾式合成硫化鉄のコストが高くなる要因は、用役費が他の方法に比べて数倍と大きいことである。一方、特長としては装置が一系列であること、硫黄をリサイクルできること（厳密にはコスト評価に組み込むべきである）、等が挙げられる。

乾式合成硫化鉄を工業化に結びつけるためには、①用役使用量を少なくすること、②触媒使用量自体も少なくすること、がポイントとなろう。

因みに、目標の供給石炭1tあたり300円にするためには、触媒量使用量を0.4～0.5wt%に抑えなくてはならない。

### (3)触媒付着炭

開発途上の触媒で、不確定な要素が高いが、使用量が少なくすむので最も経済的で将来性が期待される触媒である。またこれは、同時にレットダウンバルブや減圧塔固液分離の経済性向上にも寄与することになる。触媒使用量を0.6wt%として検討した結果、供給石炭1tあたり約500円となる（ケース4）。触媒付着炭のコストが高くなる要因は、原料となる硫酸第1鉄の単価が高いことである。一方、装置建設費が極めて安いことが特長である。

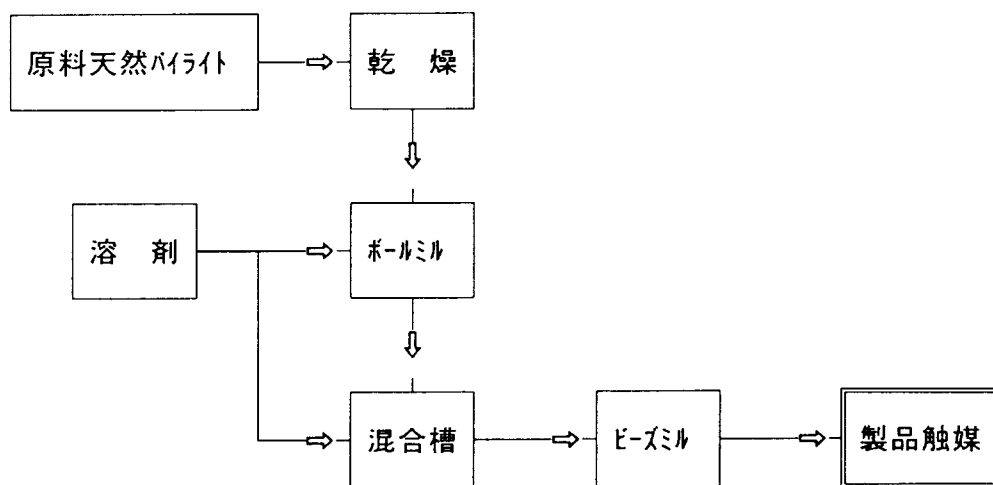
触媒付着炭を工業化に結びつけるためには、安価な原料で代替することがポイントとなろう。

因みに、目標の供給石炭1tあたり300円にするためには、触媒量使用量を0.3～0.4wt%に抑えるか、安価な原料を選定しなくてはならない。

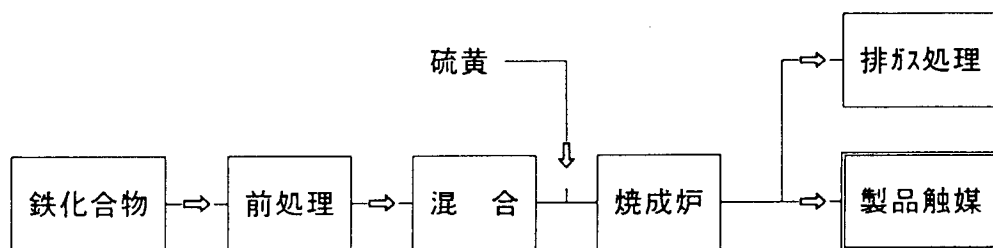
#### (4)総合整理

3種類の概略製造工程とそれぞれの長所及び短所を整理してみると次のようになる。

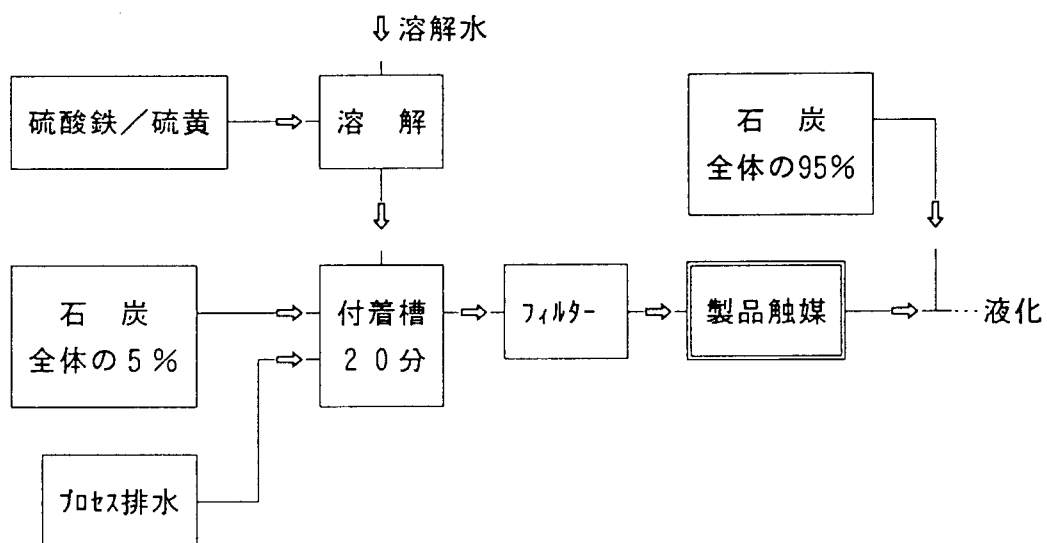
##### ①天然パイライト



##### ②乾式合成硫化鉄

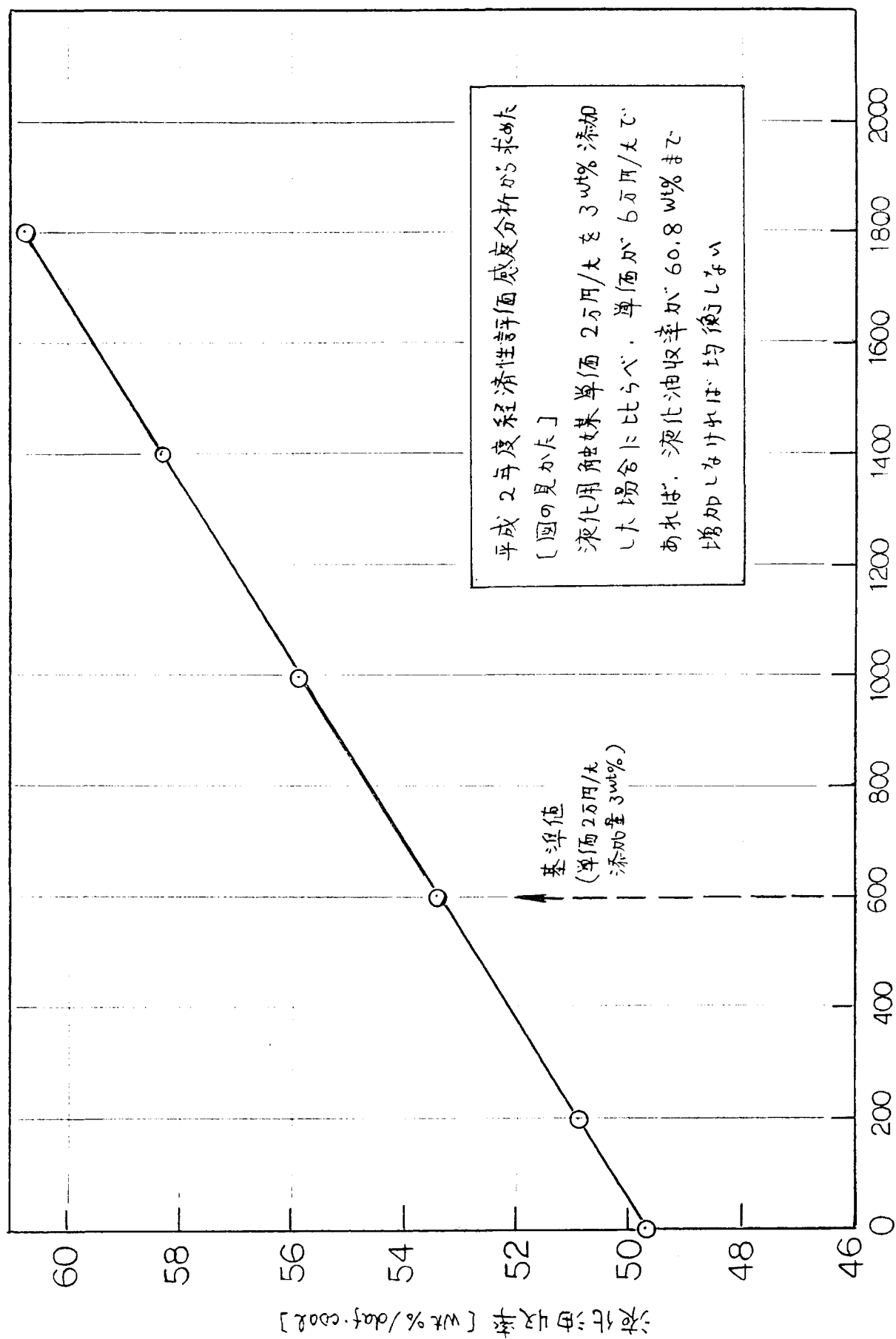


##### ③触媒付着炭



NEDOLプロセスにおける3種類の液化用触媒の長所と短所

|         | 長 所                                                                                                                                                      | 短 所                                                                                                                                                  |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 天然パイライト | <ul style="list-style-type: none"> <li>・装置構成が単純</li> <li>・粒径を容易に制御できる<br/>(用役費を制御できる)</li> <li>・粉碎粒径により最適経済性もあり得る</li> </ul>                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>・粉碎メディアの摩耗が問題</li> <li>・スケールアップ 効果が小さい<br/>(系列数が多い)</li> <li>・原料の種類により製品の品質が変化する</li> <li>・硫黄が副製する</li> </ul> |
| 乾式合成硫化鉄 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・スケールアップ 効果が大きい</li> <li>・製品の品質が安定<br/>(地域に依存しない)</li> <li>・硫黄が副生する</li> <li>・使用量の少ない領域で、さらなる効果が期待できる？</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・装置構成がやや複雑</li> <li>・経済性が問題</li> <li>・粒径の制御が困難<br/>(用役費の制御が困難)</li> </ul>                                     |
| 触媒付着炭   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・装置構成が単純で建設費が安い</li> <li>・全体の石炭の約5%に付着処理をし、原石炭と混合</li> <li>・使用量が少ないため、他の装置にもよい効果あり</li> <li>・硫黄が副生しない</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・不確定要素が残っている</li> <li>・原料の硫酸第1鉄の単価が高い</li> </ul>                                                              |



石炭供給量1tに対する液化用触媒費 [円/t-coal]

図1 液化用触媒費とそれに均衡する液化油収率の関係

表 3 液化用触媒の種類と概略コストの検討 (液化規模 3万t/d)

(前提条件: ケース 1~2 はNCOL、ケース 3 は旭化成、ケース 4 は三井造船が試算した結果に基づき整理した)

1994. 1.10

| ケースおよび触媒種<br>液化油<br>価格に及ぼす因子 | ケース - 1                                    | ケース - 2                                  | ケース - 3                                   | ケース - 4                                  |
|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
|                              | 湿式天然バライト (0.5 $\mu$ m)                     | 湿式天然バライト (0.7 $\mu$ m)                   | 乾式合成硫化鉄                                   | 触媒付着炭 (0.1 $\mu$ m)                      |
| (1)触媒使用量 (wt%db)<br>(t/d)    | 3.0<br>900                                 | 3.0<br>900                               | 1.7<br>500                                | 0.6<br>180                               |
| (2)原料費等                      |                                            |                                          |                                           |                                          |
| ・天然バライト 購入費 (千円/t)           | 5.0                                        | 5.0                                      | 鉄鉱石 6.3                                   | —                                        |
| ・天然バライト 輸送費 (千円/t)           | 2.0                                        | 2.0                                      | その他 4.7                                   | —                                        |
| ・硫酸第1鉄単価 (千円/t)              | —                                          | —                                        | —                                         | 18.0                                     |
| 触媒1t当たりの使用量 (t/t)            | —                                          | —                                        | —                                         | 3.92                                     |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | —                                          | —                                        | —                                         | 70.5                                     |
| ・溶融硫黄単価 (千円/t)               | —                                          | —                                        | —                                         | 30.0                                     |
| 触媒1t当たりの使用量 (t/t)            | —                                          | —                                        | —                                         | 0.36                                     |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | —                                          | —                                        | —                                         | 10.8                                     |
| 小 計 (千円/t)                   | 7.0                                        | 7.0                                      | 11.0                                      | 81.3                                     |
| (3)建設費 (保全費含む)               | [298基]                                     | [151基]                                   | [1基]                                      | [5基]                                     |
| 製造装置 粉砕装置建設費 (億円)            | 164                                        | 83                                       | 124                                       | 32                                       |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | (16,400 × 0.25)<br>/ (310)(900)<br>= 14.70 | (8,300 × 0.25)<br>/ (310)(900)<br>= 6.69 | (12,400 × 0.25)<br>/ (310)(500)<br>= 20.0 | (3,200 × 0.25)<br>/ (310)(180)<br>= 4.44 |
| (4)用役費                       |                                            |                                          |                                           |                                          |
| ・電力使用量 (kWh/t)               | 660                                        | 380                                      |                                           | 200                                      |
| 電力単価 (円/kWh)                 | 5.00                                       | 5.00                                     | 用役費 35.0                                  | 5.00                                     |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | 3.30                                       | 1.90                                     |                                           | 1.00                                     |
| ・燃料使用量 (kg/t)                | 7.9                                        | 7.9                                      |                                           | —                                        |
| 燃料単価 (円/kg)                  | 10                                         | 10                                       |                                           | —                                        |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | 0.08                                       | 0.08                                     |                                           | —                                        |
| ・冷却水使用量 (t/t)                | 45                                         | 26                                       |                                           | —                                        |
| 冷却水単価 (円/t)                  | 6                                          | 6                                        |                                           | —                                        |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | 0.27                                       | 0.16                                     |                                           | —                                        |
| (5)ボール消耗費                    |                                            |                                          |                                           |                                          |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | (12.30)                                    | (10.0)                                   |                                           | —                                        |
| (6)人件費                       |                                            |                                          |                                           |                                          |
| 触媒1t当たりのコスト (千円/t)           | 0.50                                       | 0.50                                     | 1.2                                       | 0.50                                     |
| 合 計 (触媒単価) (千円/t)            | 38.15                                      | 26.33                                    | 67.2                                      | 87.24                                    |
| 石炭1t当たりのコスト (円/t)            | 1145                                       | 790                                      | 1142                                      | 523                                      |
| [電力単価10円/kWhの場合]             | [1245]                                     | [847]                                    |                                           | [529]                                    |

1994. 3. 23.

## 天然パイライト触媒のコスト見積り

(概算)

日本コールオイル㈱ 技術部

## 前提

|                                                     |                                 |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| 石炭液化プラント規模                                          | 30,000 t-DC <sup>*1</sup> / 日   |
| 年間稼働日数                                              | 330 日                           |
| 液化触媒添加率                                             | 3 wt % (DNP <sup>*2</sup> / DC) |
| 目標平均粒径                                              | 湿式 0.5 $\mu$<br>乾式 0.7 $\mu$    |
| (* <sup>1</sup> 乾燥石炭      * <sup>2</sup> 乾燥天然パイライト) |                                 |

## 1. 固定費の算出

## \* 基準

|                |                        |
|----------------|------------------------|
| ・減価償却費 (対設備費)  | 金利 7.2 %      10 年均等払い |
| ・保全工事比率 (対設備費) | 5.0 %                  |
| ・固定資産税、損害保険料   | 略                      |

## \* 設備費積算

## (1) 粉碎機

|    |             |                                                                             |
|----|-------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 湿式 | パールミル       | PM-DCP 4                                                                    |
|    | 目標粒径        | 0.5 $\mu$ (d <sub>50</sub> )                                                |
|    | 処理量         | 140 kg/hr 基                                                                 |
|    | 理論台数        | $900 \text{ t/d} / 0.140 \text{ t/hr} \times 24 \text{ hr} = 268 \text{ 基}$ |
|    | 想定稼働率       | 90%                                                                         |
|    | 必要台数        | 298 基                                                                       |
|    | 単価          | ¥ 4840 万 / 基                                                                |
|    | 総価格         | ¥ 144 億                                                                     |
| 乾式 | スーパーハイグッドミル | SH-800                                                                      |
|    | 目標粒径        | 0.7 $\mu$                                                                   |
|    | 処理量         | 220 kg/hr 基                                                                 |
|    | 理論台数        | $900 \text{ t/d} / 0.22 \text{ t/hr} \times 24 \text{ hr} = 170 \text{ 基}$  |
|    | 想定稼働率       | 90%                                                                         |
|    | 必要台数        | 189 基                                                                       |
|    | 単価          | ¥ 13,500 万                                                                  |
|    | 総価格         | ¥ 255 億                                                                     |

(2) その他の機器（湿式・乾式共）

$$(150\text{t/d P.P. 用の見積り額}) \times \left[ \frac{30,000\text{t/d}}{150\text{t/d}} \right]^{0.6} = 20\text{億円}$$

(3) 据付工事費（湿式・乾式共） 調達機器費の5%

\* 直接労務費積算

（平均単価 ￥1,000 万/人・年）

|       |     |
|-------|-----|
| 4直3交代 | 12人 |
| 保全管理  | 2人  |
| 責任者   | 1人  |

$$\text{計 } 15\text{人} \times ￥1,000 \text{ 万/人・年} = ￥15,000 \text{ 万/年}$$

2. 変動費の算出

(1) 原料費（天然パイライト） 鉄鉱石と同等とみなす。

(2) 粉碎電力費

・ 所要電力（業者見積り）

湿式（パールミル） 660 kwh / t - DNP

乾式（スーパーハイブリッドミル） 390 kwh / t - DNP

・ 電力単価 ￥15 / kwh

(3) 乾燥用燃料費（天然パイライト中の水分を5wt%とする）

・ LPG使用量（業者見積り） 7.9kg / t - DNP

・ LPG単価 ￥200 / kg

(4) 冷却水

・ 使用量（業者見積り）

湿式粉碎（粉碎部冷却用） 45 t / t - DNP

乾式粉碎（加圧オイル、循環窒素ガス冷却用） ?

・ 冷却水単価 ￥120 / t

(5) N<sub>2</sub> ガス費（粉碎雰囲気調整用）

・ 使用量（業者見積り）

湿式 0 N m<sup>3</sup> / t - DNP

乾式(10%リーク補充用) 1,100 N m<sup>3</sup> / t - DNP

・ N<sub>2</sub> ガス単価 ￥5 / N m<sup>3</sup>

結果

天然パイライト粉砕コスト

(単位 ¥/t-DNP)

(処理量 900t-DNP/日)

| 粉砕方式              | 湿式粉砕   |        | 乾式粉砕     |
|-------------------|--------|--------|----------|
| 平均粒径              | 0.5 μ  | 0.7 μ  | 0.7 μ    |
| 変動費               |        |        |          |
| 原料費 (天然パイライト)     | 5,000  | 5,000  | 5,000    |
| 粉砕電力費             | 9,900  | 5,700  | 5,900    |
| 乾燥用 LPG           | 1,600  | 1,600  | 1,600    |
| 冷却水 (粉砕器用)        | 5,400  | 3,100  | ?        |
| N <sub>2</sub> ガス | 0      | 0      | 5,500    |
| 固定費               |        |        |          |
| 減価償却費             | 11,600 | 6,700  | 19,500   |
| 保全工事費             | 2,800  | 1,600  | 4,600    |
| 直接労務費             | 500    | 500    | 500      |
| 粉 砕 コ ス ト         | 36,800 | 24,200 | 42,600÷? |

\* 参考用 (推定精度低い)

〔粉砕電力費、冷却水使用量、設備費を、0.5 μ粉砕のケースの57.5%にTake〕

## 加化式の検討結果

1994.7月の通算報告会で説明

### 9)スケールアップ乾式製法の検討

光和精鉱設備(300φ炉),富士テスト炉(100φ炉)を使って基礎研究,製造研究を行ない、併せて製造した触媒を2.4t/d PDUへ供給した。

### 10)合成硫化鉄のコスト的検討

- ・ 液化触媒コストの目標: 液化油の3%

(H-Coal 30,000t/y7\*ラントの触媒+薬品/液化油=8.4%)

- ・ 液化油: Exxon 2,000年時予想 60,000円/kg

- ・ 触媒許容コスト:

|            | 触媒許容コスト | 原材料コスト    |
|------------|---------|-----------|
| 触媒 2% 対石炭  | 50円/kg  | 約 30円/kg  |
| 触媒 0.4%対石炭 | 250円/kg | 約 150円/kg |

- ・ 乾式法による触媒コスト試算(触媒量 500t/d = 石炭 30,000t/d×1.7%として)

鉄鉱石 7円/kg×0.9kg/kg = 6.3

その他 4.7

用役 35.0

労務費 1.2

設備関連固定費(投資の25%) 20.0

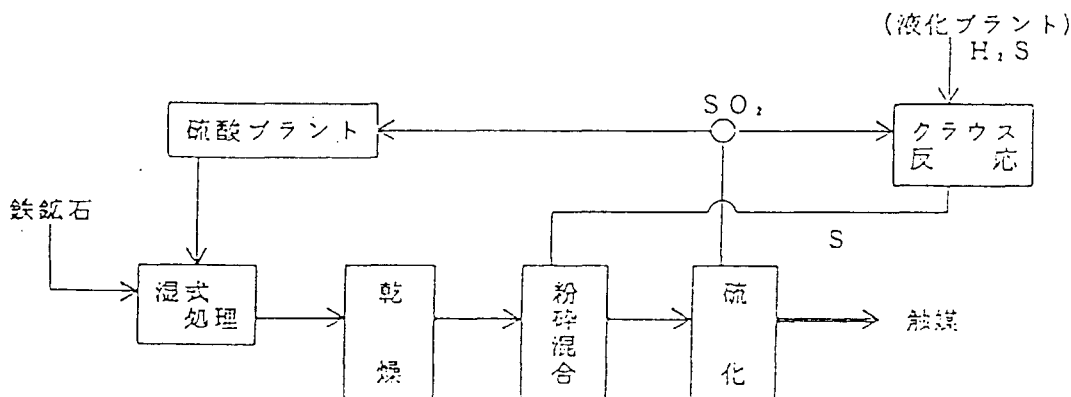
金利・諸経費(投資の20%) 13.4

計 80.6円/kg

\*注)

超概算値であり投資額および固定費、金利等算出については再検討を要する。

商業規模 触媒製造方式ブロックフロー(硫酸併産型)



コストダウンのためには

硫酸鉄購入 → 鉄鉱石

硫化剤 → 液化副生硫黄

### 11)将来の触媒テーマ(提案)

- ①鉄鉱石の直接硫化(硫酸処理併用)

- ②鉄鉱石処理方法の検討

- ・ 分解促進法(前処理との組合わせ)

- ・ 他種金属の含浸、担持効果

$NiS_{1.5} > CoS > NiS > Ni(OH)_2 \approx Co(OH)_2 \approx$  無処理 / S

- ③触媒の高分散化

$CoS, Fe_3S_4, Ni(OH)_2$  など0.5%金属対石炭でも高活性

(合成硫化鉄 3%投入時とほぼ同等の活性)

触媒付着炭調製における触媒コスト（試算），試算ベース；平成5年度ワンドアン炭についてのピーカー試験結果

| I 設計条件        |                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| 1. 石炭液化プラント規模 | : 6,000 t/d (Dry coal)                                |
| 2. 触媒量 (反応時)  | : 0.6 wt% (as Fe+S)                                   |
| 3. 被付着炭量      | : 5.0 wt% × 6,000 = 300 t/d                           |
| 4. 触媒付着量      | : 7.63 wt% on dry coal<br>(as Fe or 12.0 wt% as Fe+S) |
| 5. 鉄付着率       | : 86.0 wt%                                            |

| II 原料類                                            |                     |
|---------------------------------------------------|---------------------|
| 1. 硫酸第一鉄 (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) * | 単価: 18 円/kg 純度: 94% |
| 2. 硫黄                                             | 単価: 30 円/kg 溶解硫黄    |
| 3. アンモニア源                                         | 石炭液化プロセス排水 (全量自給)   |
| 4. 用水: 硫酸第一鉄溶解用……排水処理水を使用                         |                     |
| * 硫酸第一鉄を100t/d規模で継続購入するという条件                      |                     |
| ・生産地～サイト (数百km程度): 15-20 円/kg (概算)                |                     |
| ・生産地工場出荷価格: 5-6 円/kg (概算)                         |                     |

| III 設備費, 用役費                |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. 設備費 (下記フローに基づく): 640 百万円 |                              |
| 4年償却として                     | 640/4/6000/365=73.1 円/t-coal |
| 2. 電力: 300 kw @15 円/kwh     |                              |
|                             | 300/6000/24*15 = 18 円/t-coal |

(1) 硫酸第一鉄 (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 使用量

$$\text{Fe}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 56 / (56 + 32 + 64 + 126) = 0.2014$$

$$300 \text{ t/d} \div 0.0763 / 0.2014 = 113.65 \text{ t/d as FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$300 \text{ t/d} \div 0.0763 = 22.89 \text{ t/d as Fe}$$

純度 94%、付着率 86% として。( ) 内は純度 90%、付着率 80% の場合

$$\begin{aligned} \text{必要量} &= 113.65 / 0.94 / 0.86 = 140.59 \text{ t/d} & (157.85 \text{ t/d}) \\ &= 140.59 \text{ t/d} \times 18 \text{ 円/kg} \times 1000 \text{ kg/t} = \text{¥}2,530,620/\text{d} & (\text{¥}2,841,250/\text{d}) \end{aligned}$$

## (2) 硫黄 (S) 使用量 (S/Fe=1 として)

$$(S/32) / (Fe/56) = 1 \text{ より}$$

$$\begin{aligned} S &= 32 / 56 \times Fe = 0.571 \times Fe = 0.571 \times 22.89 = 13.07 \text{ t/d as S} \\ &= 13.07 \text{ t/d} \times 30 \text{ 円/kg} \times 1000 \text{ kg/t} = \text{¥}392,100/\text{d} \end{aligned}$$

## (3) 薬剤費用

$$\begin{aligned} \text{硫酸第一鉄} + \text{硫黄} &= 2,530,620 + 392,100 = \text{¥}2,922,720/\text{d} & (\text{¥}3,233,350/\text{d}) \\ &= \text{¥}487.12/\text{ton-coal} & (\text{¥}538.89/\text{ton-coal}) \end{aligned}$$

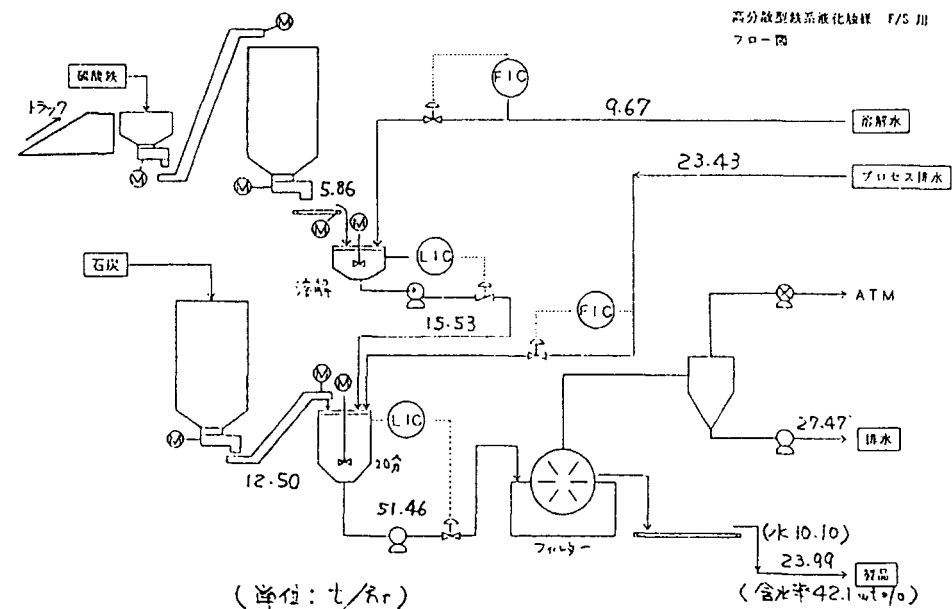
大量購入による流通経費の低減あるいは排ガスから回収した硫黄の使用により薬剤コスト低減の可能性はある。  
添加した硫黄の 40% が液化プラント排ガスから回収され、そのコストが購入硫黄価格の 7 割とすると;

$$\begin{aligned} 13.07 \times 0.6 \times 30 + 13.07 \times 0.4 \times 30 \times 0.7 &= \text{¥}345,048/\text{d} \\ (392,100 - 345,048) / 6000 &= \Delta \text{¥}7.84/\text{t-coal} \end{aligned}$$

## (4) 触媒コスト (487~539) + 73 + 18 = 578~630 円/t-石炭

薬剤費用が 85% と大きい。

付着率 86% → 96.3% → 98.1%  
付着率 80% → 90.5% → 91.6%



## 第二回触媒検討会資料

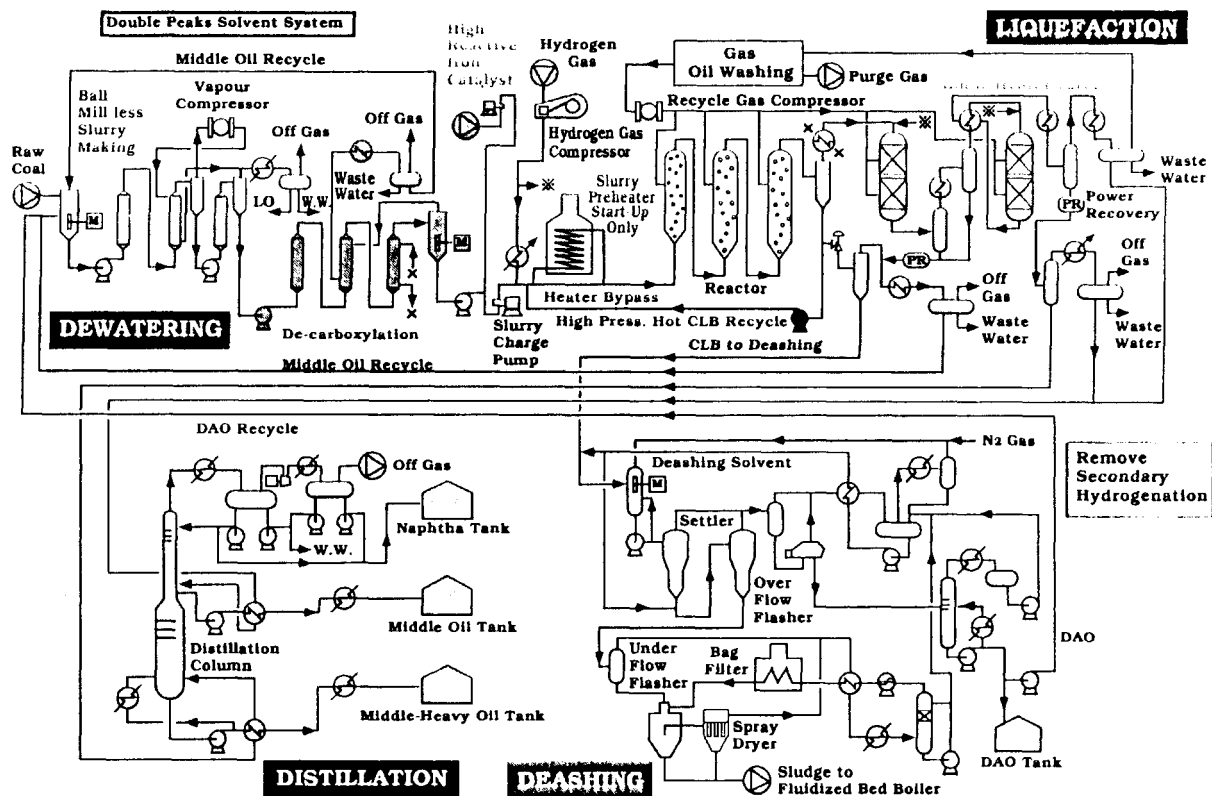
テーマ: Advanced Coal Liquefaction Study

近未来商業化をめざした新プロセスの提案

平成 7年 4月20日

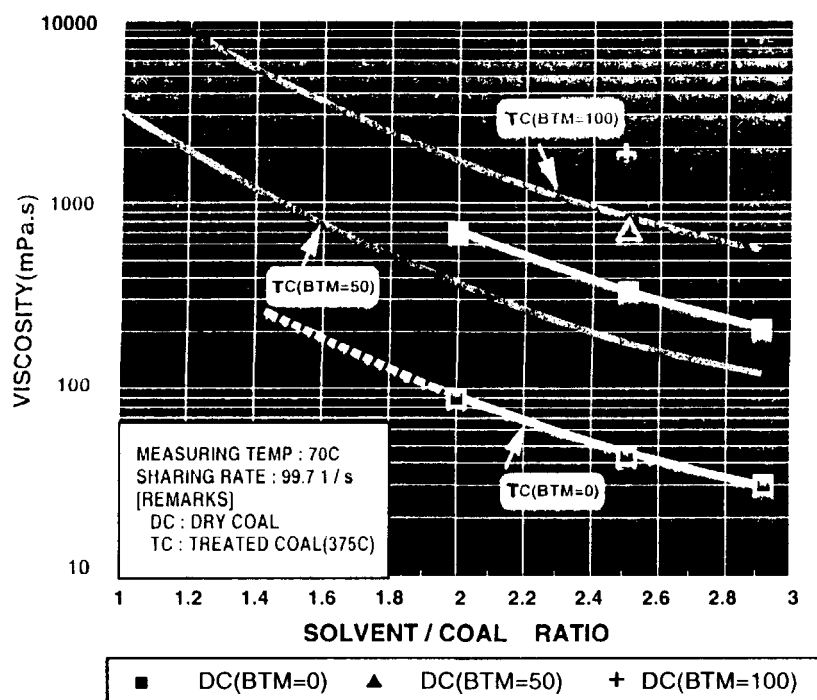
日本褐炭液化（株）

## 6000T/D ADVANCED BCL PROCESS FLOW

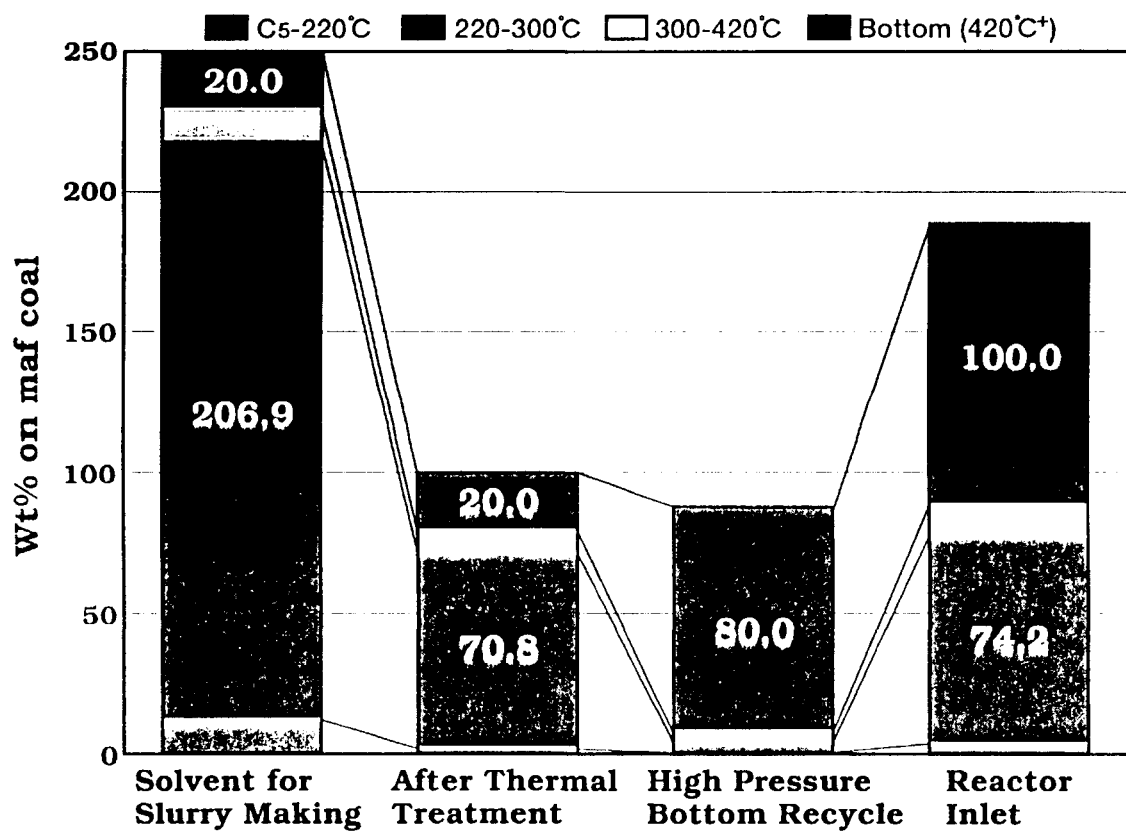


## ADVANCED BCL PROCESS OFFERS SIGNIFICANT ADVANTAGES

1. Simplified Liquefaction Process Makes High Efficiency With Low Cost.  
Primary Hydrogenation With Half Scale Deashing Unit.  
Inline Vapour Phase Hydrotreater Instead Of Secondary Hydrogenation Unit.
2. Low S/C Ratio & High Plant Efficiency By "Double Peaks Solvent System".
3. Inline Hydrotreater To Improve Product Quality.
4. DAO (De-Ashed CLB) Recycle Operation Lightens Erosion Troubles.
5. High Reactive Iron Catalyst To Improve Oil Yield & Operational Reliability.
6. Introduction Of De-Carboxylation In Slurry Phase To Reduce Scale Formation.
7. No Preheater Operation Required During Normal Operation.
8. Multiple Reaction Temperature Profiles Would Change Yield Structures.
9. Hot And High Pressure Bottom Recycle.
10. Slurry Preparation Without Ball Mills.
11. CLB Direct Feed To Deashing Unit.
12. Max. Power Recovery From Gas & Liquid
13. C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> Recovery From Plant Off Gases.
14. Optimization Of Plant Fuel Systems.



## EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON SLURRY VISCOSITY



## ADVANCED BCL PROCESS STUDY : B.P. DISTRIBUTION OF SOLVENT

## ADVANCED BCL PROCESS STUDY

### 30,000 t/d CP Construction Cost Summary Unit : MM US\$

| Section                                                                                     | Original Design | Vic. Coal with IHT | Vic. Coal   | Ind. Coal with IHT | Ind. Coal   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
| Coal Preparation                                                                            | 197             | 215                | 222         | 118                | 123         |
| Catalyst Preparation                                                                        | 101             | 109                | 109         | 109                | 109         |
| Slurry Dewater./Thermal Treat.                                                              | 471             | 293                | 293         | 208                | 208         |
| Coal Liquefaction<br>(Rection, Separation, Hydrotreat.<br>Gas Washing, Distill., Compress.) | 1111            | 996                | 782         | 1008               | 804         |
| Deashing                                                                                    | 266             | 156                | 156         | 156                | 156         |
| Secondary Hydrogenation                                                                     | 356             | 0                  | 0           | 0                  | 0           |
| Hydrogen Gas Generation                                                                     | 358             | 491                | 358         | 528                | 396         |
| Hydrogen Gas Recovery, Sulfur<br>Recovery, Gas Purification)                                | 191             | 109                | 256         | 109                | 256         |
| Hot Oil, Seal Flush Oil System                                                              | 68              | 34                 | 34          | 34                 | 34          |
| Storage, Loading, Unloading                                                                 | 53              | 53                 | 53          | 53                 | 53          |
| Water/Steam/Power Generation                                                                | 470             | 433                | 460         | 304                | 368         |
| Waste Water Treatment                                                                       | 246             | 246                | 246         | 77                 | 77          |
| Miscellaneous (Air, N <sub>2</sub> , Flare)                                                 | 69              | 46                 | 46          | 49                 | 49          |
| Common (Fire Fighting, Pipe Rack<br>Power Board, Civil, Structure)                          | 801             | 669                | 655         | 658                | 644         |
| <b>Total</b>                                                                                | <b>4758</b>     | <b>3852</b>        | <b>3670</b> | <b>3412</b>        | <b>3279</b> |

IHT : Inline Hydrotreator

NBCL

## ADVANCED BCL PROCESS STUDY

### 30,000 t/d CP Feed Stocks and Utilities Summary

| Case                           | Unit                  | Original Design | Vic.Coal With IHT <sup>*3</sup> | Vic.Coal | Ind.Coal With IHT | Ind.Coal |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------|----------|-------------------|----------|
| Construction Cost              | MM US\$               | 4758            | 3852                            | 3670     | 3412              | 3279     |
| Oil Yield                      | wt% mafc              | 51.1            | 59.0                            | *1 63.2  | 70.8              | 70.8     |
| Light Oil                      | wt% mafc              | 19.0            | 32.0                            | *1 29.6  | 50.2              | 43.6     |
| Middle Oil                     | wt% mafc              | 32.1            | 27.0                            | 33.5     | 20.6              | 27.2     |
| Moisture in Coal               | wt% wb                | 62.9            | 62.9                            | 62.9     | 11.2              | 11.2     |
| Ash in Coal                    | wt% db                | 2.4             | 2.4                             | 2.4      | 2.84              | 2.84     |
| Natural Gas for H <sub>2</sub> | Nm <sup>3</sup> /t-dc | 181.5           | 266.6                           | 186.8    | 297.4             | 217.6    |
| Natural Gas for Fuel           | Nm <sup>3</sup> /t-dc | 80.4            | 0.0                             | 0.0      | 53.6              | 23.1     |
| Electric Power                 | kwh/t-dc              | 54.7            | 19.5                            | 52.7     | 58.3              | 58.3     |
| Coal for Fuel                  | t/t-dc                | 0.078           | 0.248                           | 0.313    | 0.112             | 0.157    |
| Chemicals                      | \$/t-dc               | 7.81            | 2.77                            | 2.77     | 2.77              | 2.77     |
| Catalyst                       | \$/t-dc               | 3.12            | 6.864                           | 4.513    | 6.854             | 4.513    |
| Liquefaction *4                | \$/t-dc               | 1.576           | 4.513                           | 4.513    | 4.513             | 4.513    |
| IHT/2ndary *5                  | \$/t-dc               | 1.544           | 2.351                           | 0        | 2.341             | 0        |
| Industrial Water               | t/t-dc                | 2.77            | 1.37                            | 1.21     | 1.93              | 1.70     |

\* 1 Excess C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> (4.2%mafc) Included

\* 2 Natural gas for fuel required in case of Indonesian Brown Coal

\* 3 IHT : Inline Hydrotreator

\* 4 Original Design : Pyrite, Size 2micron-m, Feed 8.3%mafc, Cost 1.58\$/t-dc

Advanced BCL : Iron Hydroxide, Size 0.5micron-m, Feed 1.0%mafc, Cost 4.09\$/t-dc

\* 5 For Original : 300m<sup>3</sup>/y, 0.53t/m<sup>3</sup>, 2500¥/kg

For Advanced BCL Process : 457m<sup>3</sup>/y, 0.53t/m<sup>3</sup>, 2500¥/kg

NBCL

# ADVANCED BCL PROCESS STUDY

## Product Required Selling Price

| Case         | Unit    | Original | Victorian Brown Coal |                    | Indonesian Brown Coal |           |
|--------------|---------|----------|----------------------|--------------------|-----------------------|-----------|
|              |         |          | I.H.T.*1             | No I.H.T.          | I.H.T.                | No I.H.T. |
| Construction | MM US\$ | 4758     | 3852                 | 3670               | 3412                  | 3279      |
| Oil Yield    | %MAFC   | 51.1     | 59.0                 | 63.2 <sup>*2</sup> | 70.8                  | 70.8      |
| Light Oil    | %MAFC   | 19.0     | 32.0                 | 29.6 <sup>*2</sup> | 50.2                  | 43.6      |
| Middle Oil   | %MAFC   | 32.1     | 27.0                 | 33.5               | 20.6                  | 27.2      |

\* 1 Inline Hydrotreater

\* 2 Recovered C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>  
(4.2%) Included

\* 3 Bank Interest Rate

\* 4 Crude Oil Equivalent  
Factor : 1.30

### Net Crude Oil Equivalent Prices US\$/bbl

|             |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| B.I.R. Long | 10%  | 1994 | 28.7 | 21.4 | 19.5 | 19.6 | 18.9 |
| *3 Short    | 8.5% | 2000 | 31.0 | 23.0 | 20.9 | 21.0 | 20.3 |
| ROE         | 15%  | 2011 | 35.1 | 26.2 | 23.9 | 23.7 | 22.9 |

|             |     |      |      |      |      |      |      |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| B.I.R. Long | 8%  | 1994 | 27.5 | 20.5 | 18.7 | 19.0 | 18.3 |
| Short       | 3%  | 2000 | 29.8 | 22.0 | 20.1 | 20.3 | 19.6 |
| ROE         | 15% | 2011 | 33.7 | 25.0 | 22.9 | 23.0 | 22.2 |

|             |     |      |      |      |      |      |      |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| B.I.R. Long | 8%  | 1994 | 23.6 | 17.8 | 16.3 | 16.9 | 16.4 |
| Short       | 3%  | 2000 | 25.5 | 19.2 | 17.5 | 18.1 | 17.5 |
| ROE         | 10% | 2011 | 29.0 | 21.7 | 20.0 | 20.5 | 19.8 |

\* 5 Key Assumptions

Plant Capacity : 30,000 t/d

Fiscal Year : 1994

Price Settled

Natural Gas : 0.08 \$/m<sup>3</sup>

Coal Cost Vic. : 8.6 \$/t

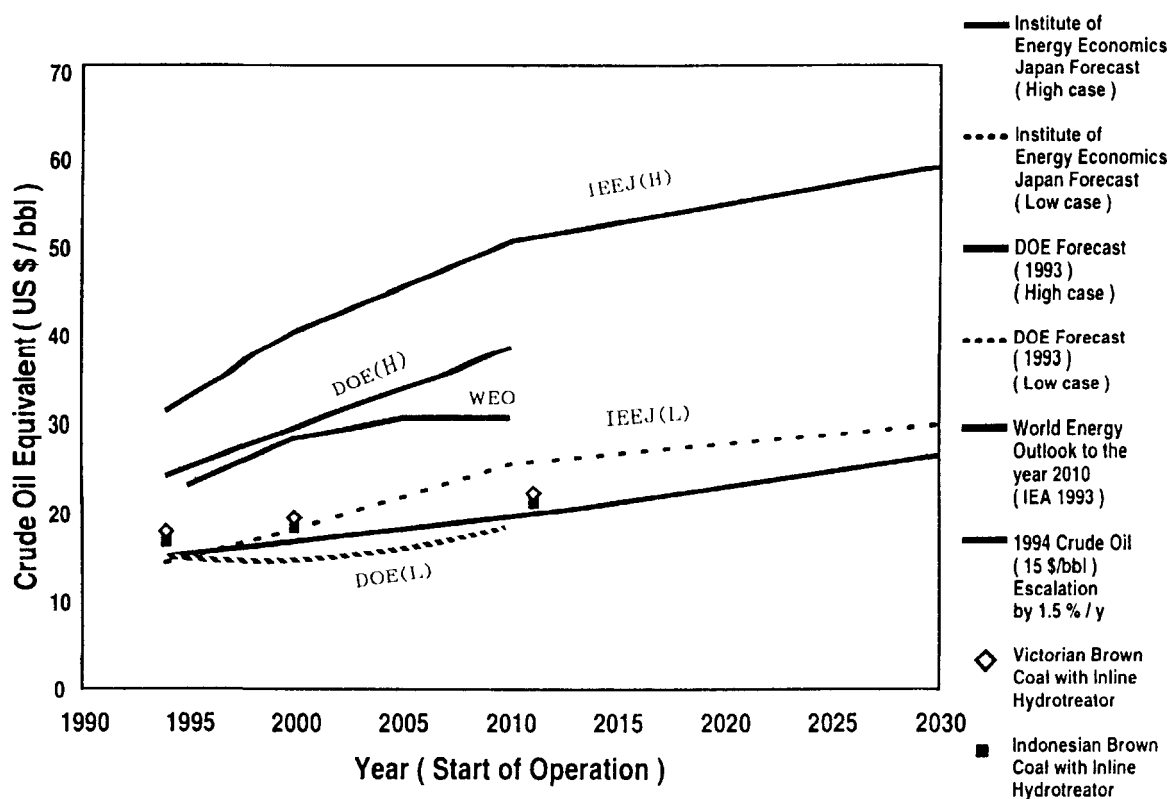
Ind. : 21.1 \$/t

Elec. power : 0.038 \$/kwh

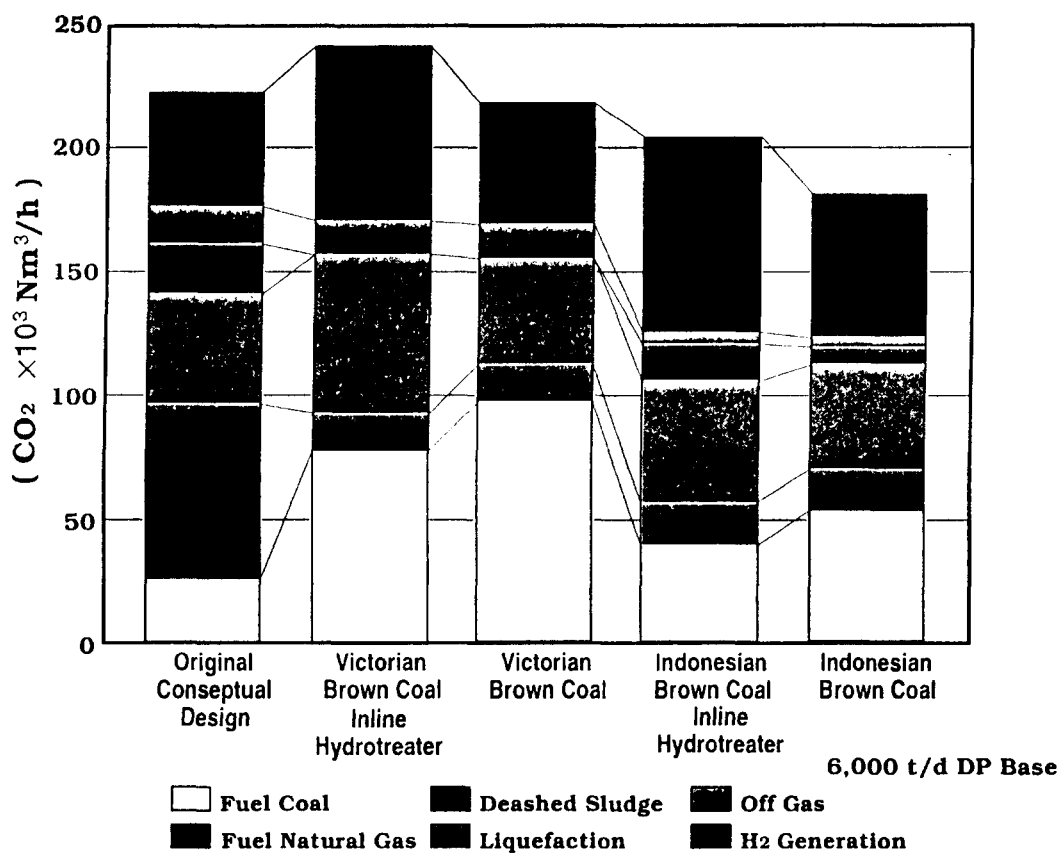
Product Esca. : 1.5 %/y

Natural Gas  
Esca. : 1.5 %/y

Labour Wage  
Esca. : 1.0 %/y



## Required Selling Price and Crude Oil Price Forecast



## Green House Gas Emissions

### Energy Efficiency of Coal Liquefaction Process

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| Original Conceptual Design               | 57.3% |
| Advanced BCL Vic. Coal with Hydrotreater | 60.4% |
| Advanced BCL Vic. Coal                   | 66.9% |
| Advanced BCL Ind. Coal with Hydrotreater | 65.8% |
| Advanced BCL Ind. Coal                   | 70.2% |

#### Other Processes

|         |                     |          |
|---------|---------------------|----------|
| EDS     | Sub-Bituminous Coal | 57~58.5% |
| SRC- II | Bituminous Coal     | 66~71.0% |
| CC-ITSL | Bituminous Coal     | 67.9%    |

### Green House Gas Emissions

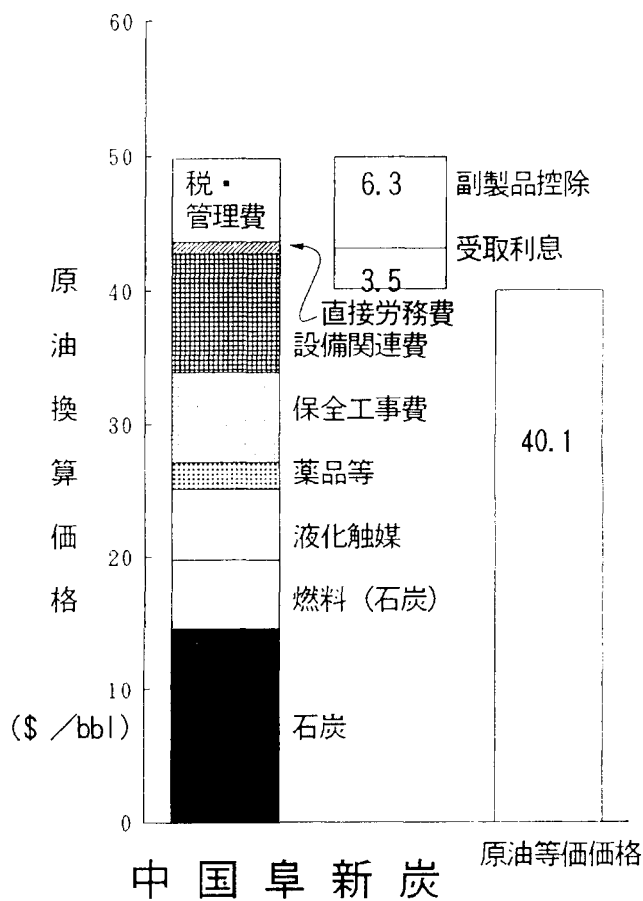
|                                          |                    |
|------------------------------------------|--------------------|
| Original Conceptual Design               | 21.5g-C/MJ-product |
| Advanced BCL Vic. Coal with Hydrotreater | 20.3g-C/MJ-product |
| Advanced BCL Vic. Coal                   | 17.2g-C/MJ-product |
| Advanced BCL Ind. Coal with Hydrotreater | 14.1g-C/MJ-product |
| Advanced BCL Ind. Coal                   | 12.7g-C/MJ-product |

#### Other Processes (Wandoan Coal)

|                                     |                    |
|-------------------------------------|--------------------|
| EDS Direct Liquefaction             | 26.6g-C/MJ-product |
| Methanol Indirect Liquefaction      | 26.3g-C/MJ-product |
| F-T Synthetic Indirect Liquefaction | 41.0g-C/MJ-product |
| MTG Gasoline Indirect Liquefaction  | 35.8g-C/MJ-product |

# 液化油価格構成（中国阜新炭対象）

NCOL 技術部

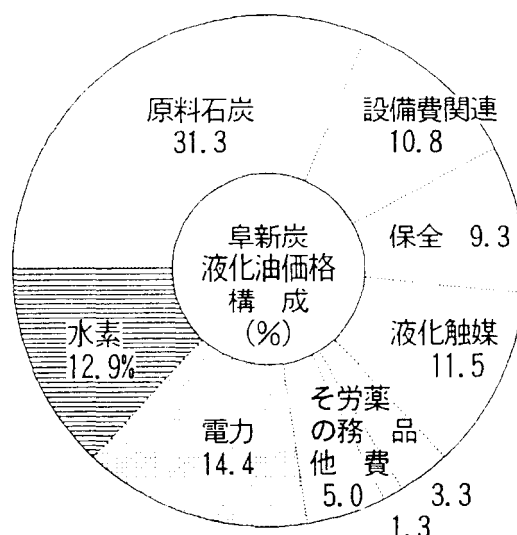


## コストダウンの着眼点

1. 石炭（燃料）費の削減
  - ① 液化油収率向上
  - ② 低廉優良液化石炭の探索等
2. 設備費削減
  - ① スリム化、標準化、プロセス改善
  - ② スラリー高濃度化
  - ③ 脱灰等
3. 触媒費の低減
  - ① 製造コスト低減
  - ② 高性能化等

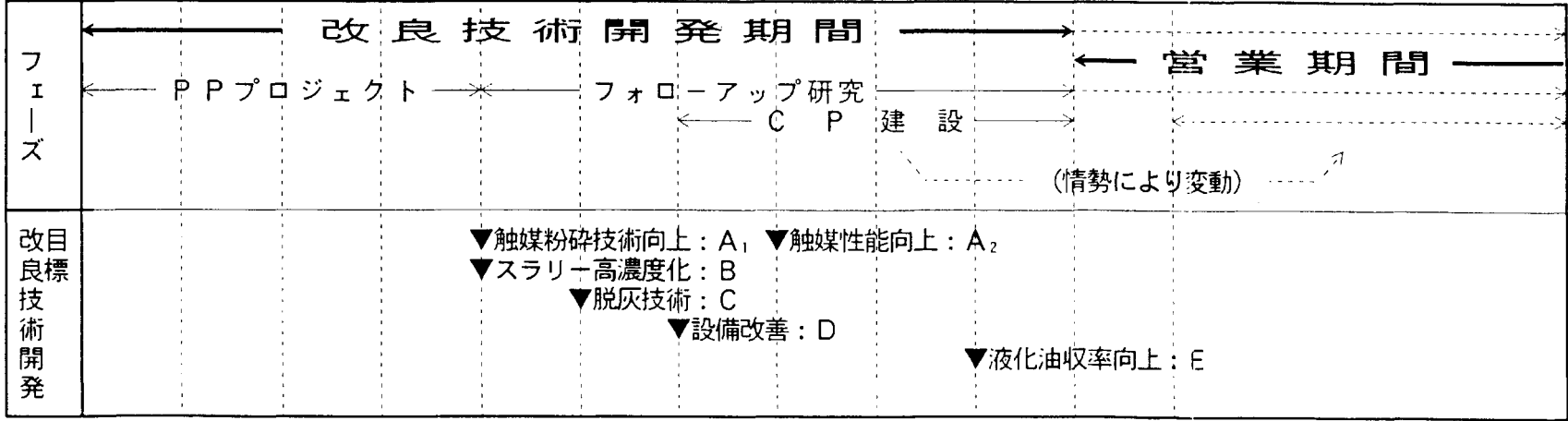
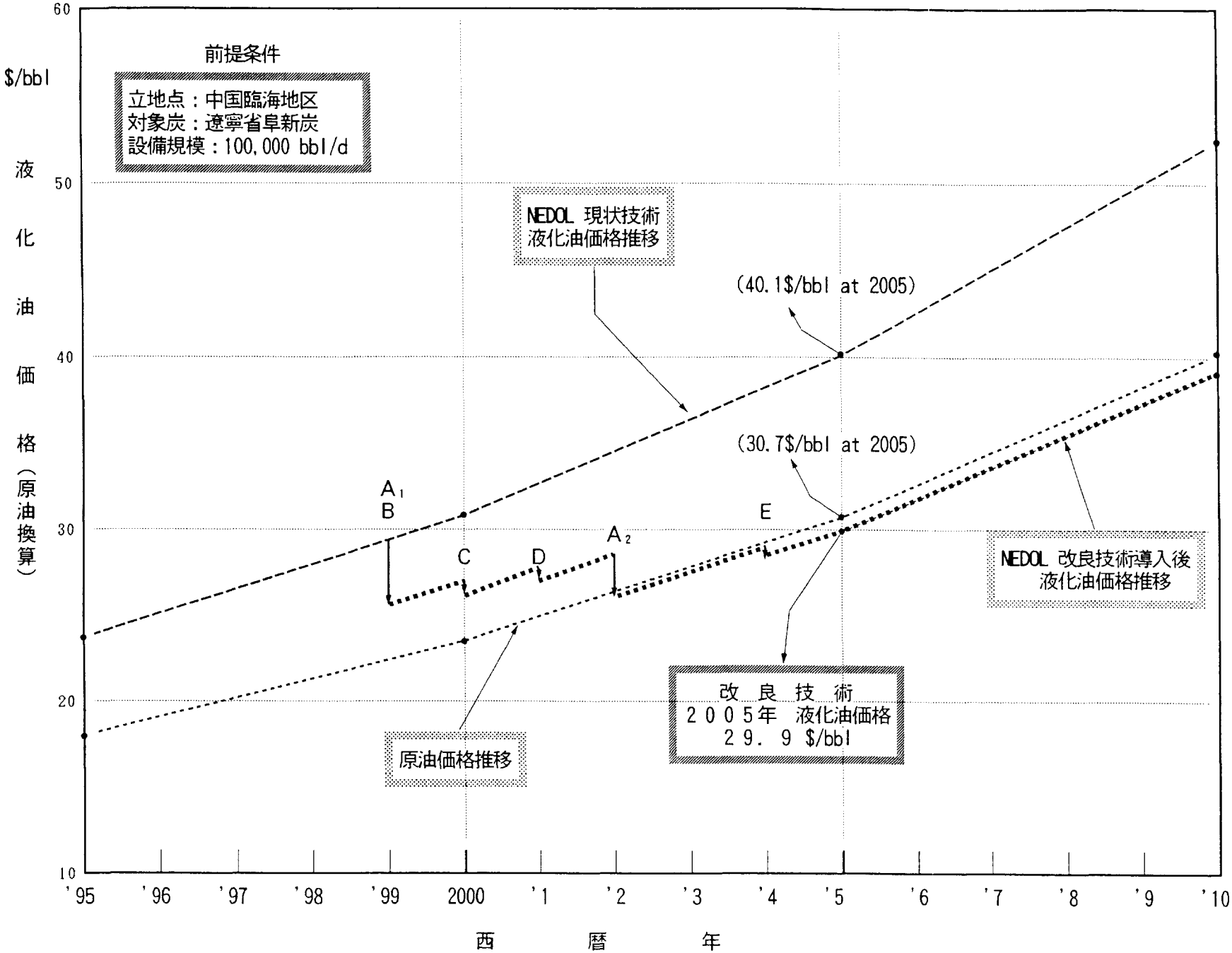
## 水素・電力内訳 (%)

|         | 水素   | 電力   |
|---------|------|------|
| 設備費関連   | 3.9  | 2.3  |
| 燃料費(石炭) | 2.6  | 8.8  |
| 保全補修費   | 3.3  | 2.0  |
| 労務費     | 0.5  | 0.2  |
| 薬品等     | 0.9  | —    |
| その他     | 1.7  | 1.1  |
| 計       | 12.9 | 14.4 |



原油価格動向に対する液化油価格の位置づけ

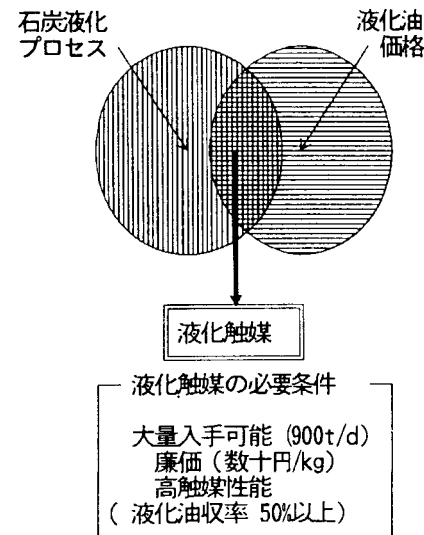
平成 7 年 4 月 2 0 日  
NCOL



| 研究課題           | 内 容                                                                                     | 2005年液化油価格に対する価格低減寄与額 \$/bbl                                                                                    |      |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|                |                                                                                         | 効 果                                                                                                             |      |
| A <sub>1</sub> | 触媒粉碎技術向上<br>・ 粉碎技術向上<br>①スケールアップ<br>②保全費用低減<br>(触媒使用量 3wt% 液化油収率一定)                     | ・ 触媒コスト 20% 減 (正)<br>(単価 50→40 ¥/kg)                                                                            | 1.1  |
| A <sub>2</sub> | 触媒性能向上<br>・ 共粉碎触媒の開発 (石炭と触媒)<br>触媒使用量を 3 → 1~1.5 wt% まで低減する。                            | ・ 触媒コスト 60~65 % 減 (正)<br>(単価 40→15 ¥/kg 程度に相当)                                                                  | 2.6  |
| B              | スラリー高濃度化 (40→50wt%)<br>・ 液化油収率一定 (滞留時間 up)<br>・ 溶剤の水素ドナー性向上<br>・ 予熱炉 (スラリー熱交含む) の安定運転   | ・ 循環溶剤量 33%減 (正)<br>・ スラリー供給量 20%減 (正)<br>・ 建設費低減<br>①溶剤水素化設備 25%減<br>②前処理、液化/蒸留設備 14%減<br>(液化反応塔除く)            | 2.7  |
| C              | 脱灰プロセス導入<br>・ 脱灰率: 50%<br>灰分 8% → 4% daf<br>・ 精炭回収率: 80%<br>・ 2号炭 (灰分24%) 発電用 (液化油収率一定) | ・ スラリー供給量 3 %減 (正)<br>・ 建設費低減<br>①前処理設備へ脱灰設備付加 14% 増 (負)<br>②脱灰による液化/蒸留設備低減への寄与率 10% 減 (正)<br>③その他設備 2.8% 減 (正) | 1.3  |
| D              | 設備改善<br>・ スリム化<br>・ 機器製作の標準化<br>・ プロセス改善                                                | ・ 建設費 10% 減 (正)                                                                                                 | 1.4  |
| E              | 液化油収率向上 (10% up)<br>・ 溶剤品質改善<br>・ 運転条件温和化                                               | ・ 石炭供給量 9% 減 (正)<br>・ 水素、発電用炭12% 増 (負)<br>・ ガス化水素設備 7% 増 (負)<br>・ 建設費 3.5%減 (正)<br>・ 副製品控除 9% 減 (負)             | 1.1  |
| 今後の課題          | 炭種拡大<br>・ 低廉優良液化用炭の探索                                                                   | ・ 石炭費等低減                                                                                                        | (-)  |
|                | WE-NET<br>・ 安価な水素                                                                       | ・ 水素コスト低減                                                                                                       | (-)  |
| 合 計 (A~E)      |                                                                                         |                                                                                                                 | 10.2 |

## 1. 背景

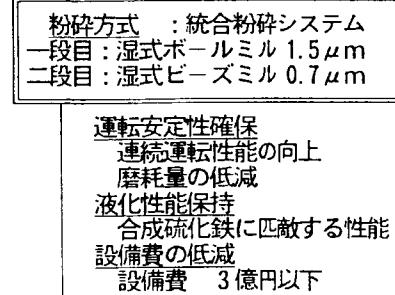
液化触媒開発は石炭液化プロセスの商業化を左右する要素技術



## 2. NEDOL現状技術

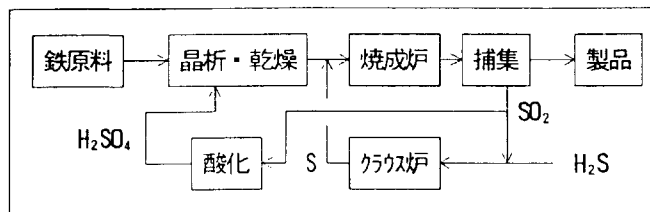
## 2. 1 PPでの液化触媒

- (1)合成硫化鉄触媒  
(第一回液化触媒検討会資料参照)
- (2)微粉碎天然パイライト (合成硫化鉄触媒の代替)



## 2. 2 DP/CP用液化触媒の想定

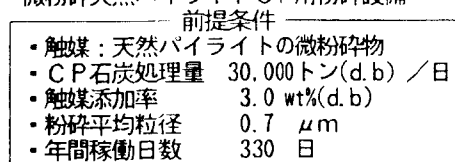
## (1)乾式合成硫化鉄大規模生産プロセス



## 《課題》コストダウン対策

- ・焼成炉スケールアップと長期安定運転確立
- ・液化、水素製造プラントとの統合プロセス操業条件の確定

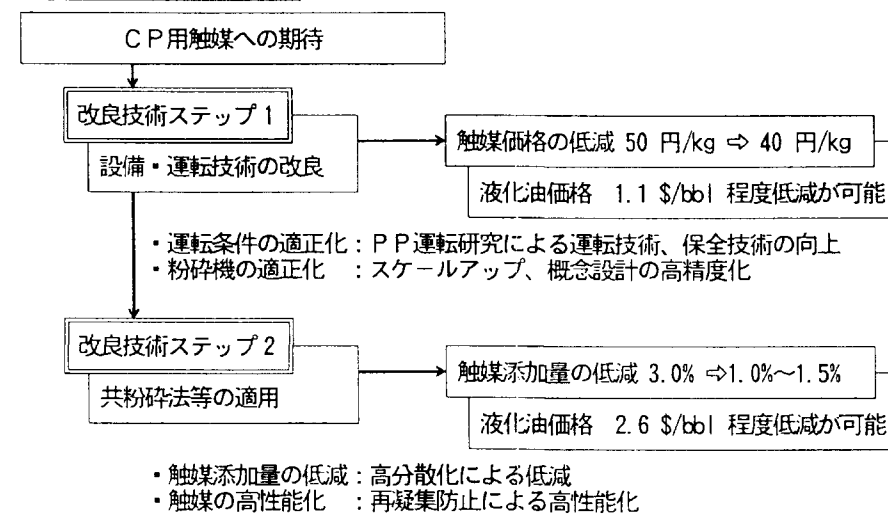
## (2) 微粉碎天然パイライトCP用粉碎設備



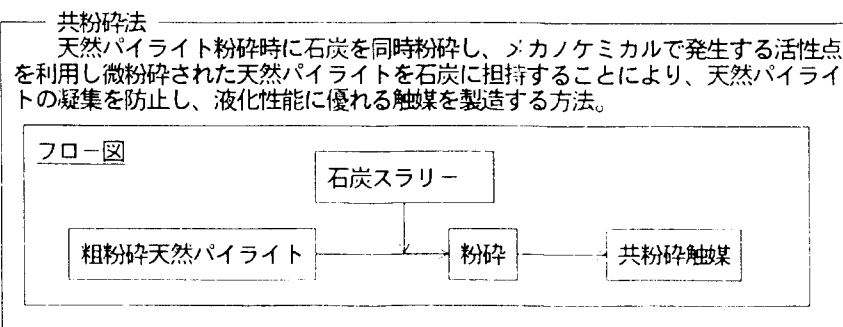
CP用天然パイライト粉碎設備と粉碎コスト

| 粉碎方式                                                                                            | 統合方式                                                                                 | ボールミル                                                                  | 備 考                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 粉碎機<br>形式<br>基数<br>単価 (百万円)<br>小計 (百万円)<br>付帯設備 (百万円)<br>設置工事 (百万円)<br>保全費 (百万円)<br>設備費合計 (百万円) | AI-220-WC<br>DCP-SF-680<br>備考参照<br>—<br>18,858<br>1,834<br>18,002<br>1,934<br>38,694 | AI-220-WC<br>58<br>246<br>14,452<br>2,280<br>14,557<br>1,564<br>31,290 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・統合方式: AI-220-WC ; 28基, PM-SF-680 ; 133 基 一段目平均粒径: 1.5 <math>\mu\text{m}</math>、AI-220-WC 能力: 790 kg/h (単独) : 1,600 kg/h (統合) DCP-SF-680 能力: 350 kg/h。余裕率を20% として基数を算出。</li> <li>・PP設備を基準に0.7 乗則で算出。</li> <li>・調達機器費用の87%(PP設備と同比率)。</li> <li>・設備費の5%</li> </ul> |
| 粉碎コスト (千円/t)                                                                                    |                                                                                      |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 固定費                                                                                             | 23.332                                                                               | 18.867                                                                 | ・10年償却、金利6%で算出。                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 減価償却費                                                                                           | 6.514                                                                                | 5.268                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 保全費用                                                                                            |                                                                                      |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 変動費                                                                                             |                                                                                      |                                                                        | ・鉄鉱石価格を設定。                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 原料費                                                                                             | 5.000                                                                                | 5.000                                                                  | 単価 15 円/Kwh                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 電力費                                                                                             | 4.920                                                                                | 6.480                                                                  | 単価 0.5 円/Nm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| スチーム                                                                                            | 0.354                                                                                | 0.354                                                                  | 単価 33 円 / m <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 冷却水                                                                                             | 1.683                                                                                | 1.683                                                                  | 単価 5 円/Nm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 窒素ガス                                                                                            | 0.011                                                                                | 0.011                                                                  | 単価ボール 2,590円/kg ビーズ12,000円/kg                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 粉碎媒体費                                                                                           | 8.590                                                                                | 12.950                                                                 | 単価 800万円/人・年、15 人                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 人件費                                                                                             | 0.404                                                                                | 0.404                                                                  | ・4直3 交+3 人 (保全2 人、責任者1 人)                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 合 計                                                                                             | 50.808                                                                               | 51.017                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

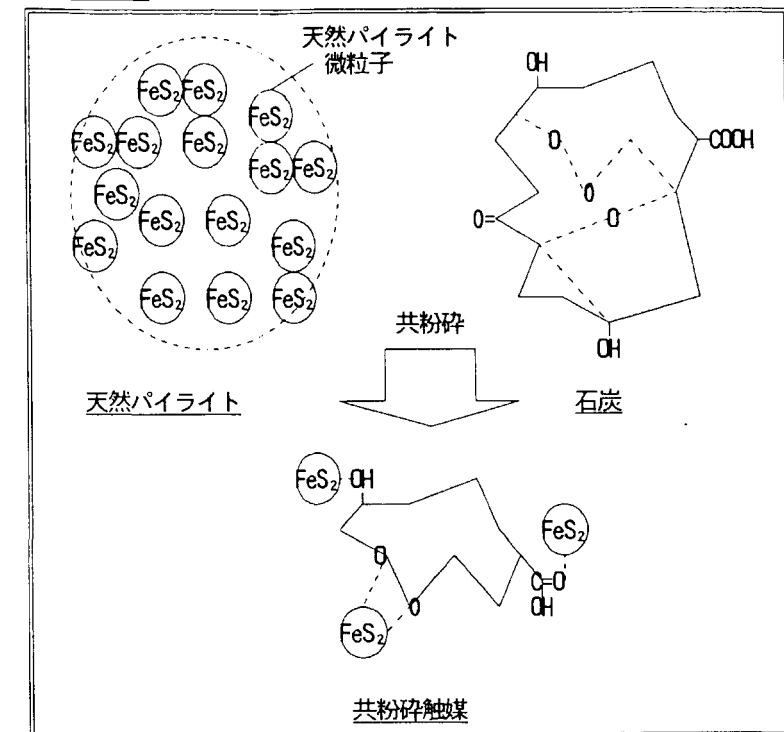
## 3. コストダウンへのアプローチ



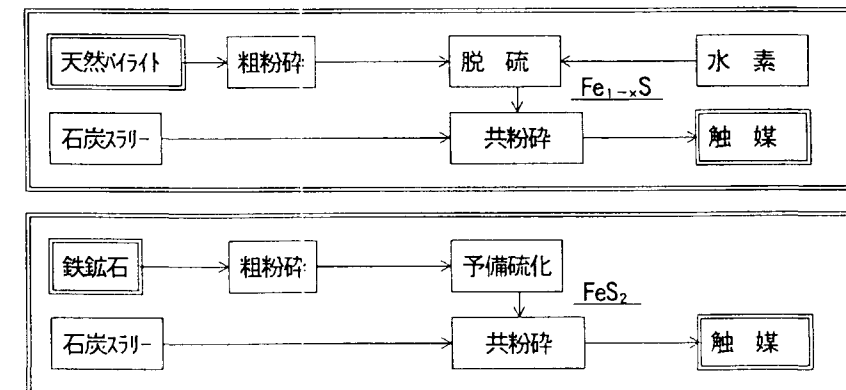
## 4. 共粉碎法



共粉碎概念図



共粉碎の展開 (東大 小方先生案)



## 5. 今後の課題と手段

| 検討課題                             | 解決手段 (案)          |
|----------------------------------|-------------------|
| 粉碎テストによる共粉碎触媒製造条件探索              | 粉碎機メーカーでの試験調査     |
| オートクレーブによる液化性能の確認 (液化率、添加量)      | 基礎試験調査体制の確立       |
| 触媒能に及ぼす材料特性の究明 (触媒表面構造、結晶構造、酸性度) | 大学、国立研究機関のご支援     |
| 各種鉱石類等の適用検討                      | 鉄鉱石、天然ゲーサイト、赤泥の検討 |
| PSU立証試験                          | 粉碎機メーカーでの大量製造試験   |
| PP立証試験                           | 粉碎設備の改造検討         |

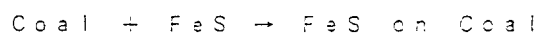
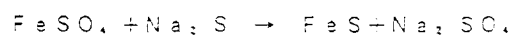
## 液化触媒検討会資料／4月度

平成7年4月20日

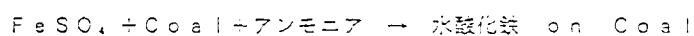
三井造船株式会社

## 鉄系高分散触媒

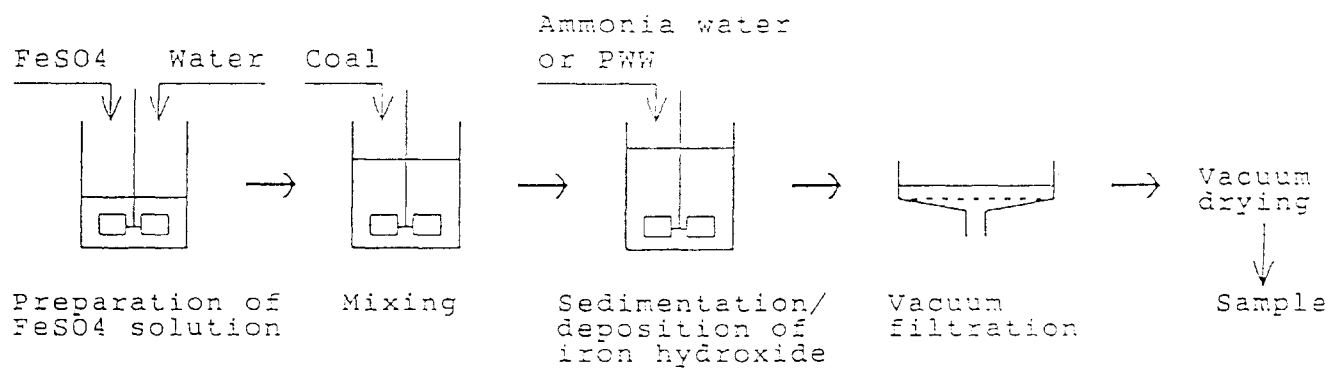
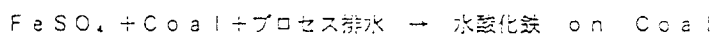
### 1. 硫化鉄コロイド付着触媒 (C I S)



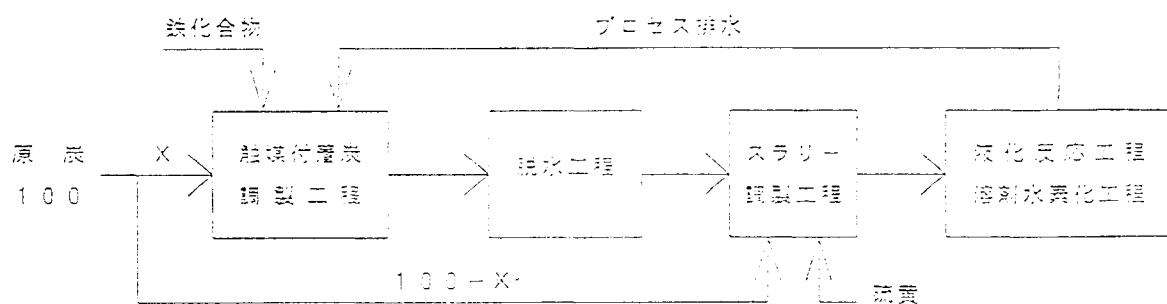
### 2. Fe/アンモニアによる付着触媒 (A I P : 反応時に S 添加)



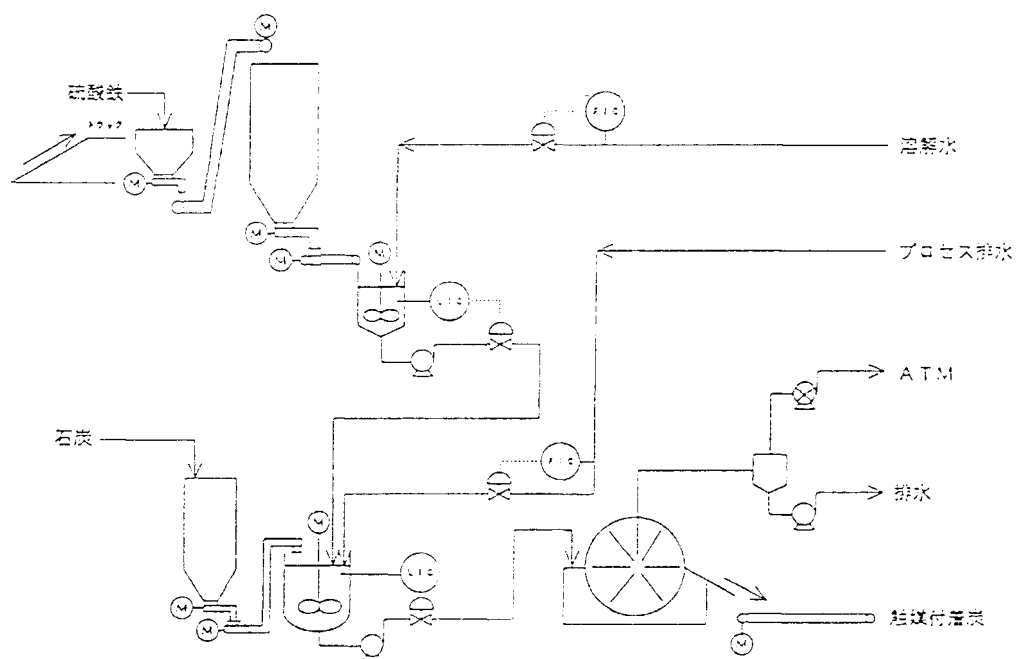
### 3. Fe/プロセス排水による付着触媒 (A W I P : 反応時に S 添加)



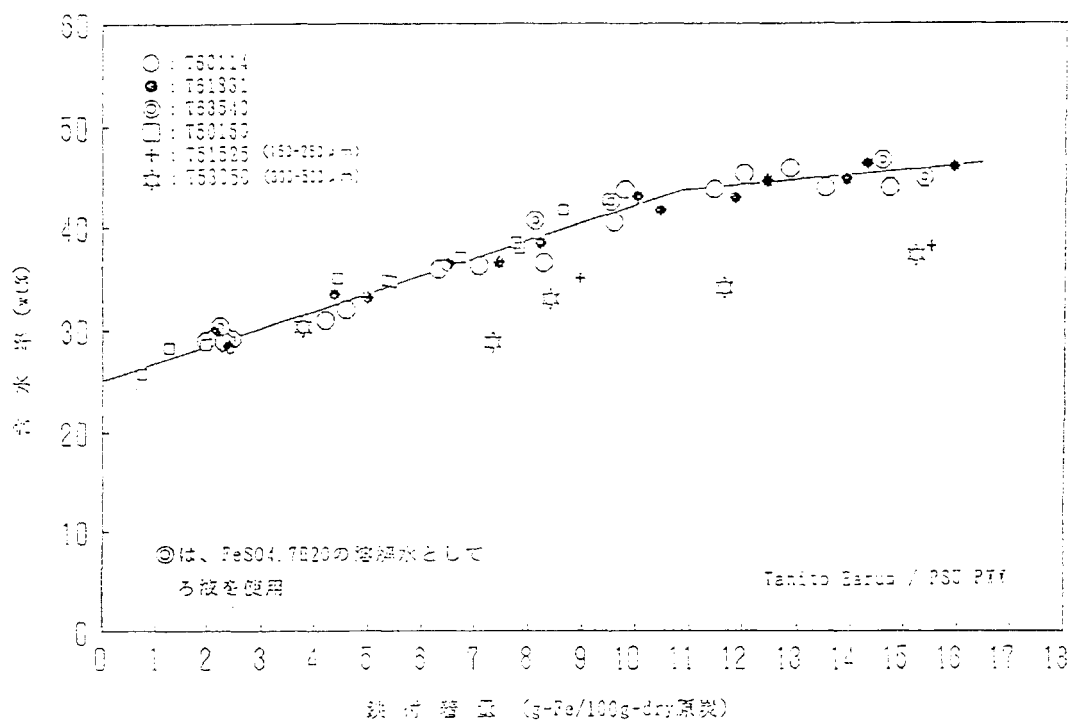
Procedure of AIP/Coal or AWIP/Coal sample preparation



プロセス排水を使用する触媒付着炭（AWIP）の調製・混合液化フロー

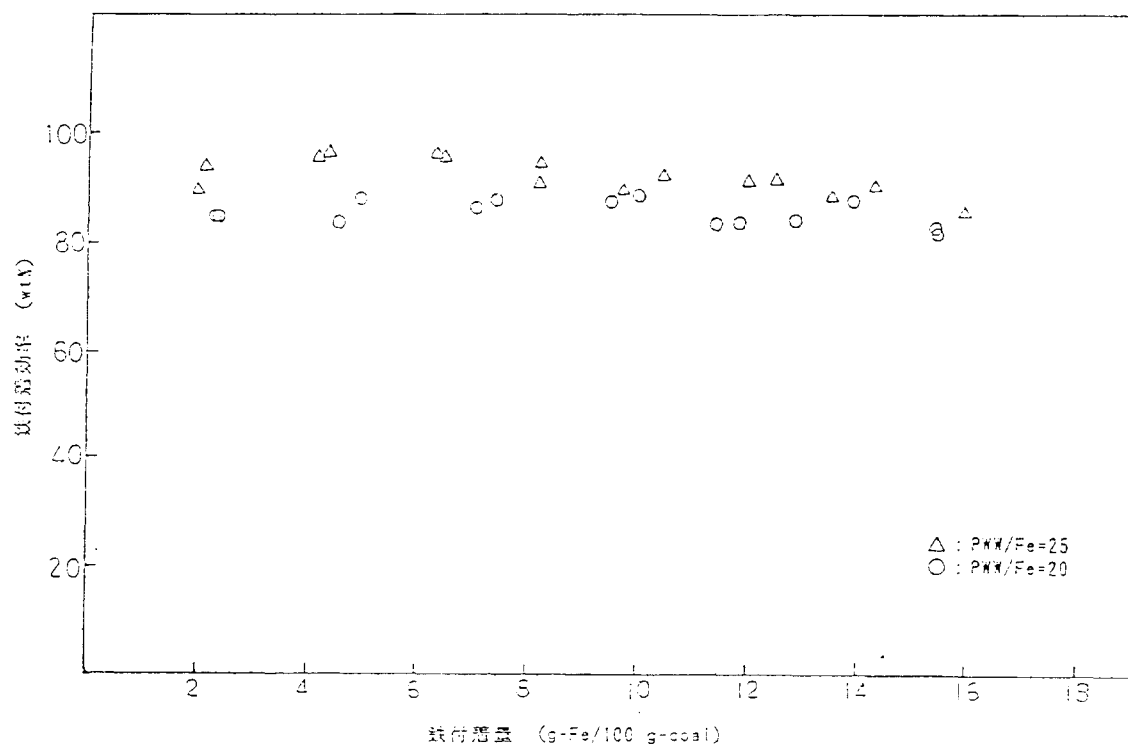


触媒付着炭調製フロー



### 鉄付着量と含水率の関係

(含水率は真空乾燥後の値)



### 鉄付着量と鉄付着効率の関係

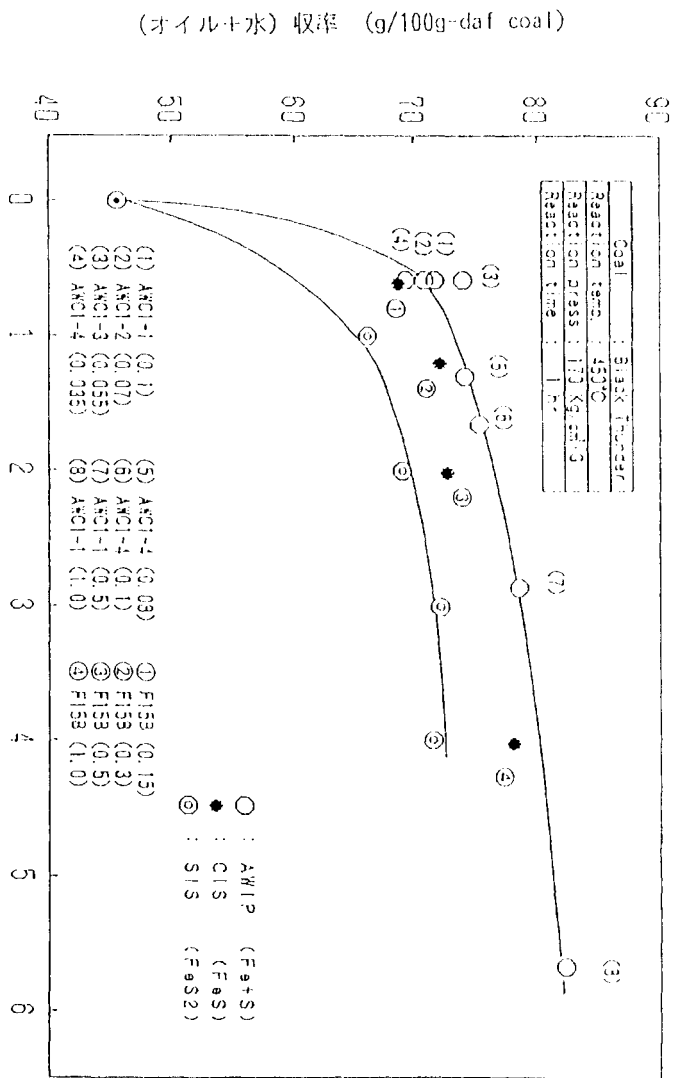


Fig. 灰炭量と(オイル+水)収率 (ガラックスンダー炭)  
 AWC1-1: Fe 3.75%, AWC1-3: Fe 5.96%, F153-2: Fe 2.56%,  
 AWC1-2: Fe 5.92%, AWC1-4: Fe 10.80%

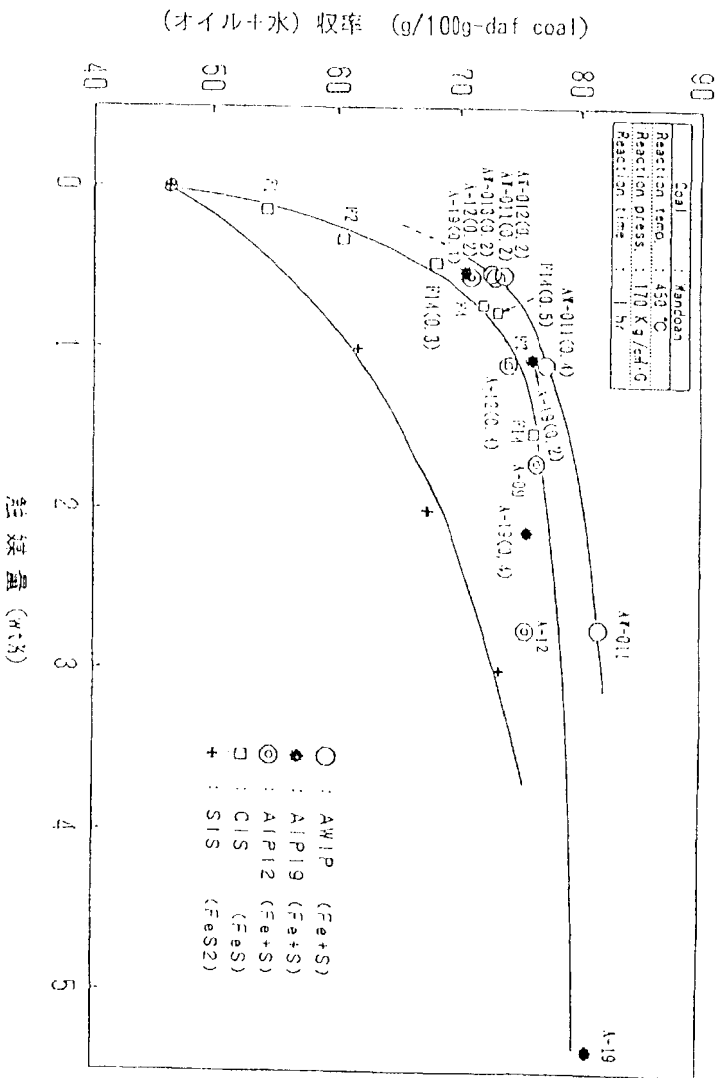
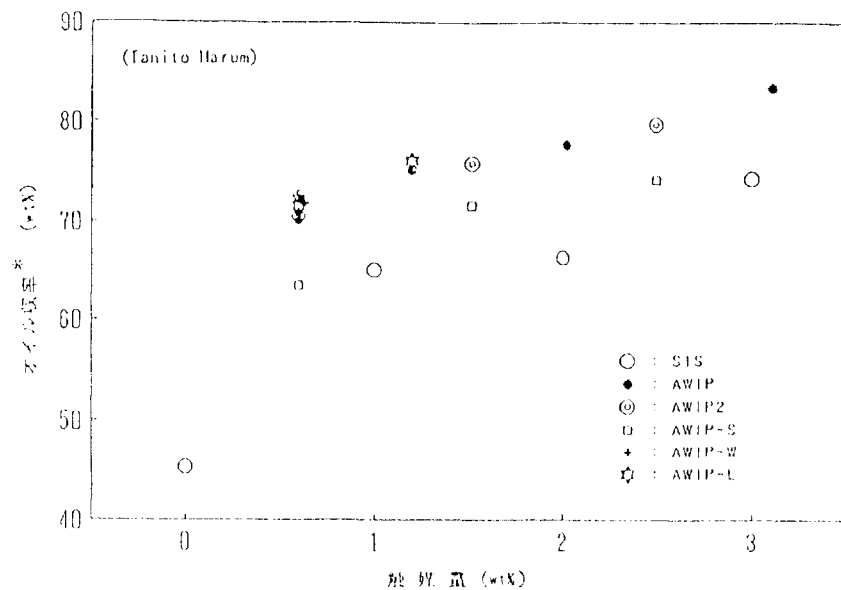
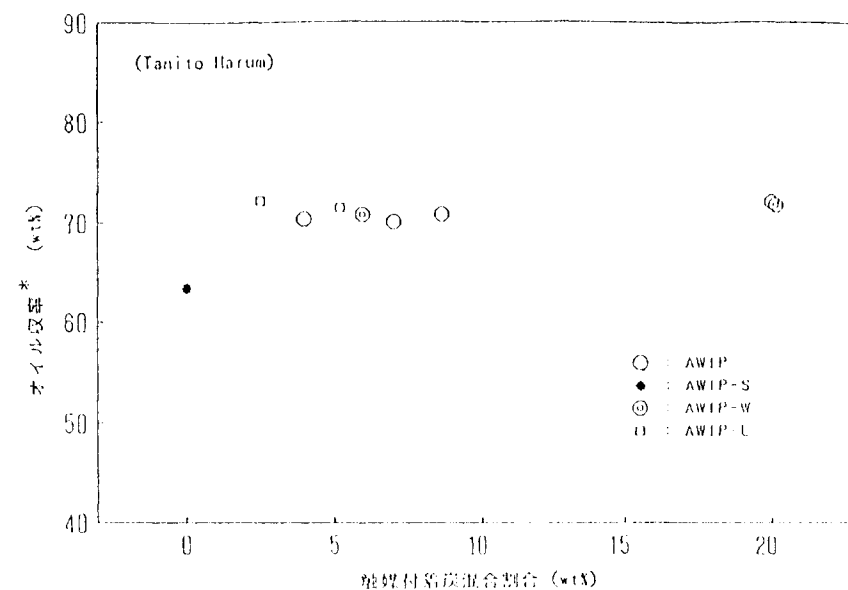


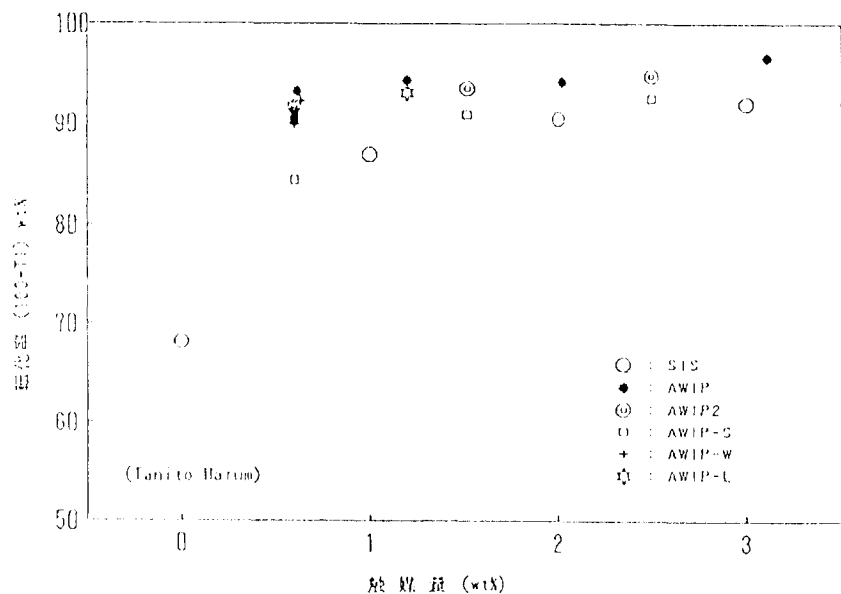
Fig. 灰炭量と(オイル+水)収率 (コソドアン炭)



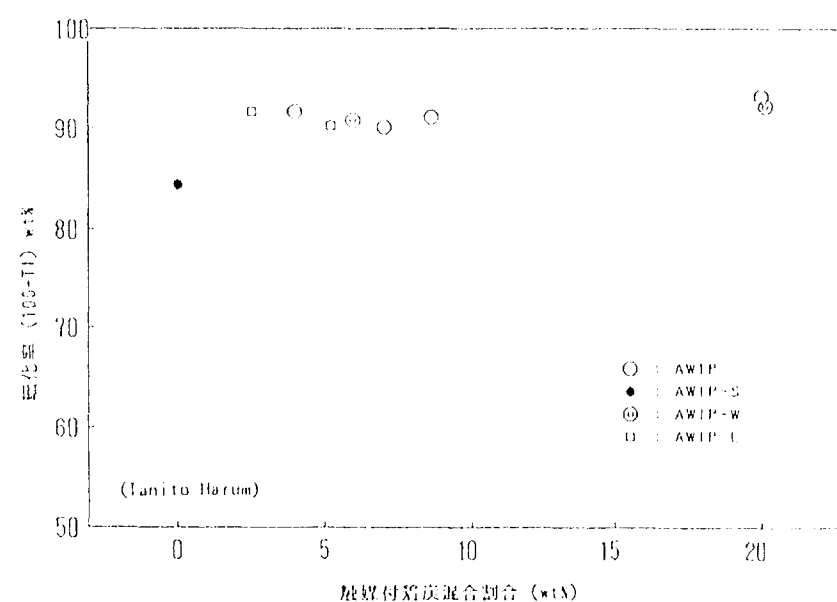
図一 触媒添加量とオイル収率<sup>\*</sup>の関係  
(<sup>\*</sup>生成水を含む)



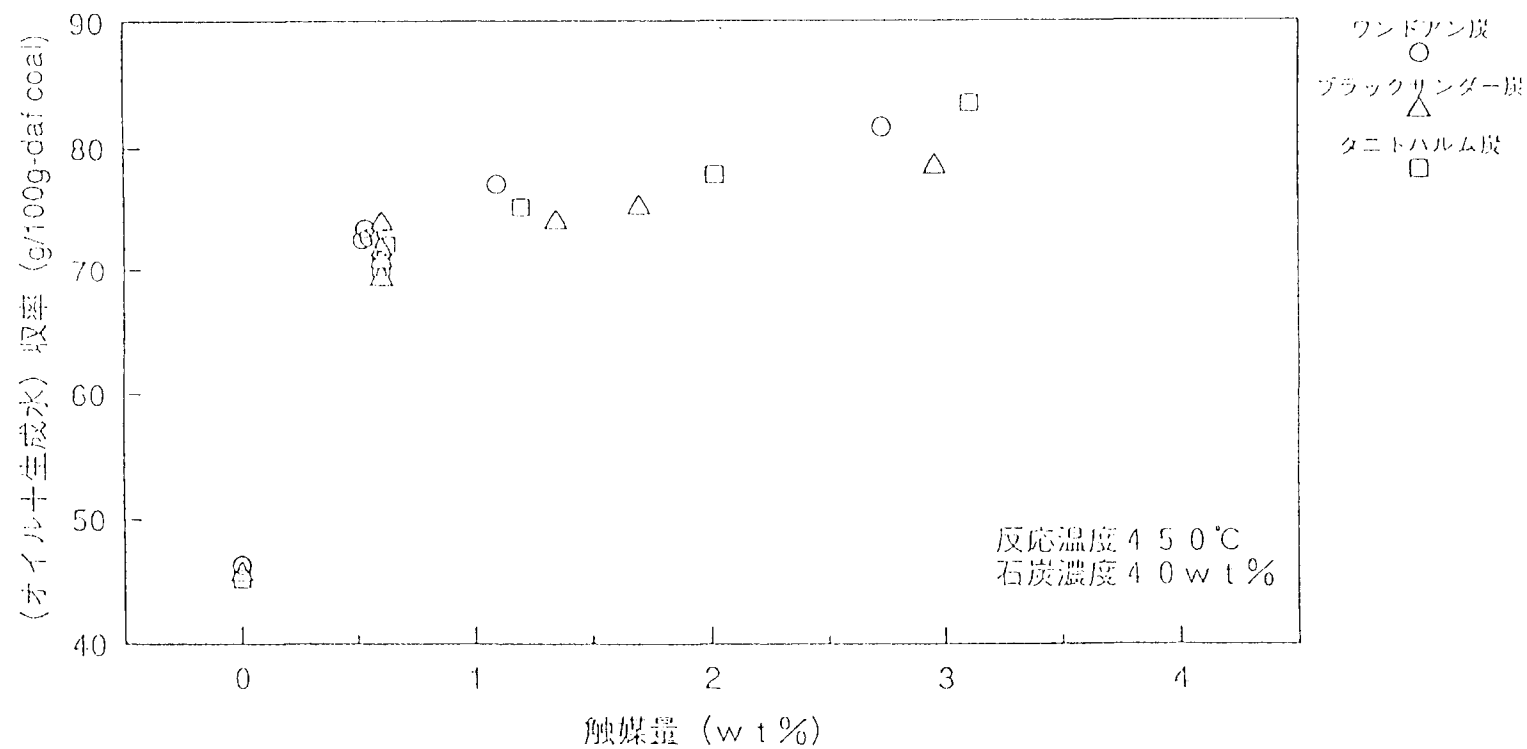
図一 触媒付着炭混合割合とオイル収率<sup>\*</sup>の関係  
(触媒添加量 0.60-0.64 as Fe/S, <sup>\*</sup>生成水を含む)



図一 触媒添加量と転化率の関係



図一 触媒付着炭混合割合と転化率の関係  
(触媒添加量 0.60-0.64 as Fe/S)



触媒量と（オイル＋生成水）収率の関係  
（AWIP,炭種の比較）

## 触媒付着炭調製における触媒コスト（試算）

### I 設計条件

1. 石炭液化プラント規模 : 6,000 t/d (Dry coal)
2. 触媒量 (反応時) : 0.6 wt% (as FeS)
3. 被付着炭量 : 5.0 wt%  $\times$  6,000 = 300 t/d
4. 触媒付着量 : 7.63 wt% on dry coal  
(as Fe or 12.0 wt% as FeS)
5. 鉄付着率 : 86.0 wt%

### II 原料類

1. 硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) \*  
単価: 18 円/kg 純度: 94%
2. 硫黄 単価: 30 円/kg 溶解硫黄
3. アンモニア源  
石炭液化プロセス排水 (全量自給)
4. 用水: 硫酸第一鉄溶解用……排水処理水を使用

\*硫酸第一鉄を100t/d規模で継続購入するという条件  
・生産地～サイト (数百km程度): 15-20 円/kg (継続)  
・生産地工場出荷価格: 5-6 円/kg (継続)

### III 設備費, 用役費

1. 設備費 (下記フローに基づく): 640 百万円  
4年償却として  $640/4/6000/365 = 73.1$  円/t-coal
2. 電力 : 300 kw @15 円/kwh  
 $300/6000/24 \times 15 = 18$  円/t-coal

#### (1) 硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 使用量

$$\text{Fe}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 56/(56+32+64+126) = 0.2014$$

$$300 \text{ t/d} \div 0.0763 \div 0.2014 = 113.65 \text{ t/d as FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$300 \text{ t/d} \div 0.0763 = 22.89 \text{ t/d as Fe}$$

純度 94%, 付着率 86% として。( )内は純度 90%, 付着率 80% の場合

$$\begin{aligned} \text{必要量} &= 113.65 \div 0.94 \div 0.86 = 140.59 \text{ t/d} \quad (157.85 \text{ t/d}) \\ &= 140.59 \text{ t/d} \times 18 \text{ 円/kg} \times 1000 \text{ kg/t} = \text{¥}2,530,620/\text{d} \quad (\text{¥}2,841,250/\text{d}) \end{aligned}$$

#### (2) 硫黄 (S) 使用量 (S/Fe=1 として)

$$(S/32)/(Fe/56)=1 \text{ より}$$

$$\begin{aligned} S &= 32/56 \times Fe = 0.571 \times Fe = 0.571 \times 22.89 = 13.07 \text{ t/d as S} \\ &= 13.07 \text{ t/d} \times 30 \text{ 円/kg} \times 1000 \text{ kg/t} = \text{¥}392,100/\text{d} \end{aligned}$$

#### (3) 薬剤費用

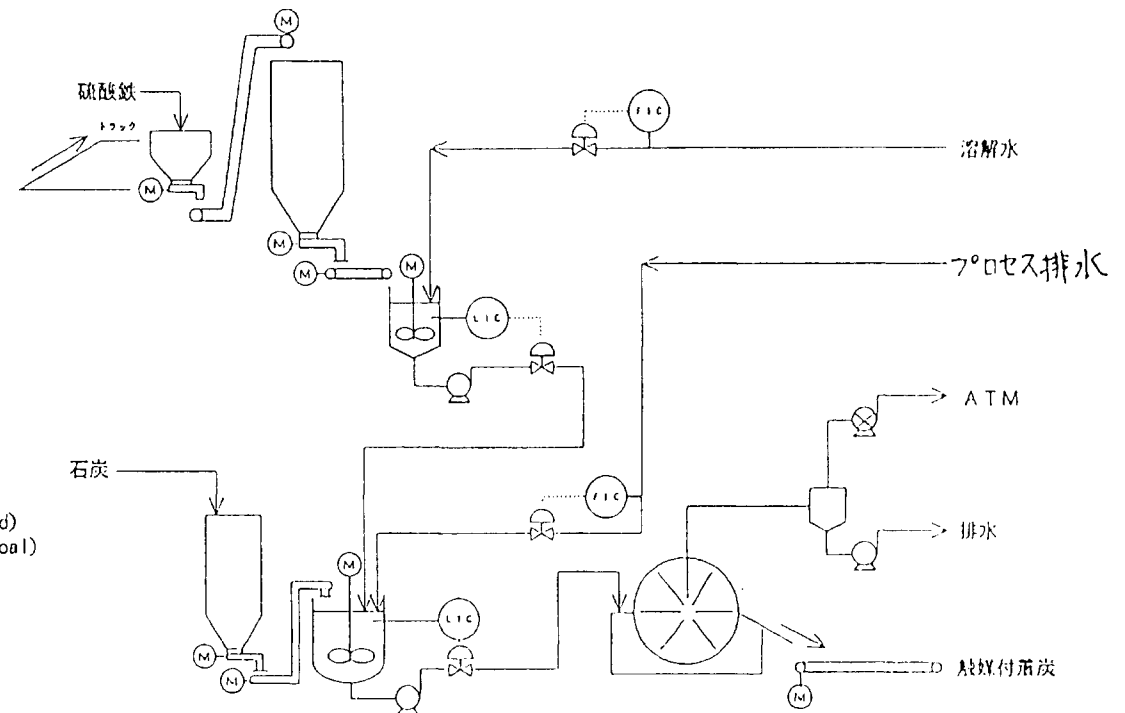
$$\begin{aligned} \text{硫酸第一鉄} + \text{硫黄} &= 2,530,620 + 392,100 = \text{¥}2,922,720/\text{d} \quad (\text{¥}3,233,350/\text{d}) \\ &= \text{¥}487.12/\text{ton-coal} \quad (\text{¥}538.89/\text{ton-coal}) \end{aligned}$$

大量購入による流通経費の低減あるいは排ガスから回収した硫黄の使用により薬剤コスト低減の可能性はある。  
添加した硫黄の 40% が液化プラント排ガスから回収され、そのコストが購入硫黄価格の 7割とすると;

$$\begin{aligned} &13.07 \div 0.6 \times 30 + 13.07 \div 0.4 \times 30 \div 0.7 = \text{¥}345,048/\text{d} \\ &(392,100 - 345,048) / 6000 = \Delta \text{¥}7.84/\text{t-coal} \end{aligned}$$

#### (4) 触媒コスト (487~539) + 73 + 18 = 578~630 円/t-石炭

薬剤費用が 85% と大きい。



触媒付着炭調製フロー

## 触媒付着炭調製・混合液化法

### 技術的課題

- ・付着の効果
- ・水分の低減
- ・回収率
- ・流通反応装置での確認

混合割合の低減，高水分

### 商業化を想定した場合の問題点

- ・触媒原料
- ・添加量少なくても回収，再利用が必要か
- ・排水処理
- ・硫安の回収

### 第 3 回 液化触媒検討会（7 月度）

1. 日時 平成7年7月7日（金） 13:00～17:00
2. 場所 NEDO特別会議室（28F）
3. 議題
- |                                          |             |
|------------------------------------------|-------------|
| (1) 触媒性能、予想コストの比較結果（委託先<br>NEDO、吉田主任研究員） | 13:00～14:30 |
| (2) 基礎研究からの提案                            |             |
| ▪ 鉄鉱石触媒の利用（小方委員）                         | 14:30～15:10 |
| ▪ 分散剤の利用（佐藤委員）                           | 15:10～15:50 |
| ▪ フルヒークスケールの生成と触媒作用機構（NCOL、鈴木顧問）         | 15:50～16:30 |
| ▪ 次世代型石炭液化触媒に関する研究状況（鈴木委員）               | 16:30～17:10 |
| (3) その他                                  | 17:10～17:30 |
4. 懇親会 361会議室（30F） 17:30～19:00

## 液化用触媒の種類と概略コストの検討

### 1. 目 的

天然パイライト、乾式合成硫化鉄、 $\gamma$ -水酸化鉄、触媒付着炭の4種類について、触媒コストを横並びに比較し、商業規模の目標値（石炭1 tあたりのコストとして300円）への可能性を探ることを目的とする。

### 2. 前提条件

- ①プラント立地：液化プラントと同様海外立地基準とする。建設費のロケーションファクターは今回修正せず、電力等の用役単価は海外並と想定した。
- ②触媒製造規模：規模3万 t / d の石炭を液化するのに必要な触媒量  
(NEDOLでは湿式合成硫化鉄BCLでは天然パイライトと同等の液化性能となる触媒量に対する規模)
- ③建設費：研究担当の各委託先のスタディに基づいた（日本立地基準）
- ④原単位：研究担当の各委託先のスタディに基づいた
- ⑤固定費：建設費の7 % / 年または14 % / 年の2ケースで試算
- ⑥定期修理費：建設費の3 % / 年で一定
- ⑦用役単価
  - 電 力：5 円 / kWh（豪州並）
  - 燃 料：2000 円 / MMkcal（豪州並）
  - スチーム：500 円 / t
  - 窒 素：4.2 円 / Nm<sup>3</sup>
  - 工業用水：10 円 / t
  - 純 水：30 円 / t

### 3. 試算結果概要

#### (1)触媒必要量及び平均粒子径

- ①天然パイライト：3.0 wt % (0.5  $\mu$ m)
- ②乾式合成硫化鉄：1.7 wt % (0.4  $\mu$ m)
- ③ $\gamma$ -水酸化鉄：1.0 wt % (0.4  $\mu$ m)
- ④触媒付着炭：0.6 wt % (0.1  $\mu$ m)

#### (2)概略コスト（石炭1 tあたり）

コストは触媒付着炭 < 乾式合成硫化鉄 <  $\gamma$ -水酸化鉄 < 天然パイライトの順に安い

目標コストには及ばない。

|           | ケースー1 | ケースー2 | 目標コスト |
|-----------|-------|-------|-------|
| ①天然パイライト： | 923円  | 1108円 | 300円  |
| ②乾式合成硫化鉄： | 486円  | 702円  |       |
| ③γー水酸化鉄：  | 911円  | 1033円 |       |
| ④触媒付着炭    | 459円  | 488円  |       |

### (3)各触媒の内訳と考察

#### ①天然パイライト

- ・統合方式でなく、ボールミルのみで0.7μmまで粉碎可、基数減となる。
- ・ボール摩耗による補充コストが全体の1/3以上を占め、これを減少させることがポイントとなる（PPの運転で、より明確になる）。

#### ②乾式合成硫化鉄

- ・建設費が最も高いが、原料／用役費が最も安くなる。
- ・触媒使用量1.7wt%は、今後PSUで実証する必要あり。
- ・積算に「漏れ」がないことを再確認する必要あり。

#### ③γー水酸化鉄

- ・原料／用役費が最も高くなる。
- ・積算については、項目が多く、精度が高いと思われる。
- ・触媒使用量を少なくすることがポイント（さらに微粉碎する可能性がないか）
- ・または、粉碎工程を削除し、建設費を下げる手段はないか。

#### ④触媒付着炭

- ・建設費が最も安く、触媒コストも4種類の触媒の中で最も安い。
- ・積算に「漏れ」がないことを再確認する必要あり。
- ・硫酸第1鉄を鉄屑と硫酸から製造するケース（合成硫化鉄の方法と統一）。

### (4)今後の課題

- ・積算の精度をアップし、信頼性を高める。
- ・各委託先ごとに、経済性のポイントとなる費目について引き続き検討して頂き、さらなる経済性向上の可能性を探る-----目標値も設定。
- ・触媒量（灰分）が後工程に及ぼす影響も、定量的に評価の因子に組み入れる。
- ・γー水酸化鉄や触媒付着炭またはこれ以外の新規触媒が、経済性、信頼性の観点から「触媒検討会」にて選定された場合、PSUにける準備を行う。

表 液化用触媒の種類と概略コストの検討 (液化規模 3万t/d)  
 (\*注1 建設費に係わる固定費は、ケースA:7%/年、ケースB:14%/年を設定した) 1995. 7. 7  
 (\*注2 乾式合成硫化鉄は天然パイライトよりも液収率が3wt%高いため、1.7wt%と仮定した)

| 液化油<br>価格に及ぼす因子                               | ケースおよび触媒種 | ケース-1 (NCOL)                                                        | ケース-2 (旭化成)                                                          | ケース-3 (NBCL)                                                         | ケース-4 (三井造船)                                                      |
|-----------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                                               |           | 湿式天然パイライト (0.7μm)                                                   | 乾式合成硫化鉄 (0.4μm)                                                      | γ-水酸化鉄 (0.4μm)                                                       | 触媒付着炭 (0.1μm)                                                     |
| (1)触媒使用量 (wt%db)<br>(t/d)                     |           | 3.0<br>900                                                          | *注2 1.7<br>500                                                       | 1.0<br>300                                                           | 0.6<br>180                                                        |
| (2)建設費<br>製造装置 粉碎装置建設費 (億円)<br>建設費の内訳         |           | [29基]<br>245<br>粉碎機 108<br>付帯工事 23<br>設置工事 114                      | [1基]<br>280<br>硫酸鉄 40<br>焼成 150<br>硫黄回収 40<br>硫酸製造 50                | [1基]<br>161<br>製造設備 128<br>粉碎設備 33                                   | [5基]<br>37.5                                                      |
| *注1<br>触媒1t当りの固定費 (千円/t)<br>A:金利6.3%, 25年均等償還 |           | $(24,500 \times 10^3) / (0.0703) / (310)(900)$<br>= 6.17<br>[12.34] | $(28,000 \times 10^3) / (0.0703) / (310)(500)$<br>= 12.70<br>[25.40] | $(16,100 \times 10^3) / (0.0703) / (310)(300)$<br>= 12.17<br>[24.34] | $(3,750 \times 10^3) / (0.0703) / (310)(180)$<br>= 4.72<br>[9.44] |
| *注1 B:上記の2倍とした場合                              |           |                                                                     |                                                                      |                                                                      |                                                                   |
| (3)定期修理費<br>触媒1t当りのコスト (千円/t)<br>(建設費の3%/年)   |           | $(24,500 \times 10^3) / (0.03) / (310)(900)$<br>= 2.63              | $(28,000 \times 10^3) / (0.03) / (310)(500)$<br>= 5.42               | $(16,100 \times 10^3) / (0.03) / (310)(300)$<br>= 5.19               | $(3,750 \times 10^3) / (0.03) / (310)(180)$<br>= 2.02             |
| A小 計 (千円/t)                                   |           | 8.80                                                                | 18.12                                                                | 17.36                                                                | 6.74                                                              |
| B小 計 (千円/t)                                   |           | 14.97                                                               | 30.82                                                                | 29.53                                                                | 11.46                                                             |
| (4)原料費等                                       |           |                                                                     |                                                                      |                                                                      |                                                                   |
| ・天然パイライト 購入費 (千円/t)                           |           | 5.0 (含輸送費)                                                          | —                                                                    | —                                                                    | —                                                                 |
| ・天然パイライト 輸送費 (千円/t)                           |           | —                                                                   | —                                                                    | —                                                                    | —                                                                 |
| ・硫酸第1鉄単価 (千円/t)                               |           | —                                                                   | —                                                                    | —                                                                    | 15.0                                                              |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | —                                                                    | —                                                                    | 3.74                                                              |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | —                                                                    | 56.2                                                              |
| ・98%硫酸単価 (千円/t)                               |           | —                                                                   | —                                                                    | 2.0                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | —                                                                    | 1.5                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 3.0                                                                  | —                                                                 |
| ・25%アンモニア水単価 (千円/t)                           |           | —                                                                   | —                                                                    | 4.0                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | —                                                                    | 0.5                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 2.0                                                                  | —                                                                 |
| ・磷酸水素27%単価 (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 3.20                                                                 | —                                                                 |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | —                                                                    | 0.083                                                                | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 2.7                                                                  | —                                                                 |
| ・鉄鉱石 単価 (千円/t)                                |           | —                                                                   | —                                                                    | 2                                                                    | —                                                                 |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | —                                                                    | 0.7                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 1.4                                                                  | —                                                                 |
| ・鉄屑 単価 (千円/t)                                 |           | —                                                                   | 12.5                                                                 | 10                                                                   | —                                                                 |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | 0.47                                                                 | 0.2                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | 5.9                                                                  | 2                                                                    | —                                                                 |
| ・硫黄 単価 (千円/t)                                 |           | —                                                                   | —                                                                    | 30                                                                   | 30.0                                                              |
| 触媒1t当りの使用量 (t/t)                              |           | —                                                                   | —                                                                    | 0.43                                                                 | 0.36                                                              |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 13                                                                   | 10.8                                                              |
| (5)用役費                                        |           |                                                                     |                                                                      |                                                                      |                                                                   |
| ・電力使用量 (kWh/t)                                |           | 432                                                                 | 195                                                                  | 435                                                                  | 273                                                               |
| 電力単価 (海外) (円/kWh)                             |           | 5.00                                                                | 5.00                                                                 | 5.00                                                                 | 5.00                                                              |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | 2.16                                                                | 0.98                                                                 | 2.18                                                                 | 1.37                                                              |
| ・燃料使用量 (10 <sup>6</sup> kcal/t)               |           | —                                                                   | 0.8                                                                  | —                                                                    | —                                                                 |
| 燃料単価 (円/10 <sup>6</sup> kcal)                 |           | —                                                                   | 2000                                                                 | —                                                                    | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | 1.60                                                                 | —                                                                    | —                                                                 |
| ・スチーム使用量 (t/t)                                |           | 2.13                                                                | —                                                                    | 0.91                                                                 | —                                                                 |
| スチーム単価 (円/t)                                  |           | 500                                                                 | —                                                                    | 500                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | 1.08                                                                | —                                                                    | 0.46                                                                 | —                                                                 |
| ・窒素使用量 (Nm <sup>3</sup> /t)                   |           | 2.1                                                                 | —                                                                    | 60                                                                   | —                                                                 |
| 窒素単価 (円/Nm <sup>3</sup> )                     |           | 4.2                                                                 | —                                                                    | 4.2                                                                  | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 0.25                                                                 | —                                                                 |
| ・純水使用量 (t/t)                                  |           | —                                                                   | —                                                                    | 25                                                                   | —                                                                 |
| 純水単価 (円/t)                                    |           | —                                                                   | —                                                                    | 30                                                                   | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | —                                                                   | —                                                                    | 0.75                                                                 | —                                                                 |
| ・工業用水使用量 (t/t)                                |           | 51                                                                  | 87                                                                   | 26                                                                   | —                                                                 |
| 工業用水単価 (円/t)                                  |           | 10                                                                  | 10                                                                   | 10                                                                   | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | 0.51                                                                | 0.87                                                                 | 0.26                                                                 | —                                                                 |
| ・ボール消耗費 (t/t)                                 |           | 0.005                                                               | —                                                                    | —                                                                    | —                                                                 |
| 単価 (千円/t)                                     |           | 2590                                                                | —                                                                    | —                                                                    | —                                                                 |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | 12.95                                                               | —                                                                    | —                                                                    | —                                                                 |
| (6)人件費                                        |           |                                                                     |                                                                      |                                                                      |                                                                   |
| 人数 (人)                                        |           | 15                                                                  | 35                                                                   | 14                                                                   | 16                                                                |
| 単価 (万円/人年)                                    |           | 500                                                                 | 500                                                                  | 500                                                                  | 500                                                               |
| 触媒1t当りのコスト (千円/t)                             |           | $(15)(5000) / (900)(310)$<br>= 0.27                                 | $(35)(5000) / (500)(310)$<br>= 1.13                                  | $(14)(5000) / (300)(310)$<br>= 0.75                                  | $(16)(5000) / (180)(310)$<br>= 1.43                               |
| 小 計 (千円/t)                                    |           | 21.97                                                               | 10.48                                                                | 73.75                                                                | 69.80                                                             |
| A合 計 (触媒単価) (千円/t)                            |           | 30.77                                                               | 28.60                                                                | 91.1                                                                 | 76.54                                                             |
| A石炭1t当りのコスト (円/t)                             |           | 923                                                                 | 486                                                                  | 911                                                                  | 459                                                               |
| B合 計 (触媒単価) (千円/t)                            |           | 36.94                                                               | 41.30                                                                | 103.3                                                                | 81.26                                                             |
| B石炭1t当りのコスト (円/t)                             |           | 1108                                                                | 702                                                                  | 1033                                                                 | 488                                                               |
| [改善が期待される項目]                                  |           | ・ 共粉碎による建設費およびボール摩耗量低減                                              | ・ 硫化鉄ばい焼炉の実績から焼成炉建設費は上記の70%                                          | ・ 条件合理化による建設費の低減                                                     | ・ 大量購入による硫酸第1鉄の単価低減                                               |

## NEDOL 150 t/dプロセスと工業化を前提としての 「石炭一次液化用触媒についての提案」

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻

小 方 英 輔

### 1. はじめに

「瀝青炭液化プロセス NEDOL法」を、「将来 工業的に成立するプロセスとしての技術パッケージ」として考えた場合には、一次液化用の触媒を天然パイライトおよび合成パイライト以外の触媒を早急に開発し、150 t/dのPPでは是非実施なされることをお考えなされては如何がでしょうか。

何故ならば、以前に実施されたドイツや米国でのパイロットプラントの結果をも含めてのこれまでの結果と、日豪の50 t/dの褐炭液化の結果と元にして、“今度のPPは何処が新しく何処に特徴があるの?”と問われたとき、「炭種を変えて瀝青炭でやりました」「天然パイライト触媒を使いました」では少し説得力とインパクトが弱いように思えるのですが、如何がでしょうか

今からでも間に合う実施可能なところは、大規模に何処でも使用可能な一次液化用触媒を開発することで、しかもそれは“鉄系触媒”しかないと思います。現在 良いものがお在りでしたら、早急に強力に推進なされたら如何がでしょうか。

通常の固定床流通式触媒反応では、困難な反応は LHSV で 0.5 ~ 1.0 位で、せいぜい 2 ~ 3 位でしょう。それに対して、非常に起こりにくい液化(=低分子化・分解)反応を起こさせるのに、石炭に対して触媒量を 3 % 位でやろうとしているわけです。LHSV 的に表示すると、30 以上となり、更にソルベントを 50 % ~ 60 % が入るので、その値は 65 ~ 70 位となり、通常の液相の触媒反応の処理条件とは、全く異なっております。従って、一段で低分子量のオイルまでもっていくのは至難技と考えられますが、それをやろうとしているわけですから、それなりの覚悟が必要と思われます。

- a) 天然パイライト (NEDO, 住金工) b) 合成パイライト (旭化成)  
c) 石炭に含浸担持 (三井造船) d)  $\text{FeOOH}$ 等の鉄系触媒 (NBCL)  
e) 赤泥 f) CGS触媒 (住金工)  
g)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e t c. (関西大 鈴木, 京大 渡辺)  
h)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{SO}_4)^{2-}$  (北工研) i) 油性性触媒  
j) 鉄鉱石 (小方の主張・提案)

### (1) 使い捨て触媒

### 2-2) 液化用触媒として考えられている主なもの.

- (1) 高い触媒活性を有すること.  
(2) 安価であること  
(3) 地球上に多量に埋蔵すること.  
(4) 埋蔵が偏在していないこと.  
(5) 取り扱いが容易であること.  
(6) 有害な物質を排出しないこと.

### 2-1) 工業的規模を前提とした液化用触媒としての必要条件

## 2. 石炭液化用の触媒

に多くの場所 (工場) へ供給可能な汎用性のある触媒」をです。  
パイライト以外の触媒を開発なされては如何がでしょうか。工業的に大量から作る $\text{FeOOH}$ や特殊な方法で超強酸を持たせた酸化鉄や粉碎した天然・合成いてありますが、今すぐ役に立つ大規模にしかも安価に作れる触媒で、硫酸鉄一キシングルーブをお作りになられて、研究開発をなされていると漏れ伝え聞媒が重要な位置を占めていると思います。NEDOで次世代の液化触媒開発のワ体を見る時、やはり何んと言つても (一番と私は思います) 一次液化用触るNEDOLプロセスで、このプロセスしかないのです。石炭液化プロセスを全分期待出来そうにありません。少しおかげさ言え、世界中が注目していてやらないと世界中探してもPPトラストまで行けることが出来るのは当し、今後 日々進歩するでしょう。しかし、一次液化用の触媒開発を今日本さんと触媒屋さんの命が掛かっておりますので、日夜開発に努力されていますかなると思われまうのと、その分野はNEDOで手掛けなくとも世界の石油屋後段の溶剤水素化やフッグレイデインクは既存の石油精製技術の応用で何ん今から プラントの設計を大きく変更する訳にはいきませんでしょうし、

(2) 回収型触媒

- a) 電磁分離 (強磁性体担持, 九大 持田) b) 電磁分離 (FeS?, 北工研 成田) c) Mo系触媒 (使用後灰分から回収・分離)  
d) その他

(3) 連続長時間使用触媒

- a) Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      b) Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
c) Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      d) 遷移金属-ゼオライト/バイン  
e. その他

### 3. 工業化を前提としての

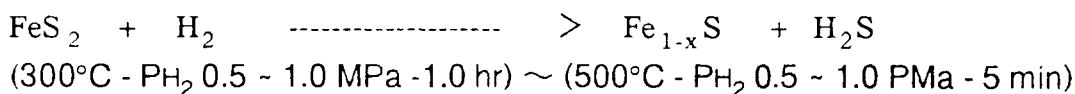
#### 「石炭一次液化用触媒についての提案」

PPでの実施に実現の可能性の高いものから順に提案を記す。

#### 提案【その1】

-----粗粉碎の天然パイライトFeS<sub>2</sub>を水素存在下でピロータイトFe<sub>1-x</sub>Sに変換してから、石炭液化用の高性能化のために微粒子に粉碎し、使用時にはイオウ又は硫化水素と添加 (リサイクル) して使用する。

FeS<sub>2</sub> から Fe<sub>1-x</sub>S に変換することによって、触媒の硬度を下げる事が出来るものと考えられ、粉碎効率を著しく向上することが期待される。



\*\*) 不定比の化合物の硬度は一般に小さいためと、正規の結晶格子をマイルドな条件で変換すると結晶成長の度合いは低いいため、粉碎が容易であると予想される。 (XRD -- WO<sub>3</sub> & WO<sub>2.9</sub>) (XRD -- FeS<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>-Oxidation)  
(XRD -- FeS<sub>2</sub> & Fe<sub>1-x</sub>S)

#### 提案【その2】

----- 硬度の高い触媒の硫化鉄触媒と硬度の低い石炭とを混合して溶剤中で粉碎することによって、粉碎が容易になり、触媒の使用量が少なくて済む (可能性が高い)。

＊ ＊） 硬度の高い物質を粉砕する場合は、硬度の高い物質単独で粉砕するよりも、少し硬度の低い物質と混合して粉砕することによって、粉砕が容易になる。ここでは、硬度の高いパイライト（又はピロータイト）を硬度の低い石炭の使用量の一部とさらに循環溶剤の一部（１：１：１位で）とを一緒に混合して粉砕することによって、粉砕が容易に成ると同時に粉砕された触媒の一次粒子の凝集するのを妨げることが出来ると考えられる。この高分散微粒子触媒（＋石炭＋溶剤）を最終的に粗粉砕の石炭と溶剤を混合して石炭液化する。触媒の使用量を（～１％位に）減らすことが出来ると考えられる。つまり わずかな工夫によって、触媒の使用量の低減化と粉砕コストの低減化を大きくすることが出来ると期待される。

### 提案【その３】――今回の小方の最重要主張点

----- 地球上に多くの場所に多く埋蔵されているラテライト等の硬度の低い汎用性の高い鉄鉱石を触媒前駆体として使用し、一度 水素存在下イオウ又は硫化水素でピロータイト  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  に気相－固相反応し、その後に前記提案【２】と同様に、石炭の一部と溶剤の一部とを混合してから微粉砕し、イオウ化合物（ $\text{S}$  又は  $\text{H}_2\text{S}$ ）を添加して石炭の液化を実施する。原則としてイオウは石炭に含有されているものをリサイクルして、公害の元になる物を出来るだけ持ち込まない。

＊ ＊） 将来の大きな規模で産炭地での石炭液化の工業化を考えた場合、地域的な偏在している物と融通性・汎用性・応用性のない物質を触媒として採用するのを避けなければならない。

また 天然パイライト  $\text{FeS}_2$  を触媒して採用すれば、石炭液化工場に大量の原料を持ち込むため、大量のイオウが余分に発生してしまい、その後始末が大変になるのを避けることが出来る。

更に 酸化物系鉄触媒を前駆体として、反応系内で硫化して硫化鉄触媒（反応に使用後はピロータイト  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  になっている）として使用する場合は、触媒の鉄成分が側壁に付着して反応装置ラインの閉塞の可能性が高いが、気相－固相反応で硫化することによって、パイライト  $\text{FeS}_2$  と同様に溶解・付着を少なくすることが出来ると考えられる。

（鉄化合物の硫化）（鉄触媒の溶解性）

=====

## 提案【その4】

-----  $\text{FeSO}_4$  の水溶液を粗粉碎石炭に噴霧（粉末石炭上に直接シャワー）して、 $\text{FeSO}_4$  触媒として直接担持し、イオウ又は硫化水素で反応系内で直接硫化物触媒ピロータイト $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ に変換して反応する。

＊ ＊） もしも、 $\text{FeSO}_4$  とイオウ又は硫化水素で直接高活性な触媒を石炭上に高分散状態で作成出来、それが石炭液化に有効に作用すれば、何も わざわざ  $\text{FeSO}_4$  からイオウを用いてパイライト  $\text{FeS}_2$  に変換したり、 $\text{FeSO}_4$  から中和して水酸化物に変換したりして、手間を掛ける必要はないと考えられる。

但し 次の2点を考慮する必要があります。

- 1) 硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  による装置・配管・容器等の腐食性を十分に吟味する必要があるとかがえる（前回の本触媒検討会での小方の質問「硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  による装置の腐食はないのでしょうか？」に対して、NEDOの方から「塩素イオン  $\text{Cl}^-$  による腐食はひどいが、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンによる腐食は（少く）ないよ」とのお答えを頂きましたが、確認の実験は必要であると思います。）
- 2) 硫化の条件の最適化を図る必要がある。（1-メチルナフタレンの水素化は硫化の条件によって著しく異なった。）

## 提案【その5】

----- 石炭液化に対して高い活性を示す鉄ペンタカルボニル  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  触媒は、通常溶剤に溶解させて、石炭と一緒に（オートクレーブなどの）反応系に導入して使用されているが、石炭に直接気相から  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を導入して担持することによって、石炭の細孔中まで  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を高分散させることが出来るものと考えられる。（注：水分・乾燥）

＊ ＊） 液相での拡散定数は小さく、特に毛細管中では非常に小さくなるが、気体分子の拡散は液体のそれに比べて桁違いに大きいため、石炭の細孔中まで  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を高分散させることが出来るものと期待される。

=====

## 提案【その6】

----- 多段階（少なくとも、二段階反応で）液化するのが、より有効に液化収率を上げることが出来ると考えられる。

＊ ＊）炭化（コーキング）を水素供与性溶媒の十分な供給によって防ぎ、後段では高温で熱的（水素圧力は低くてもかまわない）に分解を促進させることによって、水素の不均化反応（水素移行反応）を行い、重質分を減らして、オイル分を搾り出す。

## 提案【その7】

----- ワンスルーではなく、石炭液化の一部分をリサイクルして触媒の有効利用と装置の効率を上げることが出来ると考える。

＊ ＊） 触媒の使用量を減らし、反応系の触媒濃度を高め、実質の反応効率を上昇させることができると考える。

# 石炭の液化反応における成分の分散性の影響

- (1) 石炭の超微粉砕化
- (2) 触媒の超微粉砕化
- (3) 分散剤の効果

資源環境技術総合研究所

エネルギー資源部 炭化水素工学研究室

佐藤 芳樹

# 研究目的

石炭－触媒－溶剤－水素間の接触効率の改善による

(1) 液化収率、転化率の向上

(2) 再結合・重縮合反応の抑制

- 超微粉砕炭と100メッシュ炭の液化反応挙動の検討。
- 石炭あるいは触媒粒径による生成物分布の変化
- 液化油収率への分散剤の添加効果

Table 1 Analyses of Taiheiyo Coal Samples

|   | C    | H<br>(wt%, daf) | N   | S   | O(diff) | Ash<br>(wt%, dry) | Particle<br>Diameter<br>( $\mu$ m) |
|---|------|-----------------|-----|-----|---------|-------------------|------------------------------------|
| A | 75.7 | 6.3             | 1.3 | 0.2 | 16.5    | 14.2              | 80                                 |
| B | 73.0 | 6.5             | 1.2 | -   | 19.3    | 14.5              | 4                                  |
| C | 71.8 | 6.2             | 1.4 | -   | 20.6    | 14.4              | 8                                  |

A : Original 100 mesh coal, B : Pulverized with water, C : with tetralin

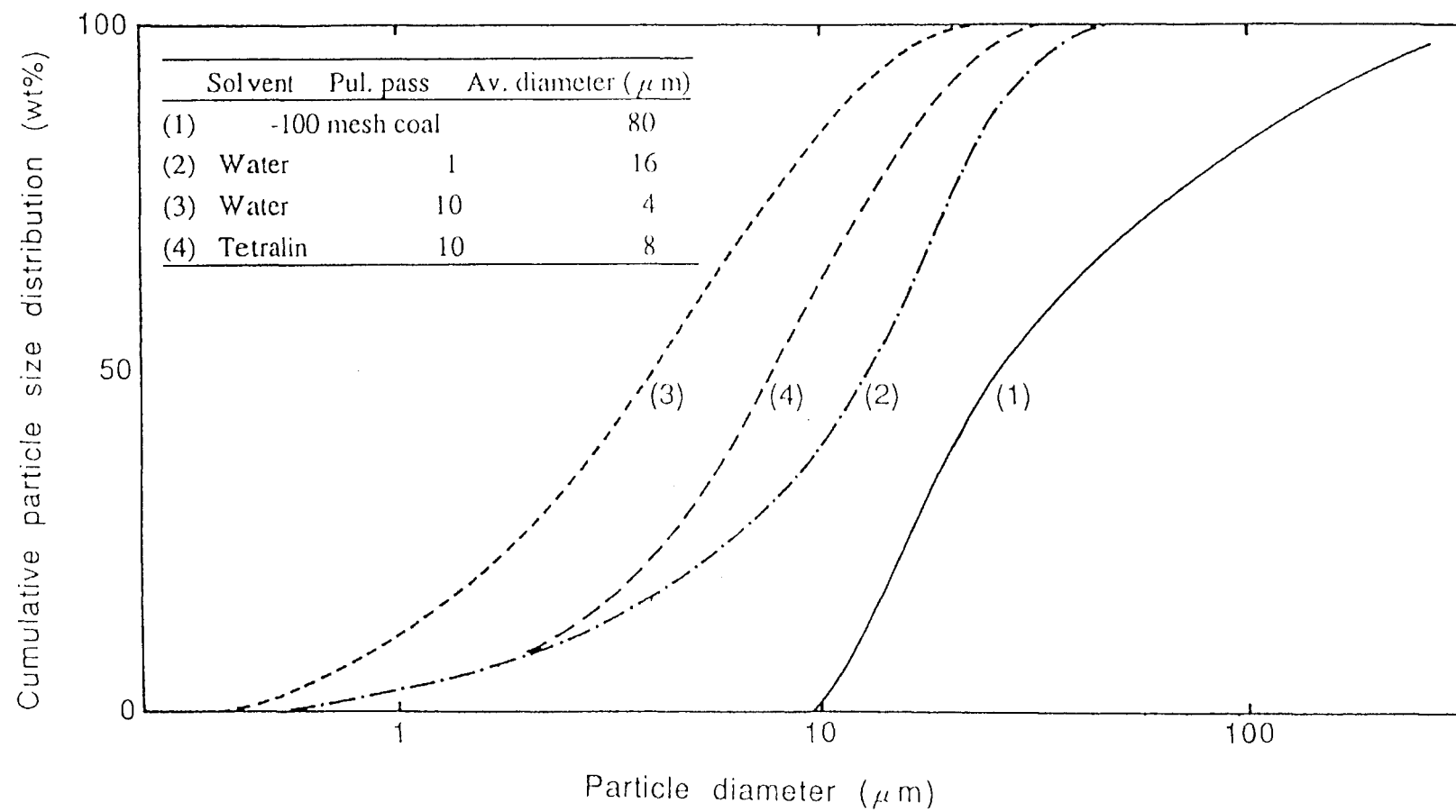


Fig. 1 Particle size distribut of coal samples

# CONDITIONS FOR CONTINUOUS APPARATUS

## 1. Samples

|                           |   |                                       |
|---------------------------|---|---------------------------------------|
| Coal                      | : | Taiheiyo coal                         |
| Solvent                   | : | Taiheiyo coal-derived recycle solvent |
| Catalyst                  | : | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        |
| Solvent/coal              | : | 2.5 wt/wt                             |
| Catalyst/coal             | : | 0.04 wt/wt                            |
| CS <sub>2</sub> /catalyst | : | 1.0 wt/wt                             |

## 2. Apparatus and reaction conditions

|                 |   |                            |
|-----------------|---|----------------------------|
| Apparatus       | : | 20ml tubular reactor       |
| Reaction temp.  | : | 400-440°C                  |
| Hydrogen press. | : | 150 kg/cm <sup>2</sup> · G |
| Reaction time   | : | 30, 60 min                 |
| G/L             | : | 1,000 Nl/l                 |

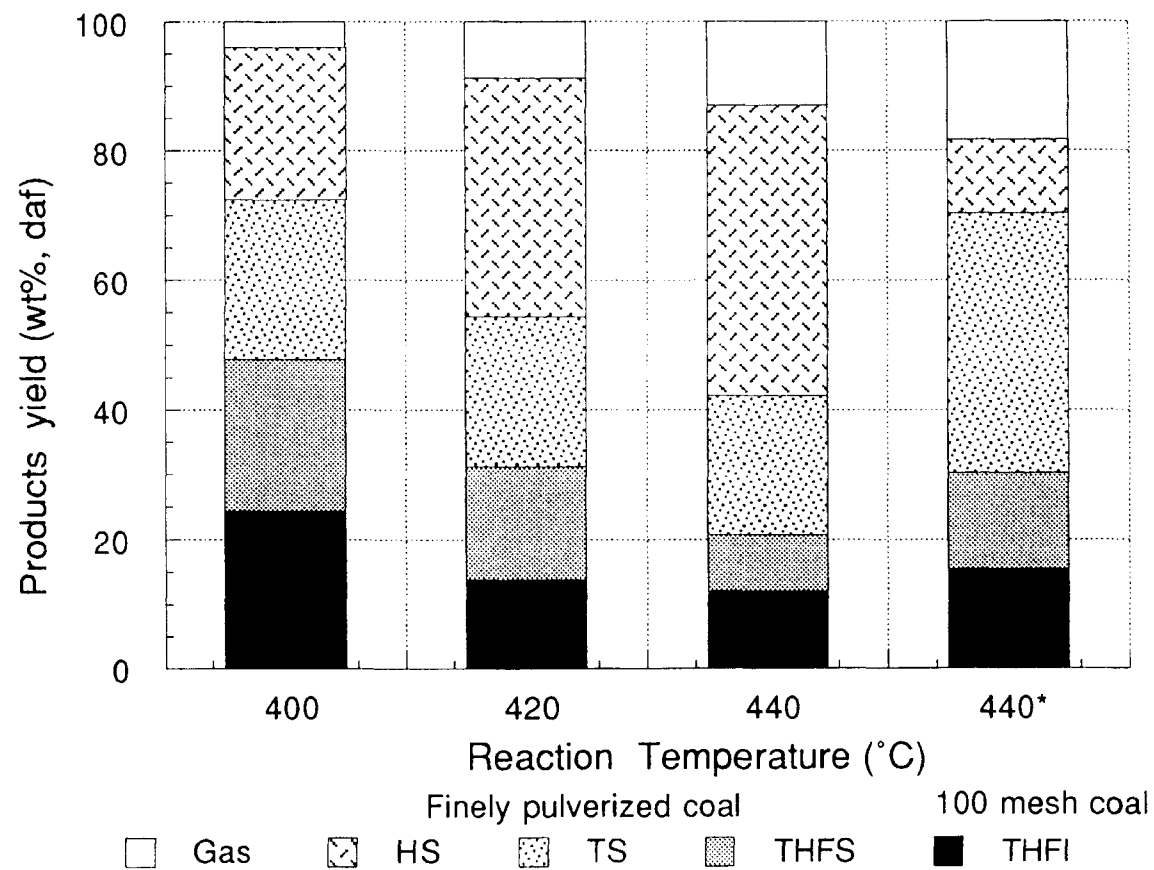


Fig. Effect of Reaction Temperature on the Liquefaction of Taiheiyo Coal  
(Solv./Coal wt ratio : 2.5, Catalyst/Coal wt ratio : 0.04, React. time : 30min)

## EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR AUTOCLAVE APPARATUS

### 1. Samples

|                     |   |                                       |
|---------------------|---|---------------------------------------|
| Coal                | : | Taiheiyo coal                         |
| Solvent             | : | Taiheiyo coal-derived recycle solvent |
| Catalyst            | : | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        |
| Solvent / coal      | : | 2.5 wt/wt                             |
| Catalyst / coal     | : | 0~0.04 wt/wt                          |
| S/catalyst          | : | 0.8 wt/wt                             |
| Surfactant / slurry | : | 0.2~1 wt%                             |

### 2. Reaction conditions

|                  |   |                   |
|------------------|---|-------------------|
| Autoclave Volume | : | 200ml             |
| Reaction temp.   | : | 420~450°C         |
| Hydrogen press.  | : | 8.5 MPa (Initial) |
| Reaction time    | : | 60 min            |
| G/L              | : | 160 NI/I          |

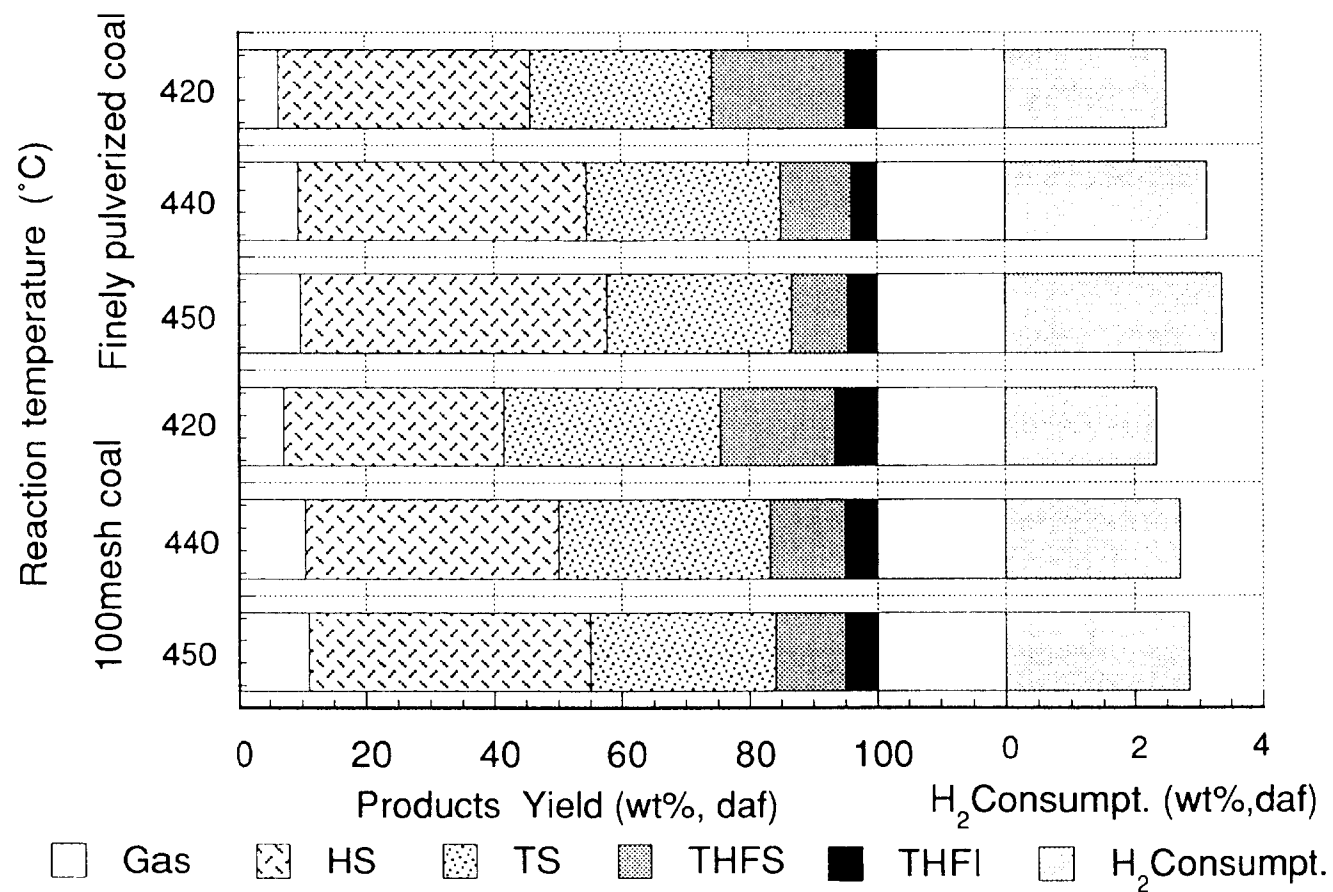


Fig. 1 Effect of Reaction Temperature on the Yield of Products, Conversion and Hydrogen Consumption.

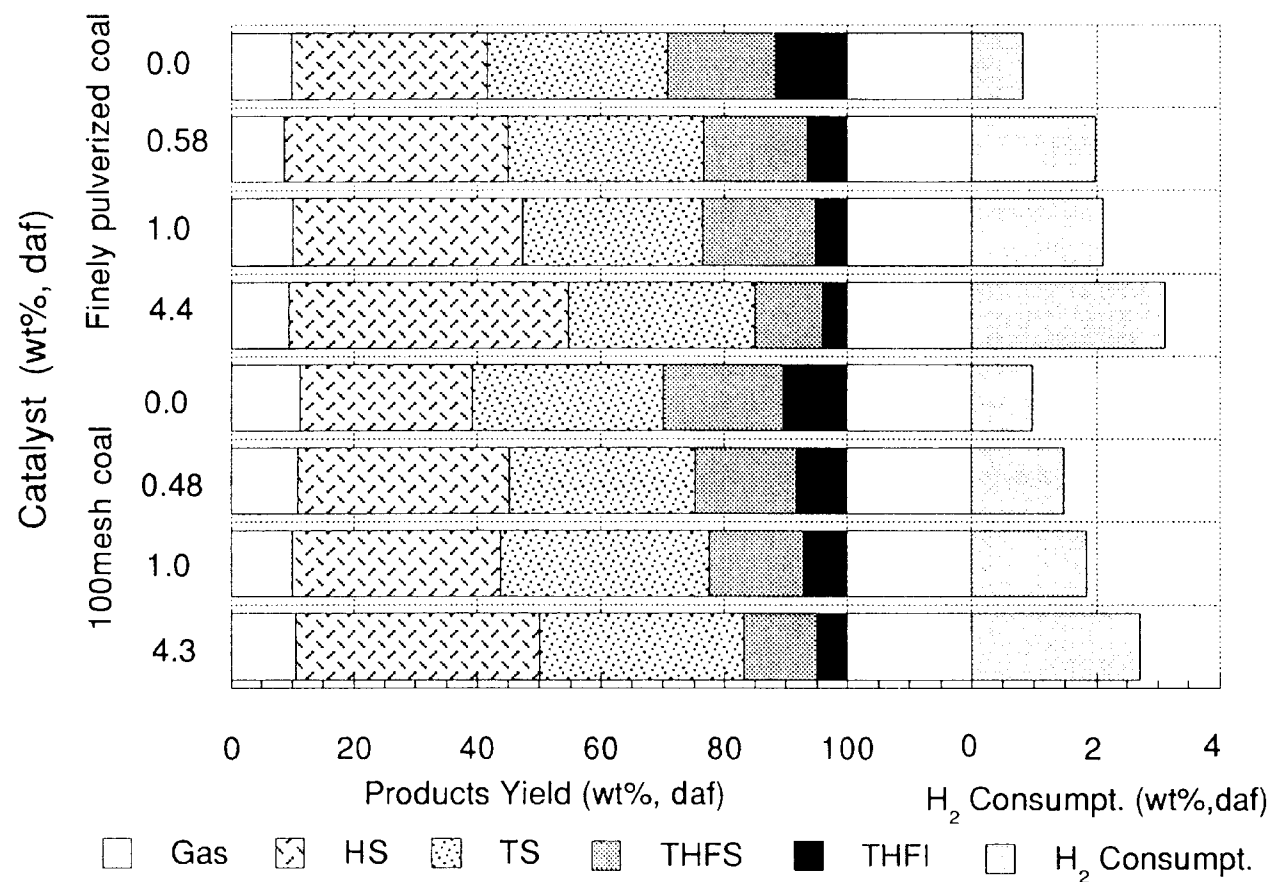


Fig.1 Effect of Catalyst Concentration on the Yield of Products, Conversion and Hydrogen Consumption.

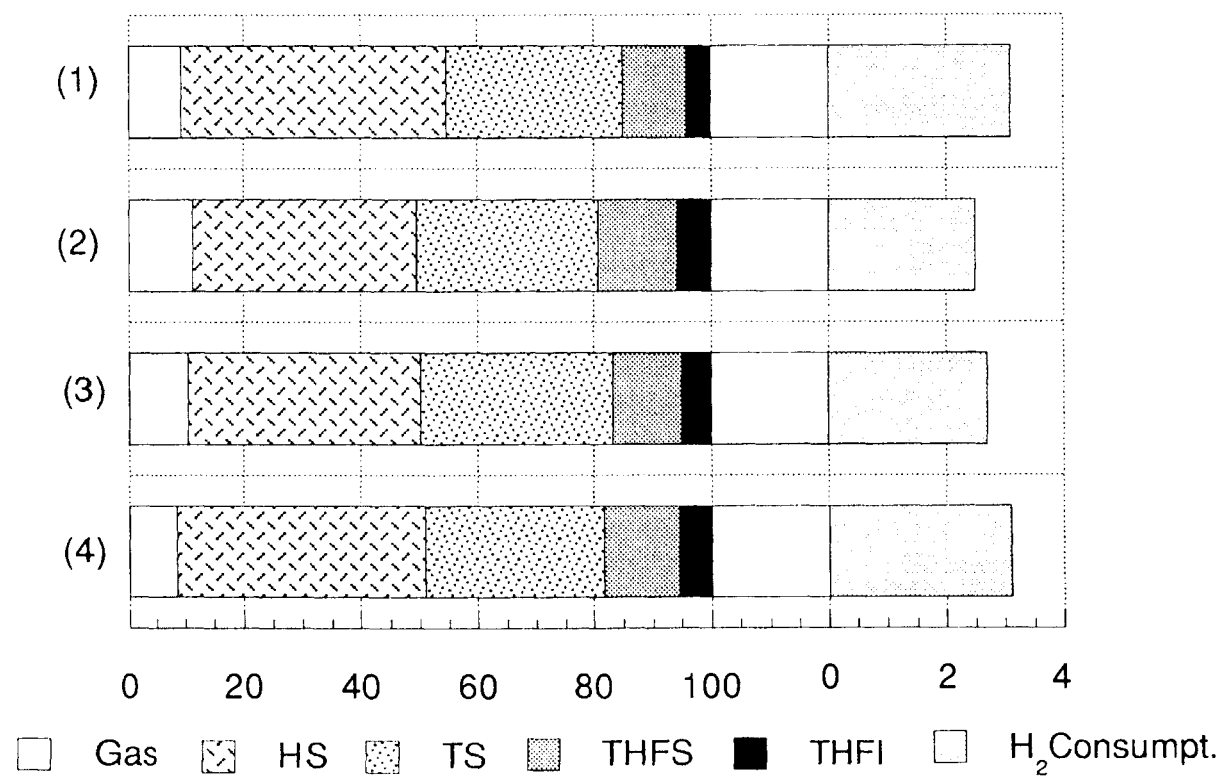


Fig.5 Effect of Particle Size of Coal and Catalyst on the Liquefaction of Taiheiyo Coal

Table 2 Effect of Particle Size of Coal and Catalyst on the Liquefaction of Taiheiyo Coal

|     | Coal<br>Particle diameter<br>( $\mu\text{m}$ ) | Catalyst<br>diameter | Conv. | Yields<br>Gas | of<br>HS | product<br>TS | THFS | H <sub>2</sub><br>Consump. |
|-----|------------------------------------------------|----------------------|-------|---------------|----------|---------------|------|----------------------------|
|     |                                                |                      |       | (wt%, daf)    |          |               |      |                            |
| (1) | 8                                              | 0.2                  | 95.9  | 9.5           | 45.1     | 30.4          | 10.9 | 3.1                        |
| (2) | 8                                              | 1                    | 94.2  | 11.4          | 38.1     | 31.3          | 13.4 | 2.5                        |
| (3) | 80                                             | 1                    | 95.0  | 10.6          | 39.5     | 33.1          | 11.8 | 2.7                        |
| (4) | 80                                             | 0.2                  | 94.4  | 8.7           | 42.2     | 30.8          | 12.8 | 3.1                        |

React. temp. : 440 °C, React. time : 60min, Catalyst : 4wt%/coal

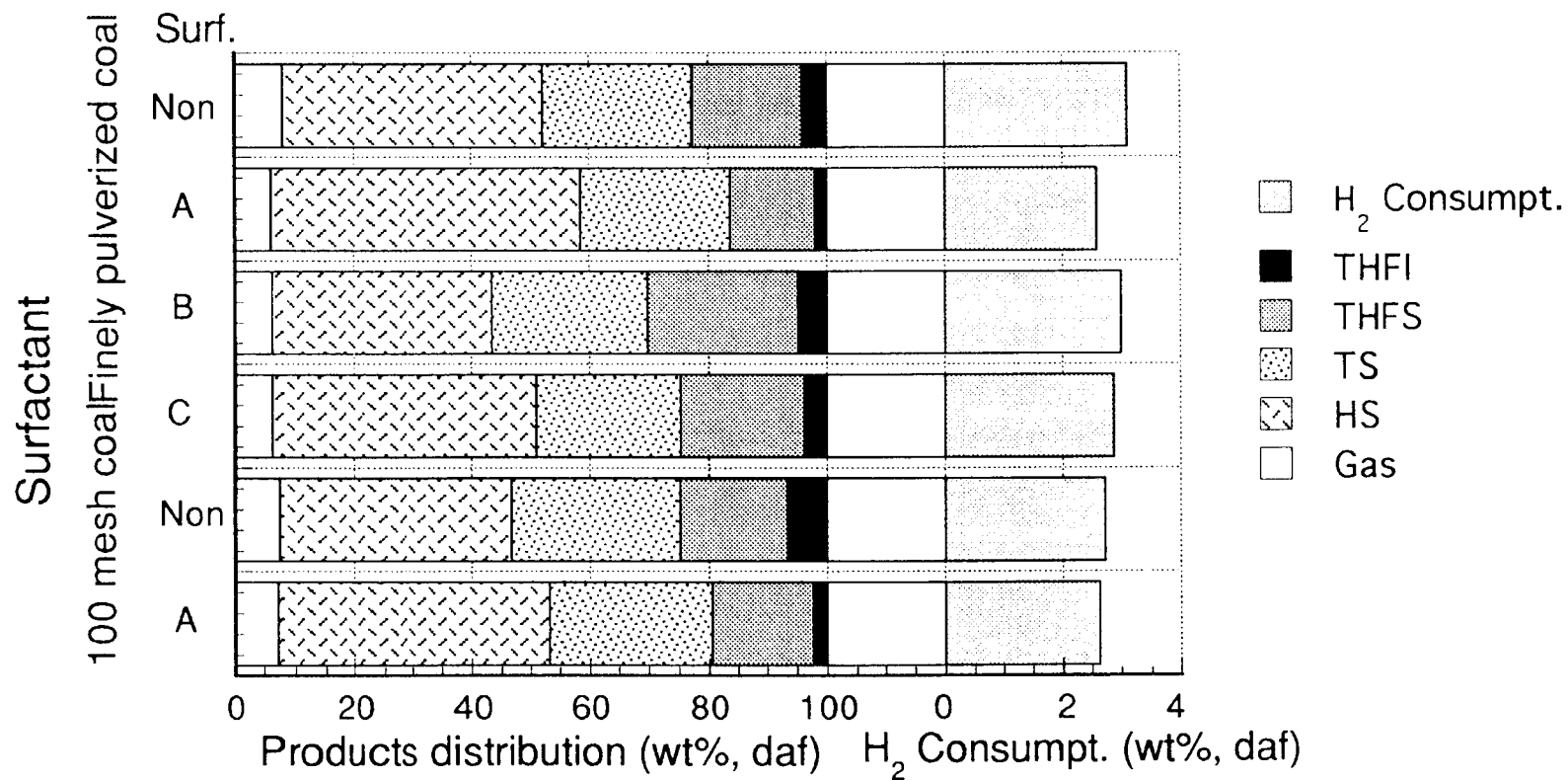


Fig.2 Effect of Surfactant Addition on the Liquefaction  
(Catalyst : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4wt%, 440°C, 60min, Initial H<sub>2</sub> Press : 8.5MPa)

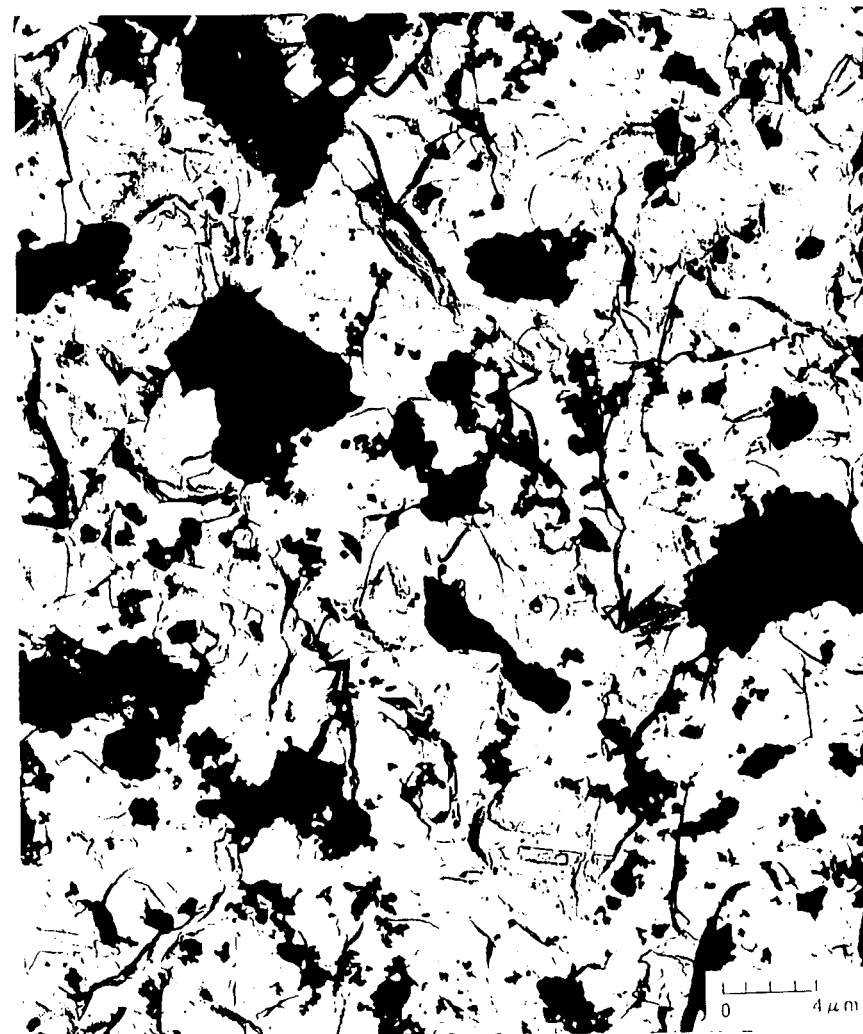
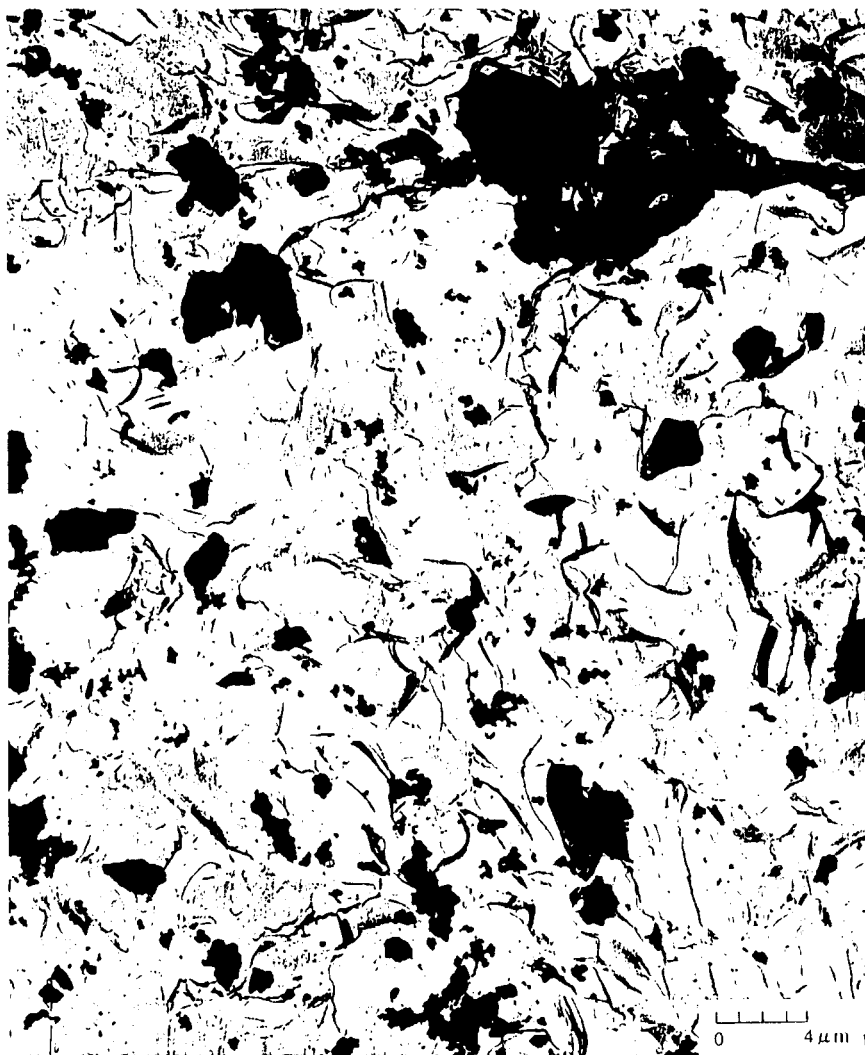


図1.5 100メッシュ炭スラリーのTEM写真 分散剤/スラリー wt% : 0.5

溶剤/石炭 重量比 : 1.33  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/石炭 wt% : 4.3

## 結 論

- (1-1) 石炭および触媒を超微粉砕化することによって液化油収率が向上した。
- (1-2) TS、THFSのH/C原子比は微粉砕化した方が高い。
- (2-1) 分散剤の添加は触媒の高分散化を促進した。
- (2-2) 分散剤の添加によりガス収率が低下し、液化油収率が向上した。
- (2-3) しかしTS, THFS 成分の性状への影響は小さい。

「酸化鉄触媒による予熱器へのスケール付着とその防止（抑制）の可能性」  
（キーワード 石炭液化、触媒、酸化鉄、スケール）

戸河里 一 緒<sup>\*1\*</sup>、小林 正 俊<sup>\*1</sup>、鈴木 智<sup>\*1</sup>  
吉田 晴 彦<sup>\*2</sup>、上田 成<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> 日本コールオイル株式会社

<sup>\*2</sup> 新エネルギー・産業技術総合開発機構

<sup>\*</sup> 現・千代田化工建設株式会社

## 1. 緒言

石炭の液化用触媒として、各種鉄系触媒が工業用触媒としての使用に耐えるものとして多方面からの研究が進められており、その現状が報告されている<sup>1)・2)</sup>。鉄系触媒について、添加時の組成・表面積と触媒活性との関係についての研究もなされている<sup>3)</sup>。また、市販の微粉酸化鉄触媒を用いた場合、硫化鉄触媒よりも高い液化性能を示すことが明らかにされている<sup>4)</sup>。しかし、酸化鉄触媒を用いた場合、スラリー予熱炉の配管にスケールの析出をみた例があり、その使用を避けるべきだとの意見がある。

そこで、スケール生成の現象とそのメカニズムを検討・整理し、あわせてスケール防止の可能性についても検討を加えた。

## 2. 流通式液化装置の予熱部におけるスケールの析出

(石炭・溶剤・酸化鉄・硫黄・水素)系の流通式液化試験において、予熱ゾーンを中心に管壁にスケールが析出し、運転時間とともに予熱器の差圧が上昇する現象が報告されている<sup>6)</sup>。外国の研究ではいわゆるコーキング現象<sup>5)</sup>を除くと公表されていない。ここでは、流通式装置について得られた結果の概要を述べる。

### 2.1 北開試における 0.1t/d B S U の結果<sup>6)</sup>

0.1t/d流通式液化試験装置(直接水添液化法)を用いて下記条件下で液化試験を行った。

石炭：太平洋炭  
溶剤：脱晶アントラセン油  
触媒：赤泥・硫黄  
スラリー供給速度：～7.7kg/h  
圧力：～30MPa  
スラリー温度：～450℃

プレヒータは内径4cm、高さ100cmの円筒型(内容積1000ml)で、電気ヒータによる外熱式である。プレヒータ内温度を350℃・57hr、375℃・17hr、400℃・81hrと変えた。石炭スラリーの供給量は7kg/h、圧力は19.2～28.8MPaである。流した流体とその運転時間は(1)アントラセン油・赤泥(3%)・硫黄(0.3%)を103hr、(2)太平洋炭(40%)・アントラセン油(60%)・赤泥(5.5%)・硫黄(0.55%)を32hr、(3)水素化アントラセン油・赤泥(3%)・硫黄(0.3%)を20hr、である。

採取したスケールはプレヒータの出口より30cm下方の壁面に析出したもので、平均厚さは180μmである。組成はFe 33.8%、S 20.4%であり、3種のスラリーを流したのでスケールも3層で構成されている。スラリーを流した時間とそのスケール層厚の関係から、石炭を流した時スケールは最も析出し易いことがわかった。スケールのSEM観察の結果、プレヒータ壁面付近に析出していたスケールは六角板状結晶から成っているのに対し、流体側にあるスケールは粒子状であった。X線回析の結果、単斜晶系のピロータイト( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ )、六角柱のトロイライト( $\text{FeS}$ )、金属鉄、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が同定された。

### 2.2 NKKにおける2.4t/d P D U 予熱器へのスケールの析出<sup>7)・10)</sup>

下記の条件でスラリー予熱器の運転を行った。

石 炭： 太平洋炭  
溶 剤： 脱晶アントラセン油  
触 媒： 赤泥・硫黄  
圧 力： 24.5MPa  
スラリー流量： 250kg/h  
温 度： 350～410℃（予熱器出口）

予熱器（熱風吹き付け方式）の境膜伝熱係数の測定結果をTable 1 に示す。実験の途中で、予熱器出口でのスラリー温度が平均で400℃を超えたとき、84hrの運転で境膜伝熱係数が950から450まで約53%低下した。これに対し同温度が平均 370℃で運転された次の実験では運転時間230hrで境膜伝熱係数が550から410へと25%の低下にとどまった。また、それに続く実験では予熱器出口温度は350℃でコンスタントに運転され、初期の200hrで境膜伝熱係数は780から690へ約 12%低下したが、終了時の410hrまでの低下は 1.4%と小さな値を示した。このことから、予熱器出口のスラリー温度を 350℃以下にすればスケールの析出を抑えることができるとしている。予熱器内壁のスケールの分析では硫化鉄とコーク質のものとの混合物が見いだされている。

### 2.3 住金における 1t/dP D U（溶剤抽出液化法）予熱器へのスケールの析出<sup>11-14)</sup>

下記の条件で1t/dP D Uのスラリー予熱器の運転を行った。

石 炭： ワンドアン炭  
溶 剤： 循環溶剤1.9／石炭  
触 媒： CGSダスト（2.4%）・硫黄  
スラリー流量： 120l/h  
圧 力： 14.7～15.7MPa  
スラリー温度： ～420℃（予熱器出口）

予熱器加熱方式として電磁誘導法を採用した。スラリー運転 625hr後、加熱管を解放点検し、管内の付着物を調べた。付着物の厚さは0.5～1.7mmで、加熱管表面温度が 400℃以上の領域で付着が始まり、温度の増かに従って層厚が増加していた。スケールの分析結果は以下の通りである。

- ① 主要な構成物質は微結晶ピロータイトと低反射率の異方性カーボンとから成っている。
- ② ピロータイトの割合はサンプルの 50%以上（重量比では84%以上）で、数100μmの大きな粒子を形成している。
- ③ ピロータイトは管壁に平行に配列したカーボン質の小フレークを含む。

### 2.4 NBC Lにおける 50t/dP P 予熱器へのスケールの析出<sup>15)</sup>

下記の条件で褐炭の液化実験を行った。

石 炭： ヤルーン炭  
溶 剤： ー  
触 媒： CGSダスト（Fe3wt% to maf coal）, S Fe1.2  
スラリー流量： ー  
圧 力： 20MPa  
スラリー温度： 400℃（予熱器出口）

予熱器加熱方式はガスバーナ直火方式である。運転の過程で予熱器の出口近傍から第1反応器の入り口までにスケールの生成が認められ、運転中の差圧上昇の原因となった。析出物はNaClが60%、硫化鉄が30%で炭素質は1~2%である。NaClは褐炭中のNaとClから生成し、FeSはCGSダスト中のFeが硫黄と反応して生成したものである。プレヒータから第1~第4反応器、第1~第2気液分離器にかけてのスケールの主成分を調べた。FeSとNaClは、プレヒータから第1反応器の入り口にしかみられず、第2反応器から気液分離器にかけてのスケールは褐炭中の灰分の炭酸塩である。

## 2.5 NEDOL Ltd P S U予熱器におけるスケールの発生<sup>1,6)</sup>

主として下記の条件下で運転を行っている。

石 炭： ワイオミング炭他

溶 剤： 水添溶媒

触 媒： 合成硫化鉄、天然パイライト

スラリー流量： ー

圧 力： 17MPa

温 度： 450℃（液化反応温度）

予熱器加熱方式は電磁誘導方式である。運転の結果、反応器内に少量の沈積固形物が認められたが、硫化鉄触媒を使用しているため、予熱器に顕著な差圧の発生は認められていない、としている。

## 2.6 まとめ

各液化プラントにおけるスラリー予熱器管壁へのスケールの析出について要約すると以下ようになる。合成硫化鉄または天然パイライトを使用した場合、予熱器へのスケールの付着は認められなかった。一方、酸化鉄を使用したいくつかの試験においてスケールの付着が認められた。このスケールの析出には、予熱器温度が深く関与しており、高温になるほど析出速度は早くなる傾向がある。NKKの結果は350℃ではスケール析出が起らないことを示しており、また、いずれの場合も予熱器内のスケール生成は400℃を超えると確実に起こることを報告している。予熱ゾーンで析出するスケールの主成分は、ほぼFeSの組成を持ち、ピロータイトまたはピロータイトとトロイライトの混合物であることが多い。マグネタイトや金属鉄を含む場合もある。カーボン質、無機質粒子やNaClが同時に析出していることが多い。

## 3. スケールの析出条件についての研究

酸化鉄触媒を用いた場合、流通式液化反応装置の予熱ゾーンにスケールが析出し、差圧発生の原因になることを前述した。そこで、スケールが析出する条件についてオートクレーブ等を用いた種々の研究が行われているので、以下にそれらの研究結果を述べる。

### 3.1 北開試におけるオートクレーブ等の試験<sup>6, 17, 18)</sup>

直径5mm、長さ11mmのSUS-316の円柱型ピースを、内容積100mlのハステロイC製オートクレーブ中に入れ、赤泥・硫黄・アントラセン油の共存下、高温・高圧で赤泥中の鉄の硫化反応を起こさせ、テストピースに付着する硫化鉄の量をその重量変化から求めている。水素を9.8MPaで充填した。オートクレーブを200℃から3℃/分で所定温度まで昇温しその温度で所定時間保持した。反応時の圧力は13~13.6MPaであった。

昇温後各温度で2hr保持した。スケールの析出は250℃以上で始まることがわかった。この他、析出速度は反応初期において大きいこと、硫黄添加量とスケール析出の関係では、赤泥 2gに対し、硫黄が0.2～0.4g ( $\text{Fe}:\text{S}=1$ ) になった付近から析出が起こることがわかった。

酸化鉄がピロータイトに変化する課程で、反磁性体から常磁性体へと磁気転移する場合があるが、それがスケール析出と何らかの関係を有しているかもしれない、と指摘している点が興味深い。

### 3.2 N B C Lにおけるオートクレーブ試験<sup>1,2)</sup>

100mlのオートクレーブ中に 1gのステンレスワイヤと、テトラリン・酸化鉄・硫黄・水素を張り込み、急速加熱して2.5～3分で所定温度に到達させたのち、その温度に所定時間保ち、ワイヤの重量増から析出した硫化鉄等の量を求めた。得られた結論は次の通りである。

- ①硫化鉄の析出量は温度の上昇、水素圧の増加、硫黄添加量の増加、処理時間の増加とともに増大する。
- ②析出量は鉄触媒の硫化の進行に従って増加する。
- ③Naは鉄触媒の硫化を促進し、硫化鉄の析出を促進する。
- ④触媒種による差を調べたところ、天然パイライトから生成するスケールの量は酸化鉄の1/3程度であった。

### 3.3 N B C Lの0.1t/d P D Uによるスケール抑制試験<sup>2,3)</sup>

0.1t/d P D Uに設置した予熱設備を用いて予熱工程のスケール発生状況に対する各種因子の影響を検討した。用いた褐炭はヤルーン炭で溶剤は 50t/dパイロットプラント（以下P P）で得られた循環溶剤を、触媒には酸化鉄と硫黄を用いた。また、一部天然パイライトを用いた場合についても調べた。得られた結論は次の通りである。

- ①0.1t/d P D Uの予熱器で生成したスケールは50t/d P Pと同様 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ （ピロータイト）とNaClを主成分とするものであった。
- ② 390℃以下ではスケールの発生はほとんど認められない。
- ③ 硫黄/赤泥の重量比がある値（約0.4）を超えるとスケール生成量は直線的に増加する。
- ④触媒をパイライトに変更するとスケールの発生量は著しく減少する。

### 3.4 N K Kにおける予熱器基礎試験<sup>1,3)</sup>

内径 3mmφ、長さ1050mmのコイル状のステンレス製パイプを二つ備え、それぞれ第1予熱器、第2予熱器とした。これに石炭スラリー（ワンドアン炭・アントラセン油・各種の触媒）を送った。水素圧は24.5MPaとした。スケールは温度の高い第2予熱器だけで発生した。得られた主な結論は次の通りである。

- ①赤泥・硫黄を触媒とする石炭スラリーを予熱器に通し、出口温度を345℃から390℃まで6段階変化させ、各 4hr毎に観察した。この試験期間中に圧力損失の変化は認められなかったし、運転終了後の切断・内部観察結果でも、付着物は認められなかった。
- ② 同様に374℃で20hr運転した場合にもスケールの付着は認められなかった。
- ③ 第2予熱器の内径を4mmφに増加し、スラリー流速低下させ、出口温度を433℃に保ち40hr運転した。差圧に変化は認められなかったが、パイプ内面に数 10μmの

スケールの析出が認められた。その化学分析の結果  $\text{Fe} \cdot \text{S} \cdot \text{Cr}$  を主成分とする化合物であることがわかった。

- ④第2予熱器の出口温度を $480^{\circ}\text{C}$ に上げて40-80hr運転した。赤泥・硫黄、ラテライト・硫黄の触媒ではパイプ内壁に0.5~1mm程度のスケールが観察された。一方、合成硫化鉄、天然パイライトを用いた場合には、差圧の発生、スケールの生成ともに認められなかった。
- ⑤赤泥・硫黄を触媒とする2種類の運転（予熱器入口温度 $370^{\circ}\text{C}$ 、出口温度 $480^{\circ}\text{C}$ 、30hrおよび予熱器入口温度 $400^{\circ}\text{C}$ 、出口温度 $480^{\circ}\text{C}$ 、40hr）を行ったのち、それぞれの予熱器を切断しスケールを削り取り、コイルの各位置における温度とスケール付着量の関係を求めた。その結果、付着開始温度に差はなく、ともに $415^{\circ}\text{C}$ 程度であることがわかった。
- ⑥最初の36hrは赤泥・硫黄を触媒として使用し、次の36hrは合成硫化鉄を触媒として使用した。赤泥・硫黄の運転では差圧が次第に増加したのに対し、合成硫化鉄を使用し始めると、Fig. 1 に示すように差圧の減少が起こった。
- ⑦析出物のx線回析の結果、結晶形態は全て $\text{FeS}$ （トロイライト）であった。

### 3.5 まとめ

D T Aによる検討の結果、鉄の硫化は $230^{\circ}\text{C}$ 位から始まるが、実験的にスケールの生成が観察されるのは、オートクレーブテストでは $300^{\circ}\text{C}$ を超えてから、流通式の実験では $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ 付近からである。オートクレーブと流通式の結果の差はスラリーの流動がスケールの沈積を妨げるためと考える。

酸化鉄触媒系のオートクレーブ試験等の結果、スケールの生成が再現され、その組成はピロータイト、トロイライトを主成分とするものであることがわかった。

合成硫化鉄、天然パイライトを触媒とした場合、酸化鉄触媒に比べてスケールの発生は著しく少なかった。

## 4 $\text{Fe}+\text{S}$ またはパイライトの高温高圧下における挙動

### 4.1 葭村らの研究<sup>21)</sup>

葭村らは、各種鉄系触媒について、その反応途中での構造変化を反応雰囲気ガス組成と関連づけて、熱力学データを用いて解析する方法を試みている。その結果、鉄系触媒の酸化-還元-硫化雰囲気下での熱化学的安定性を、実験に先立ち評価するのに充分活用でき、液化用鉄系触媒の調製・活性化条件等の最適化に向けて、多くの示唆を与えることができるとしている。そして、酸化鉄の場合、硫化される過程でマグネタイト $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を経由してピロータイト $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ になるが、最終的な鉄硫化物の形態は硫化条件に依存し、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S} \sim \text{FeS}_2$ の範囲で変化する。これに対し、パイライトは、常用の液化条件下では安定相であるピロータイトに直接移行し、しかも、生成したピロータイトの硫黄ポテンシャル変化に対する安定領域は広い、と述べている。

### 4.2 横山らの研究<sup>17, 18)</sup>

太平洋炭についてD T AとD P Aの分析を行っている。赤泥・硫黄・水素系では、 $220^{\circ}\text{C}$ 付近に最初の発熱ピークが現れる。これは硫黄が $\text{H}_2\text{S}$ に変化する温度であり、この $\text{H}_2\text{S}$ によって赤泥中の酸化鉄が硫化されピロータイトに変化する。引き続いてD

T A、D P A 曲線には、360℃付近からの水素吸収と、380℃付近にピークを持つ石炭の水素化分解反応が観察されている。一方、パイライトの場合、240℃付近にパイライトのピロータイト化に起因するブロードな発熱ピークが観察された後、330℃という低い温度で石炭の水素化分解反応が観察されている。

このことから、酸化鉄・硫黄系よりはパイライトの方が液化性能が高いとし、かつ-100メッシュのものよりは平均粒径 $2\mu\text{m}$ の方が活性が高いと述べている。

#### 4.3 小方によるピロータイト粒子成長モデル<sup>2,2)</sup>

鉄触媒の硫化物をSEMで観察すると、盤状や角柱状の結晶が認められることから、Fe化合物・硫黄・ジヒドロナフタレン・水素をオートクレーブに入れ、400℃で1hr加熱した後の生成物を分析した。ピロータイトの結晶成長が、溶解析出メカニズムで進行する可能性と、微結晶の凝集メカニズムで進行する可能性とがあることを指摘している。

#### 4.4 Stohlの研究<sup>3)</sup>

種々の鉄・硫黄系化合物を触媒としてWest Virginia BlacksvillのNo. 2炭の液化試験を行っている。その結果、反応開始時の鉄系触媒の比表面積は活性に無関係であるとしている。その理由として、パイライトの場合、ピロータイトに変わる際に内部の硫黄が表面まで拡散し、そこで水素と反応して $\text{H}_2\text{S}$ となるため、内部に硫黄の通過した細孔を生じて表面積が増大するものと考えている。一方、表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ の無定形酸化鉄が何故高温で表面積が減少するかについては、明確な結論は下していない。しかし、次に述べるように微細なピロータイトの結晶は液化条件下で結晶成長を起こしているために、比表面積の減少が起こっているものと推定できる。

#### 4.5 Cuginiらの研究<sup>2,3)</sup>

$138\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を持つ $\text{FeO}0\text{H}$ 粉と、 $5\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を持つ酸化鉄粉末を触媒とし、これに硫黄を加え、液化活性を調べたが両者に活性の差は見られなかった。そこで両試料を $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ /テトラリン中で加熱処理した後その比表面積を測定した。 $138\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{FeO}0\text{H}$ は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ /テトラリン中で $17\text{m}^2/\text{g}$ のピロータイトとなり、 $5\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末は $9\text{m}^2/\text{g}$ のピロータイトとなった。液化反応条件下では両者の比表面積がほぼ等しくなるために、両者に液化活性の差が生じなかったのであろうと推論している。しかしながら、カーボンブラックに $\text{FeO}0\text{H}$ を担持し、テトラリン、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CS}_2$ 共存下で400℃で処理した場合には、粒子径がそれほど大きくなることをX線回折を用いて確認している。

#### 4.6 Srinivasanらの研究<sup>2,4)</sup>

$10\sim 30\text{\AA}$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 超微粉（比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ ）をD M D Sで硫化して、その挙動を電子顕微鏡で調べた。その結果、385℃で15分硫化した場合 $1000\sim 5000\text{\AA}$ の粒子径を持つ六角盤状のピロータイト結晶に転換した写真を得ている。その写真から、酸化鉄超微粉は385℃・硫黄存在下で急速に成長してピロータイトの粗大結晶を形成することが示されている。

#### 4.7 Mariadassouらの研究<sup>2,5)</sup>

平均粒径 $800\text{\AA}$ （比表面積 $18\text{m}^2/\text{g}$ ）の酸化鉄と $200\text{\AA}$ の酸化鉄（比表面積 $44\text{m}^2/\text{g}$ ）を $\text{Fe}:\text{S}=1:1$ となるよう硫黄を加えて、オートクレーブ中で350℃に昇温しピロータイトを生成させた。その組成は $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ で、 $1-x$ は0.84から1.0まで変化する。250℃、1hrの

反応でどちらの酸化鉄からも $1-x$ が0.88~0.91までのピロータイトが生成し、450℃では $1-x$ がそれよりも増え、粒径も増大する。

石炭が存在するとシンタリングが抑制される。この様子が電子顕微鏡写真で示されており、これはピロータイト表面に石炭分子が吸着してピロータイトの結晶成長を阻害するためとしている。

#### 4.8 まとめ

オートクレーブ、DTAなどの試験結果、生成物の各種分析の結果などから、次のことが示された。

昇温課程で酸化鉄触媒は硫化水素と反応して、ピロータイトとなり、その後それが合体してサブミクロンオーダの結晶にまで成長する。しかし、石炭の存在下ではピロータイト微結晶の合体が抑制される場合があるが、それは活性なピロータイト微結晶の表面に石炭分子吸着し、結晶成長が阻害されるためである。

### 5 結言

酸化鉄触媒に代えて硫化鉄を使用することにより、予熱器へのスケーリング現象は著しく改善されることが示された。

一方、酸化鉄触媒によるスケーリングのメカニズムについては、次のように要約できる。

小方はピロータイトの結晶成長が、溶解析出メカニズムで進行するか、微結晶の凝集メカニズムで進行するかは断定できないとしている。しかし、StohlやSu-rinivasanらの実験結果では、溶解析出メカニズムでは説明できない速さでピロータイトの結晶成長が起こっていることを示している。おそらく、微結晶ピロータイトは非常にアクティブで、液滴に近い挙動で合体するものと思われる。

奥谷らが指摘しているように、酸化鉄が硫化される過程で常磁性体を生ずることがスケール生成の一つの原因になっている可能性もある。

何れにせよ、結晶成長メカニズムはともかく、高温下で酸化鉄は中間体を経てピロータイトにまで変化するが、生成した微細なピロータイトが短時間で0.1~0.4  $\mu\text{m}$ の粗大結晶にまで成長することでは一致している。

このことから、酸化鉄触媒を使用した時の予熱ゾーンにおけるスケールの生成メカニズムは次のように想定される。

- ・酸化鉄と硫黄とを含む石炭スラリーの場合、予熱炉で加熱されると酸化鉄は硫化され、中間体を経て微細なピロータイト結晶になる。
- ・この微細なピロータイト結晶は非常にアクティブで、予熱ゾーンの温度の高い部分で粗大結晶に成長する。
- ・流通式石炭液化反応系においては、予熱ゾーンの壁面温度が400℃を超えると、管壁で生じた触媒微細結晶が急激に粗大化し、石炭微粒子、無機質粒子等を巻き込みながらスケールとして沈着する。
- ・しかし、活性なピロータイト微結晶の周囲に十分な石炭分子があると、それがピロータイトの表面に吸着され、ピロータイト結晶の粗大化を妨げる。

- ・管壁以外で生成したピロータイト結晶は、粗大化して液化反応器に流れ込み、反応器の壁面への析出はほとんど起こさない。

したがって、酸化鉄触媒を用いる場合にスケールの析出を抑制するためには、次の方法を採用することが有効であると考ええる。

- ・予熱器温度を400℃以下に保持する。
- ・予め、石炭に酸化鉄触媒を十分に含浸担持しておくことにより、予熱ゾーンにおける活性なピロータイト結晶の周囲に石炭分子の壁を作ることができ、ピロータイト結晶の合体による粗大化と予熱器へのスケーリングを防止できる。

## 文 献

- 1) 鈴木俊光、日エネ誌、73, (1), 3(1994)
- 2) 小谷川毅、日エネ誌、73, (1), 11(1994)
- 3) Stohl F.V., Fuel, 62, 122(1983)
- 4) 平野勝巳、AIST/NEDO合同研究成果発表・討論会 (第2分冊) P. 24(1993)
- 5) EDS Coal-Liquefaction Process Development: V Annual Technical Progress Report, July 1, 1981~June 30(1982)
- 6) Okutani Takeshi, Nakata Yoshinori and Maekawa Yosuke, Fuel Processing Technology, 17, 41 (1987)
- 7) NEDO昭和59年度委託研究「2.4t/dプラントによる研究」報告書
- 8) NEDO昭和60年度委託研究「2.4t/dプラントによる研究」報告書
- 9) NEDO昭和61年度委託研究「2.4t/dプラントによる研究」報告書
- 10) NEDO昭和59年度委託研究「パイロットプラント予熱炉の設計研究」報告書
- 11) NEDO昭和58年度委託研究「1t/d P D Uによる研究」報告書
- 12) NEDO昭和59年度委託研究「1t/d P D Uによる研究」報告書
- 13) NEDO昭和60年度委託研究「1t/d P D Uによる研究」報告書
- 14) NEDO昭和61年度委託研究「1t/d P D Uによる研究」報告書
- 15) 大隈修、安室元晴、松村哲夫、矢内俊一、第28回 石炭科学会議発表論文集、P. 149(1991)
- 16) 坂脇弘二、山際寿、井口憲二、山本久敬、河端睦磨、遠藤幸平、柴田昌男、坂木 剛、廣末英晴、第31回石炭科学会議発表論文集、P. 119(1994)
- 17) 前河涌典、上田成、吉田諒一、横山慎一、奥谷猛、中田善徳、吉田忠、成田英夫、山本光義、永石博志、佐々木正秀、福田隆至、井戸川清、佐々木皇美、小谷川毅、サンシャイン計画研究成果報告書「直接液化触媒に関する研究」北海道工業開発試験所、P. 2(1993)
- 18) 横山慎一、北海道工業開発試験所報告、(58). 1(1993)
- 19) 今井潤、碓賢史、蔭山陽一、第27回石炭科学会議発表論文集、P. 95(1990)
- 20) 升永俊夫、山内康之、蔭山陽一、第29回石炭科学会議発表論文集、P. 95(1992)
- 21) 葭村雄二、佐藤利夫、島田広道、松村信行、今村元泰、西嶋昭生、日エネ誌、74, (3), 173(1995)
- 22) 小方英輔、NEDO平成2年度触媒検討会(鉄系)資料、P. 87(1991)
- 23) Cugini A.V., Kraston D., Martello D.V. and Holder G.D., 1993 ACS

- Meeting, Div. Fuel Chem., 38, (1), P. 99
- 24) Srinivasan R., Keogh R.A. and Davis B.H., 1992 ACS Meeting Div. Fuel Chem., 37, (3), P. 1265
- 25) Mariadassou G.D., Krastman D., Martello D.V., and Holder G.D., Fuel Processing Technology, 12, 143(1986)
- 注：文献7-14)はNEDO情報センターで閲覧可能である。

Table 1 Change of coefficient of heat transfmler of preheater<sup>9)</sup>

| Operation hour (hr)                                                            | 0 to 84       | 0   | 230     | 0   | 200 | 410 |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----|---------|-----|-----|-----|
| Fluid                                                                          | Anthracene    | →   | →       | →   | →   | →   |
| Fluid feed rate(l/hr)                                                          | 250           | →   | →       | →   | 240 | →   |
| Fluid temp. outlet(°C)                                                         | 410-390       | 354 | 400-360 | 350 | 350 | 350 |
| Fluid mean temp. (°C)                                                          | 410           | 406 | 370     | 350 | 350 | 350 |
| Recycle gas (Nm <sup>3</sup> /hr)                                              | 112           | 112 | 93      | 100 | 140 | 120 |
| Film coefficient of<br>heat transfer(inner)<br>(kcal/m <sup>2</sup> · hr · °C) | 950 to<br>450 | 550 | 410     | 780 | 690 | 680 |

\* Taiheiyō coal    \*\* Red-mud(3% to maf coal), Sulfur(0.3%)

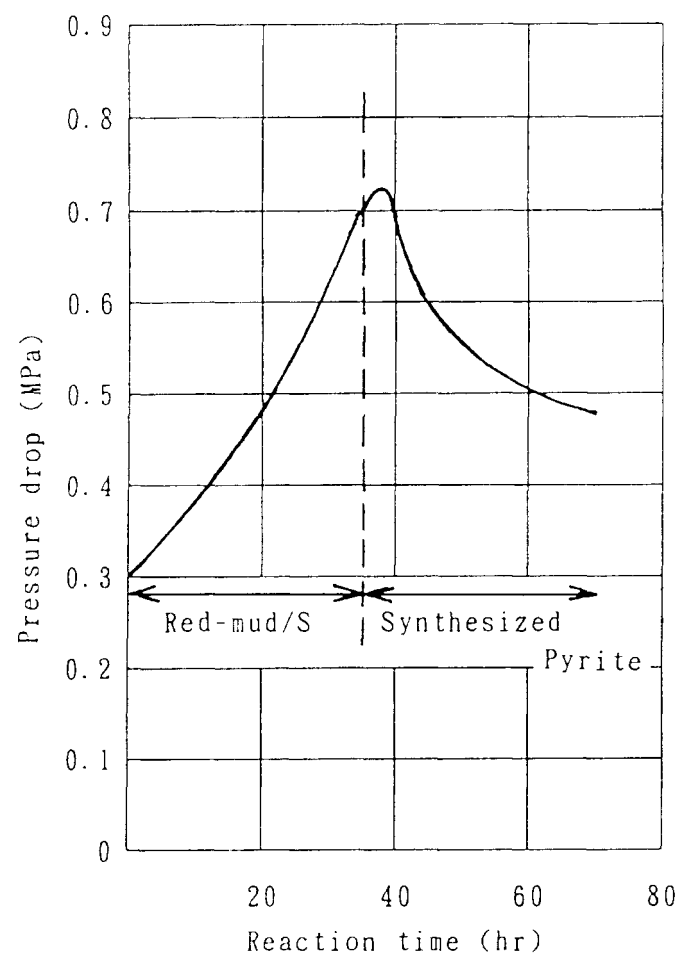


Fig. 1 Change of pressure drop(scale removal effect)<sup>10)</sup>

総説

## 鉄系高分散触媒の開発状況と今後の課題

(キーワード 鉄触媒, 鉄ペンタカルボニル, 有機金属化合物, 含浸担持)

— 1993.11.10 受理 —

関西大学 鈴木 俊 光

### はじめに

石炭の液化触媒として鉄化合物が有効であり、様々な形態の鉄化合物が用いられているがその触媒作用機構については未だ十分明らかにされているとは言えない、従来より用いられてきた鉄化合物の開発状況については、本号の小谷川の総説に述べられているが、近年触媒の活性を向上させるためのいくつかの新しい試みがなされるようになった。本稿では新しい鉄系触媒の開発状況についてその原点を含めてまとめた。

#### 1. 石炭表面に鉄化合物を直接沈積させる方法

石炭と触媒の接触効率を向上させるため、石炭表面に触媒物質を担持させる考えが提案されているが、既に1941年に当時の満鉄の研究者らは活性の低い鉄触媒の実用化を目標として、活性を向上させるために幾多の試みを行った。後に著された総説によれば以下のようなものである<sup>1)</sup>。撫順大山炭(C: 78.7, H: 5.55, S: 0.49daf%)を油中粉碎し、FeSO<sub>4</sub>水溶液を加えFeSO<sub>4</sub>を石炭中に分散させる。ここへNa<sub>2</sub>Sを加えFeSの沈殿を石炭-油スラリーに移行させ、水中のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を温水で洗浄して除いた。このように石炭にFeSを担持したものをそのまま、あるいは、触媒量を使用時の10倍に高めて担持したもの1部と、触媒を加えていない石炭9部とを合わせて液化反応に供した。鉄として0.5wt%の添加時に別途調製したFeSを2.0wt%添加した時よりも良好な液化成績を得ている。

近年中尾らはコロイド触媒の手法を応用して高

分散硫化鉄触媒の調製法を提案している。FeSO<sub>4</sub>の水溶液を、Na<sub>2</sub>Sの希薄溶液に激しくかき混ぜながら注ぎこみ、黒色の透明な硫化鉄のゾルを調製した。太平洋炭を界面活性剤の0.1%水溶液中にかき混ぜながら1時間浸し、口過して得た石炭を先に調製した硫化鉄のコロイド溶液に浸した。上澄みが完全に透明になった後口過、乾燥し0.35wt%のFeSを含む石炭を得た。媒体油を用いずに反応を行い、400℃でオイル収率29.3%を得た。これは10wt%の粉末状のFeSを添加したときの15.9%よりも高く、触媒の高分散化が極めて有効なことを示すものとして興味深い<sup>2)</sup>。

中田らはFeCl<sub>3</sub>の水溶液にWandoan炭を浸せきし、攪はんしながら(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sの水溶液を添加し硫化鉄を石炭粒子表面に析出させた。液化反応において、生成物中のベンゼン可溶部が石炭に直接硫化鉄を析出させると増加し、同じ水素消費量当たりのピリジン不溶部が減少すること、触媒を析出させた石炭を、走査型電子顕微鏡で観察すると、硫化鉄は石炭表面に一様に析出していることが認められた<sup>3)</sup>。

CuginiらはFeOOHの微粒子を石炭表面に析出させ、硫黄化合物を液化反応時に添加し、活性種を生成させる方法を提案している。Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O 1.0 gを40mlの水に溶かしこの中にIllinois No.6炭50 gを加えてペーストを調製した。5.8 gのNH<sub>3</sub>を含む200mlの水のなかに先に調製した石炭のペーストを加えて、攪はん後、0.45 μmのフィルターを用いて石炭を口過した。別途に同じ手法でFeOOHのみを調製し、石炭と混合して液

Table 1 Effects of addition of catalyst on the liquefaction of Illinois No. 6 coal

| catalyst                       | H <sub>2</sub> S | amount<br>wt% to daf coal | method | conversion | oil  |
|--------------------------------|------------------|---------------------------|--------|------------|------|
| none                           | none             |                           | P      | 59.8       | 25.6 |
| none                           | yes              |                           | P      | 58.7       | 30.4 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | none             | 0.5                       | P      | 58.7       | 30.4 |
| FeOOH                          | none             | 0.25                      | I      | 61.9       | 33.7 |
| FeOOH                          | yes              | 0.25                      | I      | 71.3       | 41.3 |
| FeOOH                          | none             | 0.25                      | I      | 69.5       | 39.1 |
| FeOOH                          | yes              | 0.25                      | I      | 83.7       | 59.8 |
| Mo                             | yes              | 0.15                      | I      | 87.9       | 61.9 |

Tetralin : coal = 2 : 1, 425°C, 60min, PH<sub>2</sub> : 2500 psi.

P : powder addition, I : impregnated, Mo was added from hexaammonium molybdate

化試験を行い、石炭に直接析出させた場合と比較検討した。

結果を Table 1 に示す。FeOOH-S 系では転化率、オイル収率共に著しく向上した。上述の方法により FeOOH を石炭に直接沈積させたときには、Fe として 2500ppm の添加で転化率 84%、ヘプタン可溶分も 60% と極めて高い値を示した。この値は同条件で 1500ppm のモリブデン酸アンモニウムを含浸したときの値と匹敵し、触媒を微粒子化し高分散させることの利点を明確に示すものである<sup>4a)</sup>。しかし、テトラリン中水素圧 2500psi と比較的苛酷な条件の液化で、無触媒時のオイル収率が 30% と低い点、この石炭を用いた他の研究者らの報告と比較して疑問が残る。

灰分中の鉄含量の少ない石炭の Blind Canyon 炭の液化をメチルナフタレンを溶媒に用いて行い、触媒前駆体の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や FeOOH の表面積は転化率に影響を与えないこと、Fe<sub>1-x</sub>S では表面積の大きい方が転化率が向上すること、粉体の物理混合より、石炭存在下で触媒前駆体を石炭表面に沈積させると転化率やオイル収率を向上させることに効果的であったことを報告している<sup>4b)</sup>。

## 2. 含浸担持およびイオン交換による鉄触媒の高分散化

Weller と Peripetz は Fe, Sn, Ni, Mo, Co, Zn, Pb などの添加方法の液化収率に与える影響を調べた。亜瀝青炭の Rock Spring 炭 (C : 73.9, H : 5.0, S : 0.8daf%) と瀝青炭の Bruceton 炭 (C : 83.8, H : 5.5, S : 1.0daf%) を用いた。

Table 2 Effects of method of addition of iron catalyst on the product distribution in the hydroliquefaction of coals

| catalyst                                           | amount<br>wt% | method | conv | AS<br>wt% daf coal | Oil  | HC Gas |
|----------------------------------------------------|---------------|--------|------|--------------------|------|--------|
| Rock Spring coal (C : 73.9, H : 5.0, S : 0.8 daf%) |               |        |      |                    |      |        |
| None                                               |               |        | 33.4 | 2.8                | 10.4 | 9.0    |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | P      | 38.9 | 6.9                | 8.1  | 13.1   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | I      | 84.9 | 38.9               | 21.7 | 15.0   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | BM     | 66.2 | 24.1               | 21.2 | 11.4   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 0.5           | I      | 85.0 | 42.8               | 19.8 | 13.0   |
| FeCl <sub>2</sub>                                  | 1.0           | I      | 44.8 | 4.8                | 12.2 | 15.2   |
| Bruceton coal (C : 77.5, H : 5.2, S : 1.3 daf%)    |               |        |      |                    |      |        |
| None                                               |               |        | 46.9 | 15.1               | 10.4 | 12.0   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | P      | 55.6 | 27.1               | 14.2 | 10.4   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | I      | 81.6 | 48.7               | 16.7 | 12.1   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | BM     | 78.4 | 43.7               | 18.1 | 12.2   |
| FeSO <sub>4</sub>                                  | 1.0           | Aq     | 68.4 | 36.1               | 13.5 | 15.2   |

solvent : none, 450°C, 60min, H<sub>2</sub> : 7.0MPa.

P : powder addition, I : impregnation, BM : Ball milled with coal, Aq : aqueous solution

触媒の効果をより明確にするため、媒体油を用いずに反応を行っている。結果を Table 2 に示す。FeSO<sub>4</sub> はドイツの液化プラントで広く用いられた触媒であるが、粉末として添加するとベンゼン可溶分は 40% 以下しか得られないのに対して、含浸担持すると 85% と高い収率が得られた。石炭と触媒をボールミル中で混合すると粉末を石炭に混合する場合と比較して高い液化収率を与えたが、含浸担持したときより低い値となった<sup>5a)</sup>。大規模操作に適さない含浸担持操作を省くために、少量の触媒の FeSO<sub>4</sub> 水溶液をオートクレーブに加えて液化実験を行ったが、高い活性を得ることは出来なかった。FeCl<sub>2</sub> や FeBr<sub>3</sub> を含浸担持したときに活性が低い理由として、FeSO<sub>4</sub> 触媒に塩化アンモニウムを添加すると液化収率が低下することから、ハロゲンイオンの阻害効果としている<sup>5b)</sup>。

Jackson らは Victoria 褐炭のカルボキシル基のプロトン鉄、またはスズとイオン交換した。希薄な水溶液からイオン交換を行うことによって、0.22mol/kg coal (Fe 1.23wt%) 程度まで交換担持が可能であり、未処理の褐炭の灰分中に含まれている Fe 含量の 7 倍程度の鉄を担持した。テトラリン中の液化反応であるが、極めて高い液化収

率とオイル分を得ている。この場合、 $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ などの出発物質の影響は全く受けていない<sup>6)</sup>。さらに、鉄とスズの相乗効果について検討を加えた<sup>7)8)</sup>。鉄イオンを0.22mmol/g coal 担持した褐炭の液化収率が40%であり、0.03mmol/g coal のSnを担持した褐炭の液化収率が38%であるのに対して、 $\text{FeSO}_4$ と $\text{SnCl}_2$ を混合溶液から共担持すると、0.32mmol/g coal のFeと0.02mmol/g coal のSnが担持され、そのときの液化収率は63%にも達した。鉄イオンのみではこのような高い液化収率は達成できなかった。スズのみで60%程度の液化収率を得るためには、およそ10倍のスズを担持する必要があることから、高価なスズを少量用いて鉄との相乗効果によって高い液化収率が得られることは興味深い<sup>9)</sup>。

Mikiらは、太平洋炭にイオン交換した鉄の触媒作用を調べた。鉄は原炭の88mmol/kg coal から133-146mmol/kg coal へと増加した。石炭液化パイロットプラントの循環溶剤を媒体油として用い440℃で液化を行った<sup>9)</sup>。無触媒の時に對して転化率で6%、オイル収率で10%、イオン交換した石炭と硫黄が共存すると向上した。

Huffmannらも最近高分散鉄触媒として鉄イオン交換した低石炭化度炭の液化と鉄触媒のキャラクターゼーションを報告している。石炭としてはNorth DakotaのHagel褐炭を用い、 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ 水溶液からpH2.8でイオン交換を行った。この方法で0.88-5.3%のFeを含む石炭が得られた。液化反応はテトラリン中水素初圧5.1MPaまたは10MPaの下で行われた。対象実験として微粒子(30 Å)の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (商品名Mach 1)を用いて行った。鉄として0.88wt%の添加量で比較すると、イオン交換によるものが10%の転化率の向上が認められた。Moessbauerスペクトルの温度変化による検討から、粒径分布を求めたところ25 Å以下のもの38%、78 Å以上のもの48%と2極化した粒径分布を示した。EXAFSの解析から鉄は主としてゲーサイトとして存在しているが、Fe-Feに帰属されるピークの強度が弱いことから、石炭上ではバルクのものより高分散に担持されていることがわかった<sup>10)</sup>。

### 3. 微粒子触媒の開発

Sharcosettらは一連の超微粒子状酸化鉄を調製

Table 3 Activities of various iron oxide catalyst in the liquefaction of Freyming coal

| Catalyst                           | g   | Distillate % | Residue % | H <sub>2</sub> consumed % |
|------------------------------------|-----|--------------|-----------|---------------------------|
| none                               |     | 46.5         | 26.0      | 4.15                      |
| FeOOH oven dried                   | 5   | 46.8         | 26.2      | 4.55                      |
| FeOOH spray dried                  | 5   | 52.0         | 20.9      | 4.8                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) | 0.5 | 54.1         | 20.8      | 4.95                      |

tetralin/coal = 2 / 1, PH<sub>2</sub> = 15MPa, 450℃, 3hr

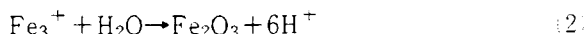
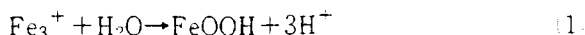
し、石炭液化活性を調べている。通常の方法によって調製した $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などと、 $\text{FeCl}_3$ を火炎中で燃焼させ得た、超微粒子の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ エアロゾル（以下 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)と略記、200m<sup>2</sup>/g程度の比表面積を有する）を触媒として用いる石炭の液化特性を比較した。フランスのFreyming瀝青炭(C:83.3, H:5.4, S:0.5daf%)を用い、液化を行った結果をTable 3に示した。水素供与性溶剤中で、高い水素分圧を用いて反応を行っているので、触媒の効果が種々の鉄間で明瞭に見られないが、火炎中で調製した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)が著しく少ない触媒量で高い液収率を与えることは注目される。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)の粒径をSEM観察により調べたところ、0.05mm程度と見積られた。石炭の存在しない条件で水素-H<sub>2</sub>S雰囲気中で加熱処理し、硫化を行ったが、硫化後も粒径があまり増加しなかったことから、液化中も微粒子として存在し、高い触媒作用を発揮したものと考えられる<sup>11)</sup>。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)触媒の硫化、液化反応中における粒径の変化について<sup>12)</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)触媒と赤泥触媒の、液化における溶剤の比較が検討された<sup>13)</sup>。

Derbyshireらは石炭液化触媒を高分散させるため、鉄の超微粒子カーバイドの製法を提案し、液化試験を報告している。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とエチレンの混合ガスヘレーザ光を照射すると超微粒子の $\text{Fe}_3\text{C}$ と $\text{Fe}_7\text{C}$ が生成する。Wyoming炭の液化を超微粒子の $\text{Fe}_7\text{C}$ を用いて行った。385℃の反応で転化率56.3%と、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いたときの46.9%より高い値を示した<sup>14a)</sup>。これは鉄のカーバイド種が385℃、30minで活性なピロータイトへ完全に転換され、反応中に微粒子が凝集しないためであることがXRD, TEM観察により示された<sup>14b)</sup>。

Rapid thermal decomposition (RTD) と名付けられる超微粒子の酸化鉄の調製法が最近報告された。

詳細は公表されていないが、硝酸鉄の0.1M水溶液を200-300℃に加熱した部分へ連続的に送液し、数秒の滞留時間の後、ただちに冷水中に導き急冷すると、酸化鉄を含む懸濁液が得られ、これを遠心分離により補集した。次のような反応が進行したものと考えている。



X-線回折によるとこの物質の一次粒子の平均粒径は225℃の反応では10nm, 300℃の反応では11nm, BET 表面積はそれぞれ212m<sup>2</sup>/g と167m<sup>2</sup>/g と求められた。Moessbauer スペクトルによれば、225℃で調製した試料は超常磁性種の存在を示し、超微粒子が存在することが明らかになった<sup>15)</sup>。これを触媒として用い、Blind Canyon 炭の液化を行った。テトラリン中で、酸化鉄微粒子1.0wt 用い、硫黄の存在下反応を行ったが、無触媒反応(400℃, 1 hr で, THF 可溶部83%)に対してある程度の液化収率の向上(THF 可溶部91%)は見られたが、より粒径の大きい酸化鉄系触媒(THF 可溶部91%)に対して有意差は認められなかった。このことから、微粒子が優れた活性を示すと言う結論は得られていない<sup>16)</sup>。

#### 4. 可溶性高分散触媒

多量の石炭を処理する石炭液化プロセスに、イオン交換法や、希薄溶液から触媒種を石炭に沈積させることは実用的でない。

媒体油に可溶な金属種として有機金属化合物がある。触媒種の前駆体を媒体油に可溶な形態で添加し、反応中に活性な触媒種に転換できれば、石炭との接触も良好になり、石炭の前処理工程が不用になり、プロセスが単純化されることが期待できる。

ステアリン酸金属の活性が検討され、Ni, Sn, Co, Fe のステアリン酸塩に高い触媒作用が見いだされている<sup>17)</sup>。

Cox らは可溶性の金属錯体を石炭液化触媒に用いているが、触媒を均一系として機能させるために、錯体が分解しないように250℃以下の低温で石炭の液化反応を行ったので、石炭はほとんど反

応せず、触媒作用を認めるには至っていない<sup>18)</sup>。

Sharma らは各種の有機金属化合物の石炭液化触媒としての活性を New Mexico 炭を用いて検討した。鉄化合物としては Fe(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub> が取り上げられ、いずれも触媒作用を示すことが報告されている<sup>19)</sup>。参照実験が行われていないので可溶性鉄化合物の優位性は明らかにされていない。

Bell は鉄分の少ない豪州炭の液化では鉄触媒が必要との観点から鉄鉱石、赤泥、Fe(CO)<sub>5</sub>の触媒作用について検討し、Fe(CO)<sub>5</sub>は H<sub>2</sub>S の存在下に最も高い液化活性を示すこと、しかし沸点470℃以下の留出油の収率で比較すると赤泥が最も活性の高いことを報告した。これは赤泥中のシリカアルミナ上での水素のスピルオーバー効果によるものと推論している<sup>20)</sup>。

Garg らは Elkhorn No.2 炭(C : 84.4, H : 5.5daf%)の液化を天然パイライト、硫酸鉄の含浸担持、可溶性ナフテン酸鉄などを触媒として、媒体油に SRCII の重質留出油を用いて440-454℃で行った。転化率は無触媒時で85%触媒を添加しても86%とわずかしかわらないが、軽質なオイル分の収率は無触媒時の12.3%から FeS<sub>2</sub>を14.1%添加すると27%へ増加したのに対して、ナフテン酸鉄では1.0%の鉄の添加量でより高いオイル収率32.5%が得られた。転化率に比較してオイル収率の向上において可溶性高分散触媒の特徴が現われている<sup>21)</sup>。しかし、ナフテン酸鉄は配位子が高いため鉄として1 wt%添加するために5 wt%添加する必要がある。

Bockrath らは鉄の2-エチルヘキサン酸塩を触媒前駆体に用い、Kentucky 炭の液化を硫黄の添加量を変化させて行った。硫黄を鉄に対しておよそ0.5mol 添加するとオイル収率は大幅に増加(47%)した。Kentucky 炭中に存在するパイライトを別に取り出して、これを触媒とする液化反応を行ったところ、転化率は同じ量の鉄の2-エチルヘキサン酸塩と硫黄を添加したときより4%程度低い値となった。石炭非存在下で鉄の2-エチルヘキサン酸塩と硫黄の反応を行ったのちの鉄の形態分析を行った結果、XRD では Fe/S=1.0以上では大部分がピロータイトあり、SEM 観察では極めて微粒子のピロータイトが生成していることが

示された<sup>22)</sup>。

鈴木らは低原子価の鉄化合物を触媒とする石炭液化反応の検討を行い、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が高い触媒活性を示すことを指摘した。

テトラリンのような水素供与性溶剤中では収率にはあまり影響は与えないが、軽質の oil 分が増加すること、気相の水素吸収量が増加することから、触媒上で水素の活性化がより進行することを推論している<sup>23)</sup>。

水素供与性のない1-メチルナフタレンを溶媒に用いることにより、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の優れた触媒作用を4種の石炭について明らかにし、さらに詳細な検討を硫黄含量の少ない豪州の亜瀝青炭の Wandoan 炭と褐炭の Yallourn 炭を用いて行っている。結果を Table 4 に示した。硫黄の効果について検討し、石炭中に硫黄が少ない時には、硫黄を添加する必要がある、硫黄を加えることにより、高い触媒活性が発揮されることを示している。 $\text{Fe}/\text{S}$  の比は1.0が最適で、Bockrath のように0.5では最高活性に達していない。これはおそらく、Yallourn 炭と Kentucky 炭の硫黄含有量の違いに

よるものであろう。鉄カルボニルの誘導体はいずれも高い触媒活性を発揮したが、赤泥や  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  などは硫黄を添加しても同量の鉄カルボニル錯体よりオイル分の収率がかなり低かった。触媒に硫黄の必要な理由について、液化反応後の残渣を XRD 分析することにより、硫黄が存在しないと触媒として加えた  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分解によって生成する鉄は、石炭より生じる水と反応して  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に転換されていること、硫黄が存在すると、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  に転換され高い触媒活性を示したと述べている。硫黄源として有機硫黄化合物や、 $\text{FeS}$  や  $\text{FeS}_2$  なども添加しないときより触媒活性は向上したが、分子状の硫黄を添加したときの方が活性の向上が大きいことを報告している<sup>24)</sup>。

モデル物質として縮合芳香環の水素化反応、ベンジルエーテルの分解反応に対する鉄カルボニル錯体などの触媒作用を詳細に検討した。ピレン、フェナントレンの水素化反応において、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  はパイライト触媒の1/4程度の使用量でさらに高い転化率を与え、パイライトや酸化鉄-硫黄触媒ではジヒドロピレンが主生成物であったのに対して、 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$  や  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  触媒ではテトラヒドロ体やヘキサヒドロ体のように水素化がより進行することを明らかにしている。

種々の鉄触媒によるモデル物質の反応を行った後、触媒の Moessbauer スペクトルの測定を行い、 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$  触媒で  $\text{S}/\text{Fe}=2$  のときには通常のピロータイトの sextet のシグナルが弱くなり、超常磁性種のシグナルが出現することから、 $\text{FeS}_2$  などを触媒に用いたときよりはるかに高分散なピロータイトが生成していることが報告されている<sup>25)</sup>。

Wender らは  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  触媒を co-processing 反応に用いると共に、触媒の分析を行っている。彼らは、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を触媒前駆体とする高分散触媒が石炭液化に高活性を示すとすればその分散状態はどの程度であるかについて TEM, SEM などの形態的観察と共に、Moessbauer スペクトルの測定を行った。Maya 常圧残油と Illinois No.6 炭の co-processing 反応において鉄として  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を 0.5wt% 添加すると石炭の転化率が無添加のときの39%から82%へ向上し、わずかに0.2%の添加でも65%と高い転化率を示し、この値は石炭の灰分

Table 4 Hydroliquefaction of Australian coals using iron-sulfur catalysts

| Run           | Catalyst                               | Fe<br>mmol | S<br>mmol | Conv. | Gas  | Oil  | AS   | PA   | H <sub>2</sub> |
|---------------|----------------------------------------|------------|-----------|-------|------|------|------|------|----------------|
| Wandoan Coal  |                                        |            |           |       |      |      |      |      |                |
| 1             | none                                   | 0          | 0         | 48.6  | 7.8  | 22.3 | 12.6 | 5.9  | 0.2            |
| 2             | $\text{Fe}(\text{CO})_5$               | 1          | 0         | 85.2  | 6.9  | 35.5 | 21.0 | 21.8 | 1.8            |
| 3             | $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$      | 1          | 1         | 94.4  | 9.5  | 48.6 | 24.8 | 11.5 | 2.8            |
| 4             | $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$      | 2          | 2         | 94.7  | 7.5  | 47.3 | 27.5 | 12.4 | 2.6            |
| 5             | $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{-S}$    | 1          | 1         | 92.7  | 8.1  | 47.7 | 25.8 | 11.1 | 2.6            |
| 6             | $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}\text{-S}$ | 1          | 1         | 94.8  | 7.9  | 46.2 | 27.7 | 12.8 | 2.9            |
| 7             | $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-S}$    | 1          | 1         | 81.6  | 8.0  | 27.7 | 25.2 | 20.7 | 2.4            |
| 8             | Red mud+S                              | 1          | 1         | 93.2  | 3.7  | 39.3 | 28.5 | 16.7 | 2.4            |
| 9             | $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_8$   | 1          | 1         | 93.3  | 8.0  | 42.1 | 29.8 | 13.4 | 3.0            |
| Yallourn Coal |                                        |            |           |       |      |      |      |      |                |
| 10            | none                                   | 0          | 0         | 36.7  | 15.0 | 12.9 | 5.4  | 3.4  | 0.8            |
| 11            | $\text{Fe}(\text{CO})_5$               | 1          | 0         | 69.7  | 15.2 | 25.3 | 14.4 | 14.8 | 1.6            |
| 12            | $\text{Fe}(\text{CO})_5$               | 2          | 0         | 92.5  | 18.9 | 30.8 | 22.9 | 19.9 | 2.3            |
| 13            | $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$      | 1          | 0.5       | 91.5  | 18.8 | 34.6 | 17.0 | 21.1 | 2.2            |
| 14            | $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$      | 1          | 1         | 97.7  | 16.9 | 41.8 | 21.6 | 17.4 | 3.3            |
| 15            | $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$      | 1          | 2         | 96.0  | 20.2 | 36.8 | 19.3 | 19.7 | 2.9            |

Coal: 2.0 g, 1-methylnaphthalene: 4.0 ml, H<sub>2</sub> pressure: 5.0 MPa, 425°C, 60 min.

Table 5 XRD and Moessbauer analyses of decomposition product of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 

| sample                                                                          | Fe Moessbauer phases<br>(%iron $\pm 2\%$ )                                             | XRD iron phases<br>(mean diameter) |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| coprocessing<br>residue<br>425°C, 0min<br>$\text{Fe}(\text{CO})_5$<br>precursor | $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ (26%)<br>$\text{Fe}_3\text{C}$ (25%)<br>$\text{FeOOH}$ (49%) | $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ (20.5nm) |
| coprocessing<br>residue<br>425°C, 1h<br>$\text{Fe}(\text{CO})_5$<br>precursor   | $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ (95%)<br>iron oxide (5%)                                     | $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ (20.5nm) |
| Illinois No.6 coal<br>before reaction                                           | pyrite (87%)<br>$\text{FeSO}_4$ (8%)<br>$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (5%)              | $\text{FeS}_2$                     |
| Fe deposited on<br>activated carbon<br>$\text{Fe}(\text{CO})_5$ precursor       | iron metal (10%)<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (43%)<br>$\text{FeOOH}$ (47%)              |                                    |

中に含まれる鉄化合物より少ないことから、このように添加した  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  が充分高分散な状態になっていることを推察させると述べている。Table 5に X-線回折の結果と鉄の状態を Moessbauer スペクトルによって解析した結果を示した。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を含む反応混合物 (Feとして2.5wt%) を加熱昇温して反応温度に達したときにただちに反応を止め触媒を含む残渣を分析した、この時点では液化はあまり進行していない。49%が  $\text{FeOOH}$  相で  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  相と  $\text{Fe}_3\text{C}$  相をそれぞれ25%含んでいた。反応終了後は  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  相が大部分になっていた。XRD の線幅より  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  の一次粒子径がおよそ20.5nmと見積られた。SEMによって粒子径分布は0.5-1.0  $\mu\text{m}$  のものが大部分を占めることを明らかにした<sup>26)</sup>。

Huffmann らはさらに詳細な Moessbauer スペクトルの解析を行い、種々の高分散鉄化合物系の触媒の熱処理の前後の検討を行った。Blind Canyon 炭を抽出した後、 $\text{FeCl}_3$  を含浸担持させたもの、高分散した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を活性炭に担持したもの、鉄とイオン交換した褐炭、 $\text{SO}_4^{2-}$  で修飾した

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の鉄触媒を Moessbauer スペクトルの温度変化から粒径分布を求めた。抽出した石炭に担持したときは鉄の粒子径が20 Å以下のものが60%をしめ残りも20から65 Åまでの物であった。褐炭に鉄をイオン交換したものも20 Å以下の粒子が50%を占め、45-65 Åの物が40%とこれも微粒子が多いことが明らかになった。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系は30 Å以下が10%以下で30-85 Åの物が50%で残部は85 Å以上のものであった。これらの鉄を触媒として、Illinois No.6 炭の液化を行ったところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系触媒は3500ppm という少ない添加量で、テトラリン中水素圧6.9MPaと比較的液化され易い条件下であるが、アスファルテンとオイルの収率が90%近くになった。とくにオイルの収率が高く、60%近い値を示す点が注目される。 $\text{SO}_4^{2-}$ グループが鉄を高分散状態に保つのに役立つとともに超強酸として作用し炭素-炭素結合の切断に寄与するためオイル収率が増加したものと推察している。

##### 5. まとめと今後の課題

鉄触媒の高活性化を目指した、様々な試みについて、最近までの文献を調査した結果を概括した。EXXON 社のドナーソルベント法による石炭液化パイロットプラントの成功により、石炭一次液化過程における触媒についてはあまり重要視されなくなっていた。しかし、石炭液化の経済性を向上させようとすれば、反応条件の温和化や液収率のさらなる向上、無残さ液化法の開発など要求が厳しくなってきた。近年ふたたび石炭一次液化過程の触媒について注目が集められてきている。1993年春の米国化学会の燃料化学部会では鉄系石炭液化触媒に関するシンポジウムが開かれ、鉄系触媒を高活性化する試みについて多くの報告と討論がなされた。しかし、その際も話題になったが、石炭液化触媒の活性をどのように評価するかについての手法が決まっていないことに由来する多くの問題点があり、本稿をまとめるに当たってそのことが痛切に感じられた。高分散で活性が高い触媒であると予測されるにもかかわらず、あまり無触媒と比較して収率の向上の見られない場合も多々見受けられた。触媒、炭種、溶媒、さらに水素分圧などの関係が複雑に関連しているため、個々の研究者が独自の実験条件を設定し、独自に研究を

行っている限り、純物質の化学のように一義的な結論に到達しないのは当然のことと思える。しかし、石炭液化を科学として発展させるためには少なくとも、統一的な評価方法を確立する必要がある。このことによって研究者各人の独自性は決して損なわれるものではなく、一つの評価基準のようなものを定めるだけでも大きな進歩となると思われる。

一方、石炭液化が最低でも、350℃程度の温度を必要とし、超微粒子などの微粒子の凝集が反応中に進行し、粒子径が増大することも今後活性な触媒を開発するために考慮しなければならない。

また、鉄化合物は一般に水素の活性化に特に有効な触媒でないこともあり、鉄触媒の分散状態などの改善のみでは飛躍的な活性の向上は期待できないようにも思える。さらに、鉄系石炭液化触媒が石炭液化過程においてどのような作用機構により活性を示すかなど、もっとも基本的な点の解明が未だ充分でないと思われる。これら基礎的な研究と呼応した発想の転換も必要と思われる。

#### 文 献

- 1) Donath, E. E., History of Catalysis in Coal Liquefaction in "Catalysis Science and Engineering" Edited by Anderson J. R. and Boudart M., vol.3, pp.1-31, Springer Berlin (1982)
- 2) 阿部良之助, 森川 清, 金井千春, 石川三郎, 工化誌, 44, 308 (1941); 森川 清, 石油学会誌, 18, 377 (1975)
- 3) Nakao, Y., Yokoyama, S., Maekawa, Y. and Kaeriyama, K., *Fuel*, 63, 721 (1984)
- 4) 中田正夫, 有田静児, 燃協誌, 64, 816 (1985)
- 5) Cugini, A. V., Utz, B. R., Krastman, D. and Hickey, R. F., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints*, 36, (1), 91 (1991); Cugini, A. V., Krastman, D., Martello, D. V. and Holder, G. D., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints*, 38, (1) 99 (1993)
- 6) Weller, S., Pelipetz, M. G., Friedman, S. and Sorch, H. H., *I & EC*, 42, 330 (1950)
- 7) Weller, S. and Pelipetz, M. G., *I & EC*, 43, 1243 (1951)
- 8) Hartswell, M. R., Jackson W. R., Larkins, F. P., Marshall, M., Rash, D. and Rogers, D. E., *Fuel*, 59, 442 (1980)
- 9) Marshall, M., Jackson W. R., Larkins, F. P., Hartswell, M. R. and Rash, D., *Fuel*, 61, 442 (1982)
- 10) Marshall, M., Jackson W. R., Larkins, F. P., Hartswell, M. R. and Rash, D., *Fuel*, 61, 939 (1982)
- 11) Marshall, M., Jackson W. R., Larkins, F. P., Hartswell, M. R. and Rash, D., *Fuel*, 62, 336 (1983)
- 12) Miki, K., Yamamoto, Y., Inaba, A. and Sato, Y., *Fuel*, 71, 825 (1992)
- 10) Taghiei, M. M., Huggins, F. E., Gangly B. and Huffman G. P., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints*, 38, (1), 149 (1993)
- 11) Andres, M., Charcosset, H., et al., *Fuel*, 62, 69-72 (1983)
- 12) Charcosset, H., et al., *Fuel Process. Tech.*, 12, 143 (1986)
- 13) Pregermain, S., *Fuel Process. Tech.*, 12, 155 (1986)
- 14a) Eklund, P. C., Stencel, J. M., Bi, X-X., Keogh, R. A. and Derbyshire, F. J., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints*, 36, (2), 351 (1991); Hager, G. T., Bi, X-X., Derbyshire, F. J., Eklund, P. C. and Stencel, J. M., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints*, 36, (4), 1901 (1991)
- 14b) Hager, G. T., Bi, X. X., Eklund, P. C. and Derbyshire, F. J., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints*, 38, (1), 34 (1993)
- 15) Matson, D. W., Linehan, J. C. and Darab, J. G., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints*, 38, (1), 14 (1993)
- 16) Linehan, J. C., Daraab, J. G. and Matson D. W., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints*, 38, (1), 66 (1993)
- 17) 石川三郎, 森川 清, 内藤達夫, 阿部良之助, 工化誌, 44, 305 (1941)
- 18) Cox, J. L., Wilcox, W. A. and Robert, G. L. In "Organic Chemistry of Coal" Larsen, J. W. Ed.

- ACS Symposium series, 77, ACS Washington DC, pp.186-203 (1978)
- 19) Scharma, R. K. and Moffett, G., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints*, 27, (2), 11 (1982)
- 20) Bell, A. P., ICCS Proceedings, pp.78 (1983) (Pittsburgh USA)
- 21) Garg, D. and Givenes, E. N., *Fuel Process. Tech.*, 7, 59 (1983); 8, 123 (1984)
- 22) Anderson, R. A. and Bockrath, B. C., *Fuel*, 63, 329 (1984)
- 23) Watanabe, Y., Yamada, O., Fujita, K., Takegami, Y. and Suzuki, T., *Fuel*, 63, 752 (1984)
- 24) Suzuki, T., Yamada, O., Fujita, K., Takegami, Y. and Watanabe, Y., *Fuel*, 63, 1706 (1984); Suzuki, T., Yamada, O., Takahashi, Y. and Watanabe, Y., *Fuel Process. Technology*, 10, 33 (1985)
- 25) Suzuki, T., Yamada, H., Sears, P. L. and Watanabe, Y., *Energy Fuels*, 3, 707 (1989)
- 26) Herrick, D. E., Tierney, J. W., Wender, I., Huffman, G. P. and Huggins, F. E., *Energy Fuels*, 4, 231-236 (1990)
- 27) Pradhan, V. R., Tierney, J. W., Wender, I. and Huffman, G. P., *Energy Fuels*, 5, 497-507 (1991)

## Development and Future Problems in the Highly Dispersed Iron Based Coal Direct Liquefaction Catalyst

Toshimitsu SUZUKI

(Department of Chemical Engineering, Kansai University)

**SYNOPSIS :** — Historical back ground and recent development of highly dispersed iron based coal liquefaction catalyst are summarized. Four different approaches were proposed in order to improve catalytic activity of an iron catalyst. One method is impregnation of iron sulfides or -oxides onto pulverized coal by the reaction of iron salts with suitable reagents such as  $\text{Na}_2\text{S}$  or aqueous ammonia. The second procedure is the direct impregnation of an iron salt onto coal or ion exchanging of proton in the carboxyl group in coal with iron cation. Use of ultra fine particles of various iron species were the alternate method for the dispersed catalyst. Another method for the dispersed catalyst is the use of organic solvent soluble iron species, which would decompose to active species during coal liquefaction. Most of these methods promoted coal conversion under milder reaction conditions.

However, catalytic activity of iron species for coal hydroliquefaction is not high as compared to molybdenum and other metal species. Further improvement of iron based catalyst is required for the operation of commercial coal liquefaction process.

### Key Words

Iron catalyst, Iron pentacarbonyl, Organometallic compound, Impregnation

第4回 液化触媒検討会（12月度）

1. 日時 平成7年12月21日（金）13：30～17：30

2. 場所 NEDO 特別会議室（28F）

3. 議題 (1) 一次液化触媒の反応解析と今後の方向

▪ 鉄系一次液化触媒の検討（三木委員）

▪ 触媒の基本活性比較と開発の方向（西嶋委員）

(2) 0.01t/d 連続装置による液化触媒の評価試験

（三井造船、津久井課長）

(3) 開発テーマ毎の重点課題と達成目標（委託先）

(4) 触媒性能向上のための取り組み（NEDO、沼田主査）

(5) 講演－液化残渣からのメタノール分離法

（三井石炭液化、辰元部長）

4. 懇親会 361会議室（30F） 17：30～19：00

# 一次液化触媒の反応解析と今後の開発の方向—鉄系—一次液化触媒の検討

(物質研) 三木 康朗

## 1. 一次液化反応の解析

分解ラジカルの再結合、 比較的遅い熱分解の進行 可溶化と液化、

## 2. 鉄系触媒の硫化状態と水素化能

反応解析、 触媒構造解析

## 3. 各種鉄系触媒の活性

基本的反応に対する活性、 石炭共存による活性低下、 液化活性

## 1. 石炭の液化過程

石炭 ; 太平洋炭

溶剤 ; テトラリン、1-メチルナフタレン

触媒 ; 合成硫化鉄

温度 ;  $410 - 470^{\circ}\text{C}$

時間 ;  $20 - 120\text{min}$

溶剤／石炭比 ;  $3/2$

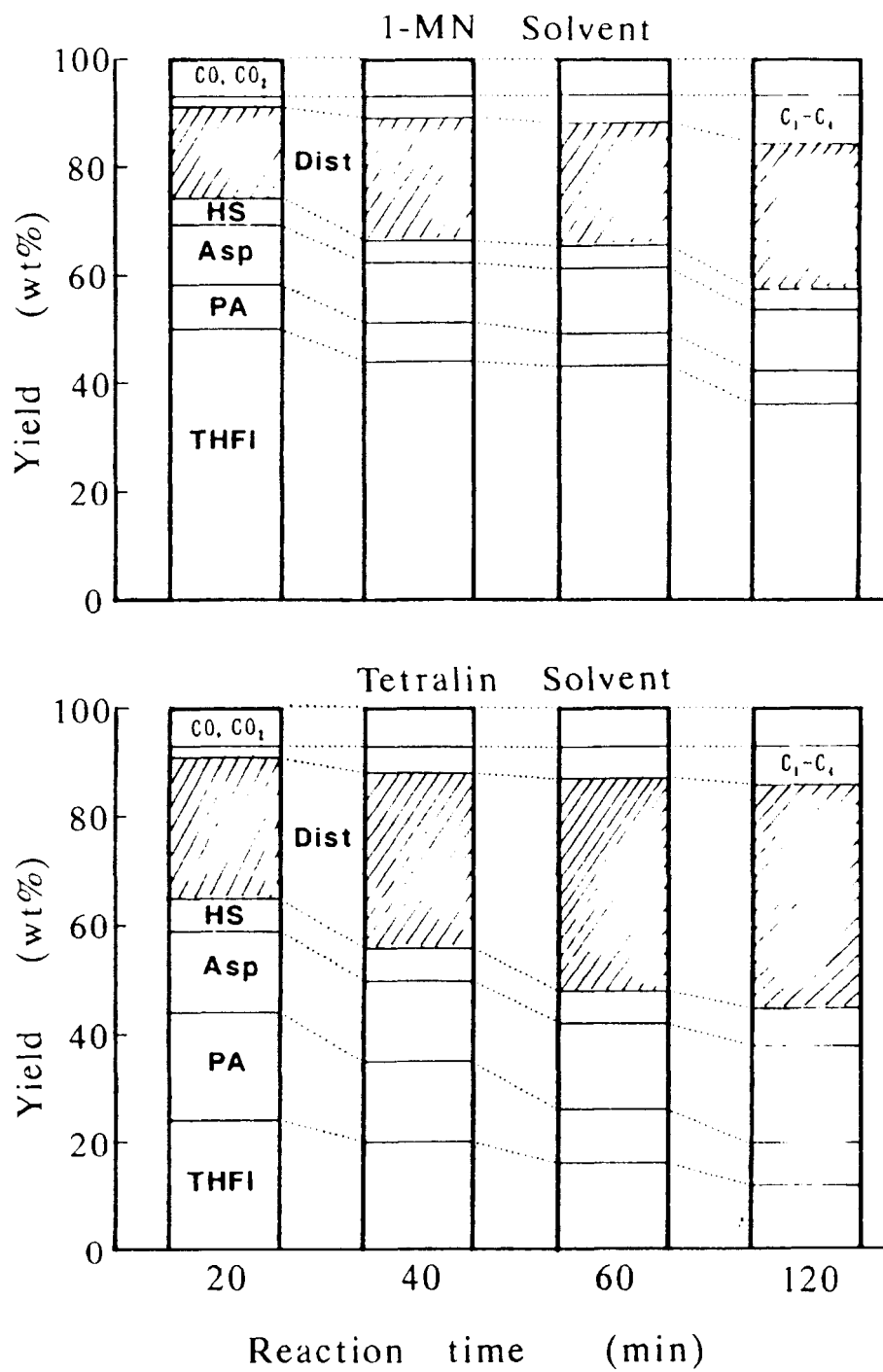


Fig. 1 The effect of reaction time on the product composition in non catalytic liquefaction

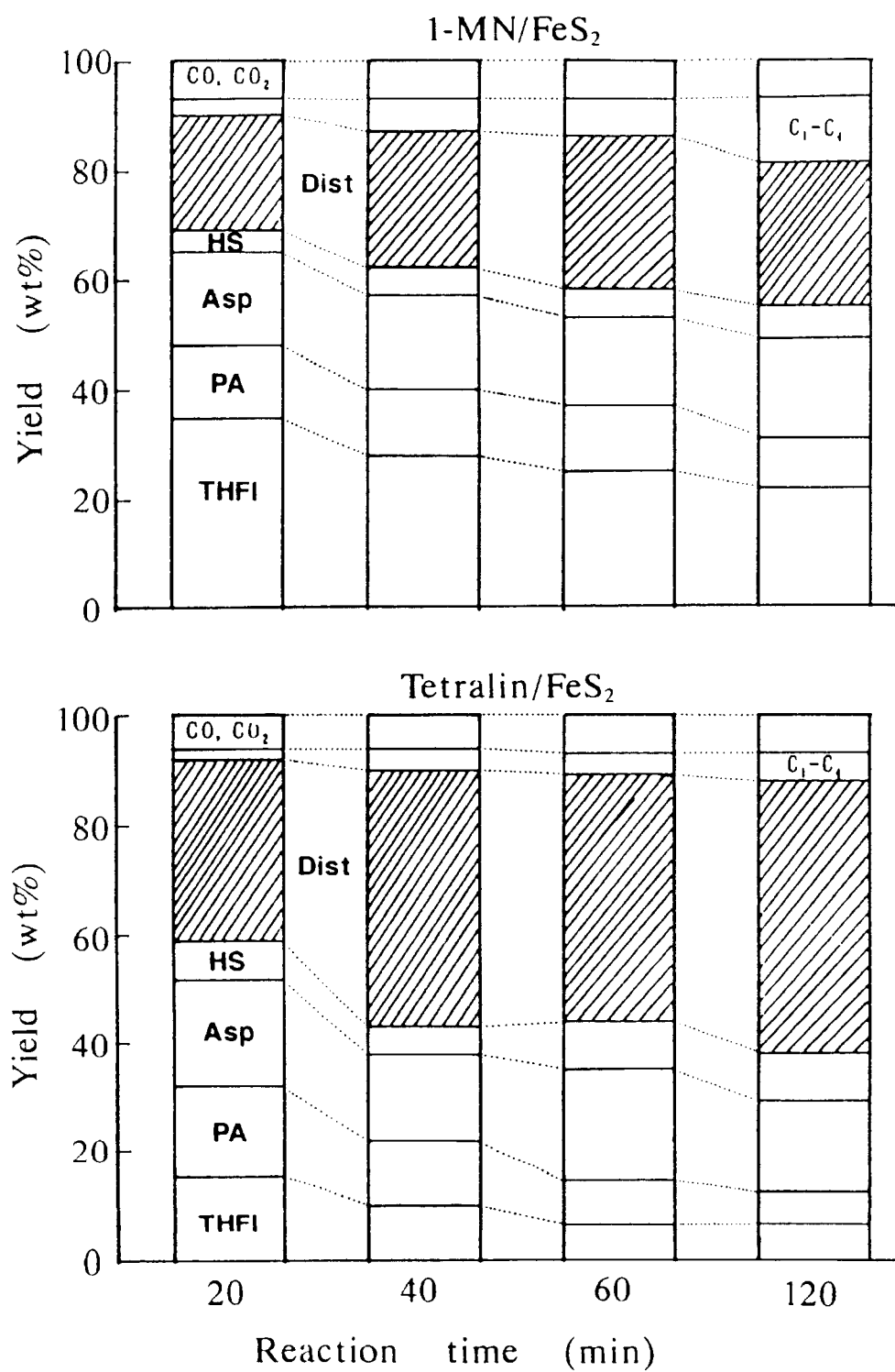
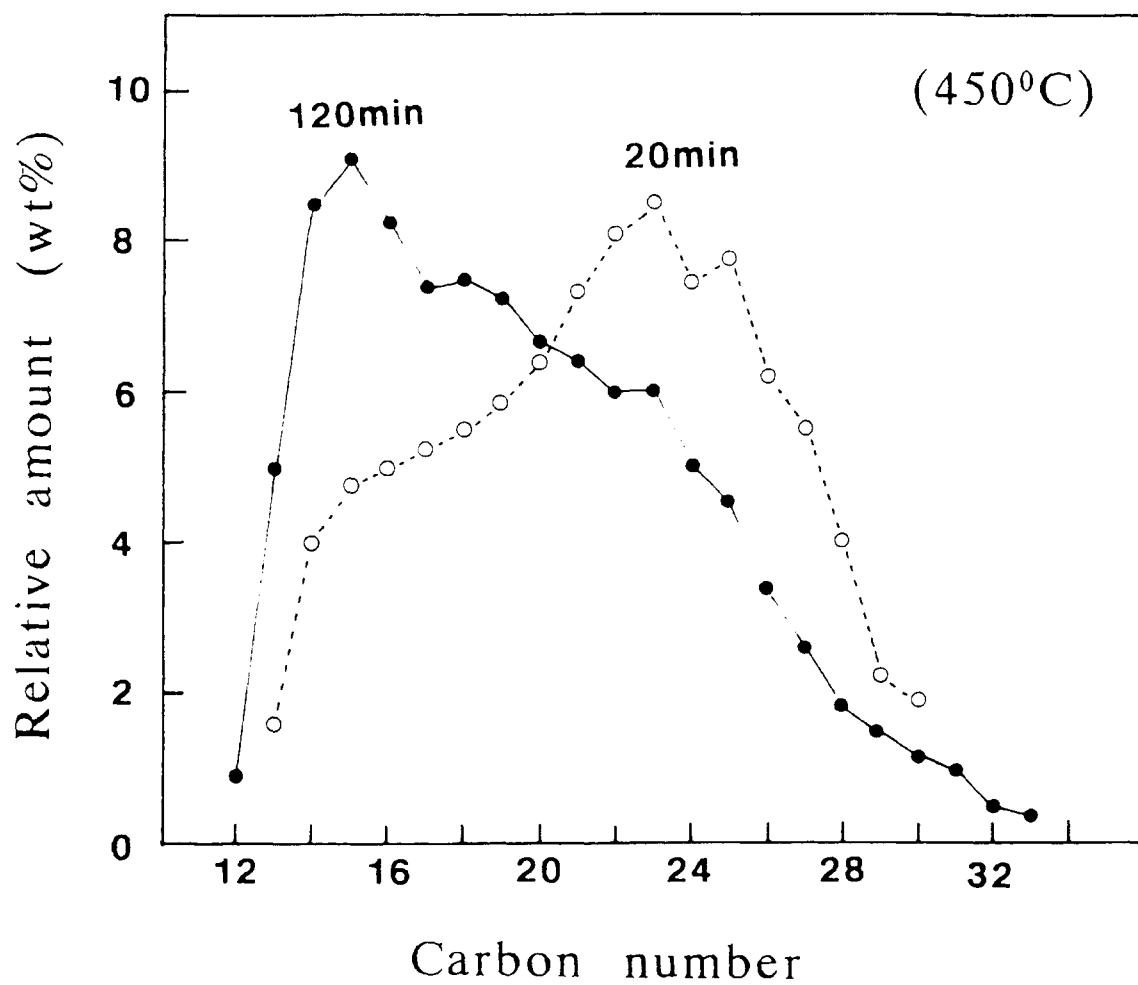
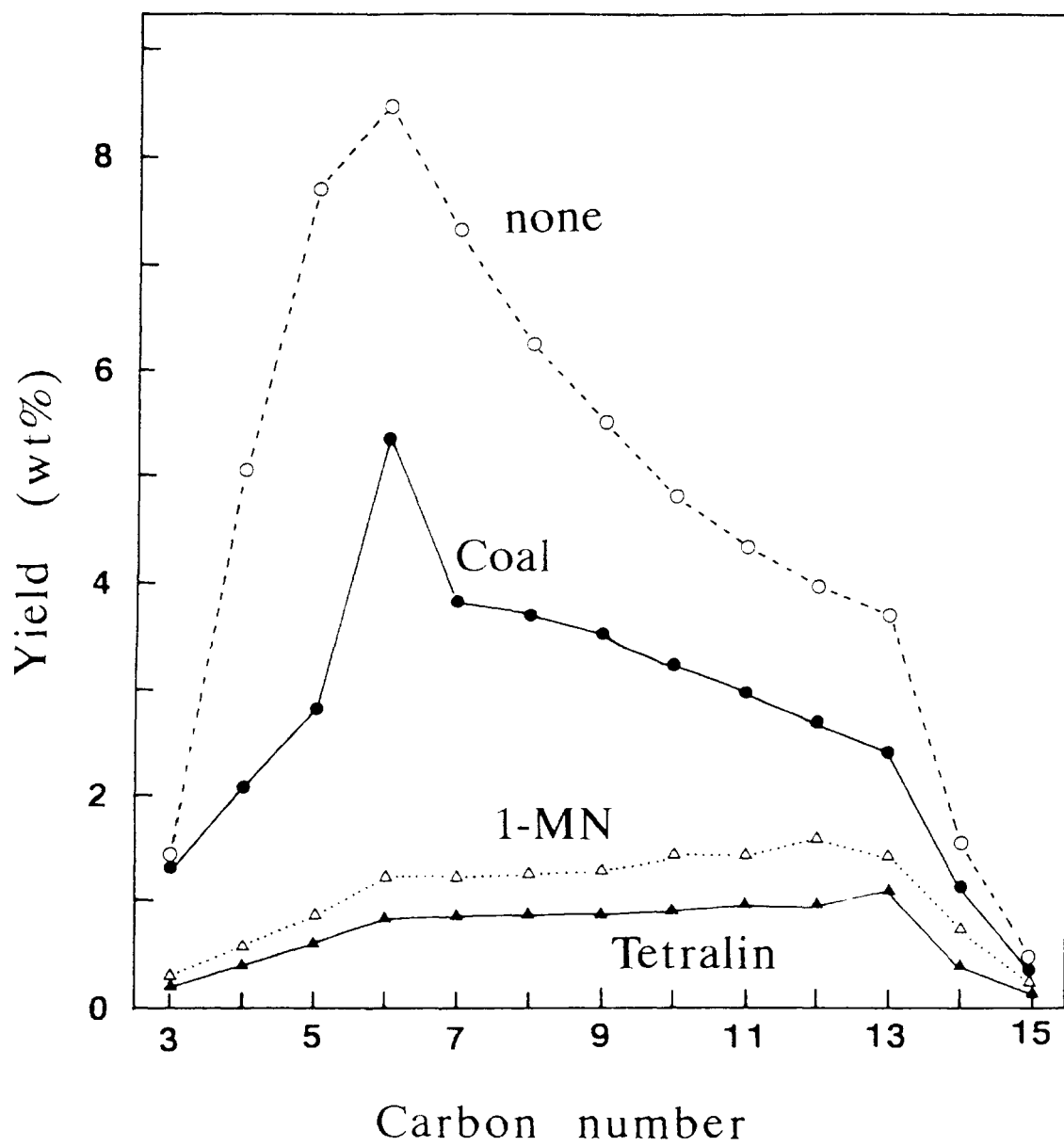


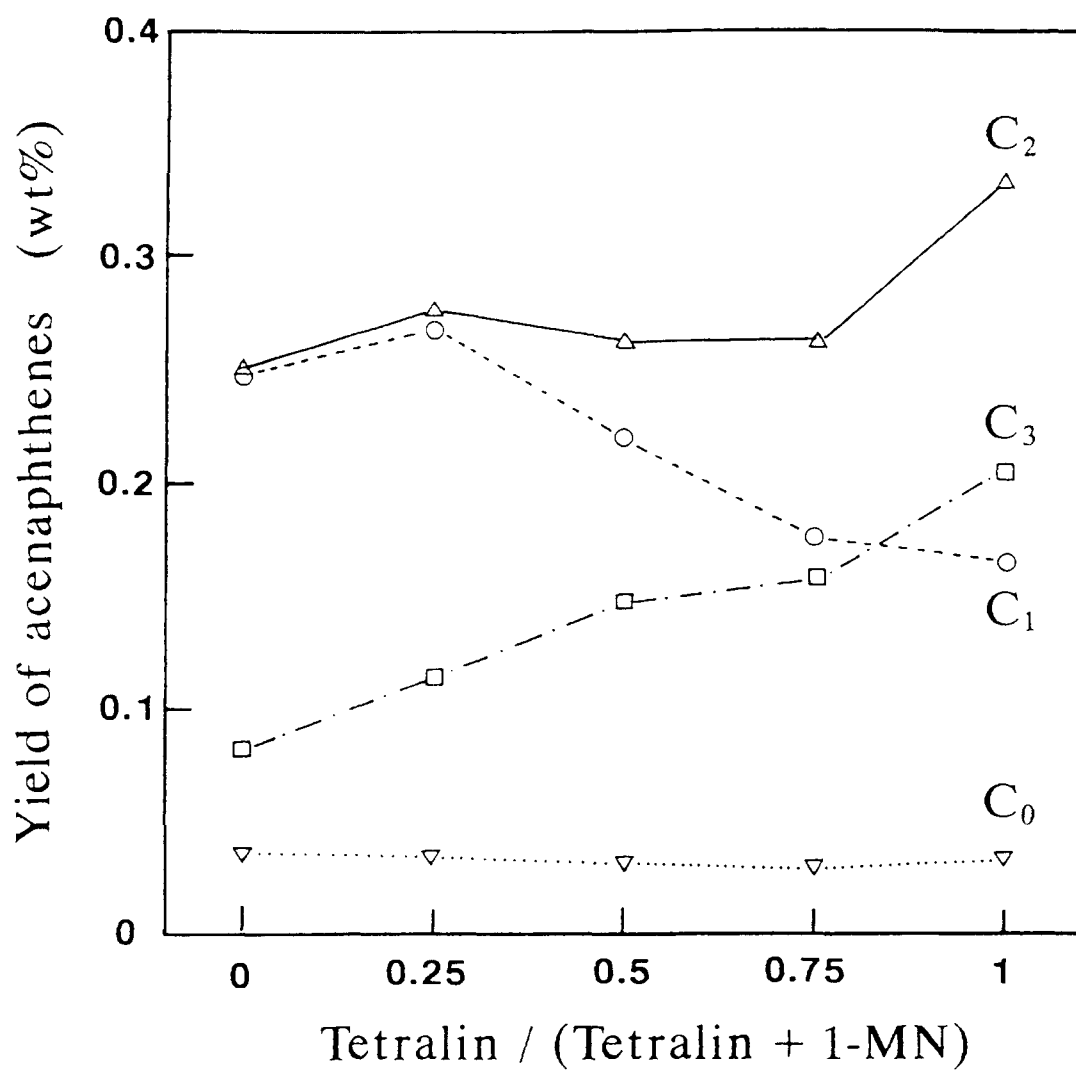
Fig. 2 The effect of reaction time on the product composition in the liquefaction with FeS<sub>2</sub> catalyst



遅い熱分解反応の一例（n-パラフィンの二次的分解）



ヘキサデカンの熱分解に及ぼす共存物質の影響



アセナフテン類の二次的熱分解に及ぼす溶剤の影響

## 石炭液化過程のまとめ

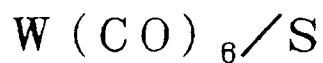
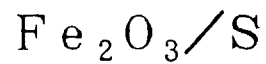
|         | 液化初期                   | 液化後期                   |
|---------|------------------------|------------------------|
| T H F I | C O , C O <sub>2</sub> | C O , C O <sub>2</sub> |
|         | 炭化水素ガス                 | 炭化水素ガス                 |
|         | 留 出 油                  | 留 出 油                  |
|         | 残   油                  | 残   油                  |
|         | 未 反 応 炭                | 未 反 応 炭                |
|         | 重 合 物                  | 重 合 物                  |

速い反応    熱的に不安定な結合の分解  
                  溶剤、触媒の影響小  
                  分解フラグメントの再結合による重質化  
                  再分解は困難  
                  溶剤、触媒の影響大

遅い反応    熱的にやや不安定な結合の分解  
                  溶剤、触媒の影響小  
                  ラジカル移行による分解  
                  非水素供与性溶剤により促進  
                  触媒による反応  
                  溶剤の再水素化  
                  脱ヘテロ反応  
                  接触的分解反応？

## 2. 鉄系触媒の硫化状態と水素化能

触媒



合成硫化鉄触媒と天然パイライト触媒の比較

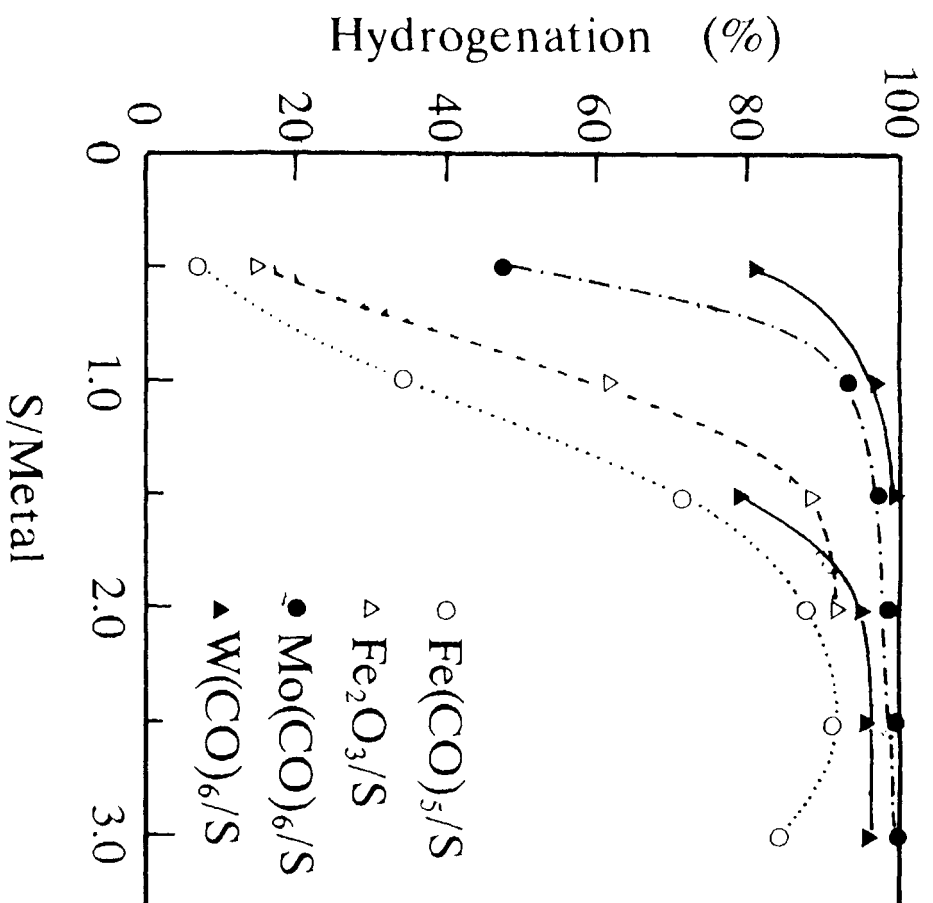
1-メチルナフタレンの水素化

360°C

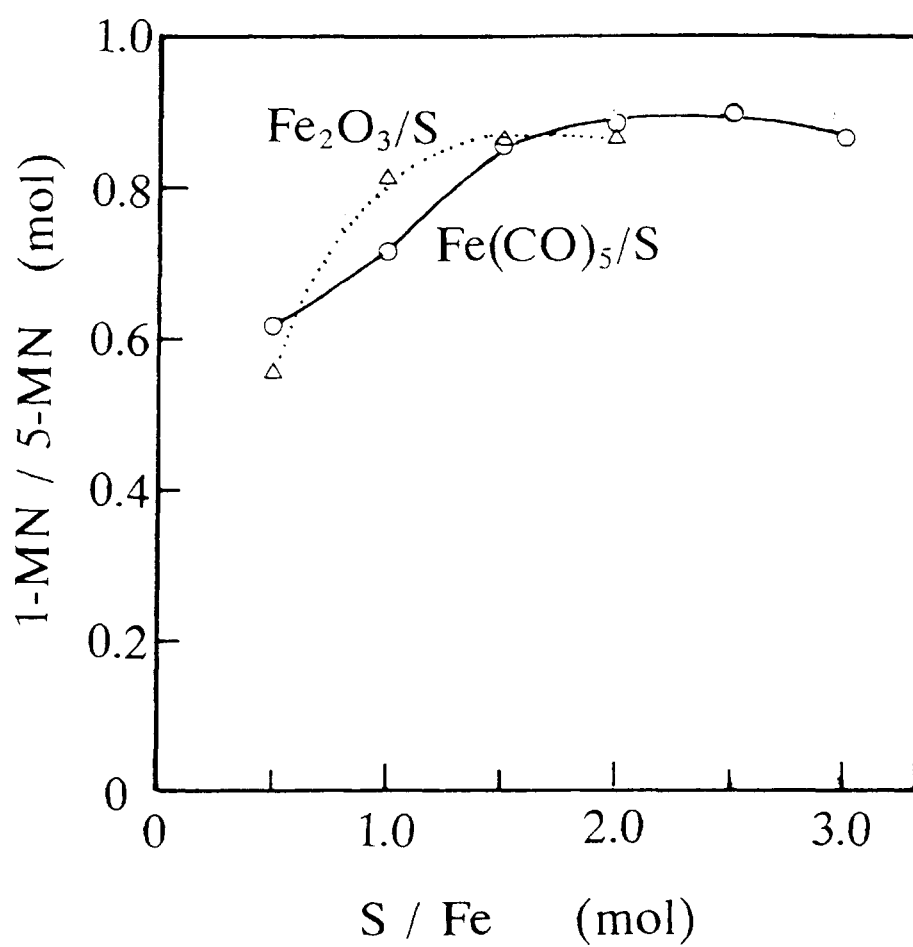
水素化率

1-メチルテトラリン/5-メチルテトラリン

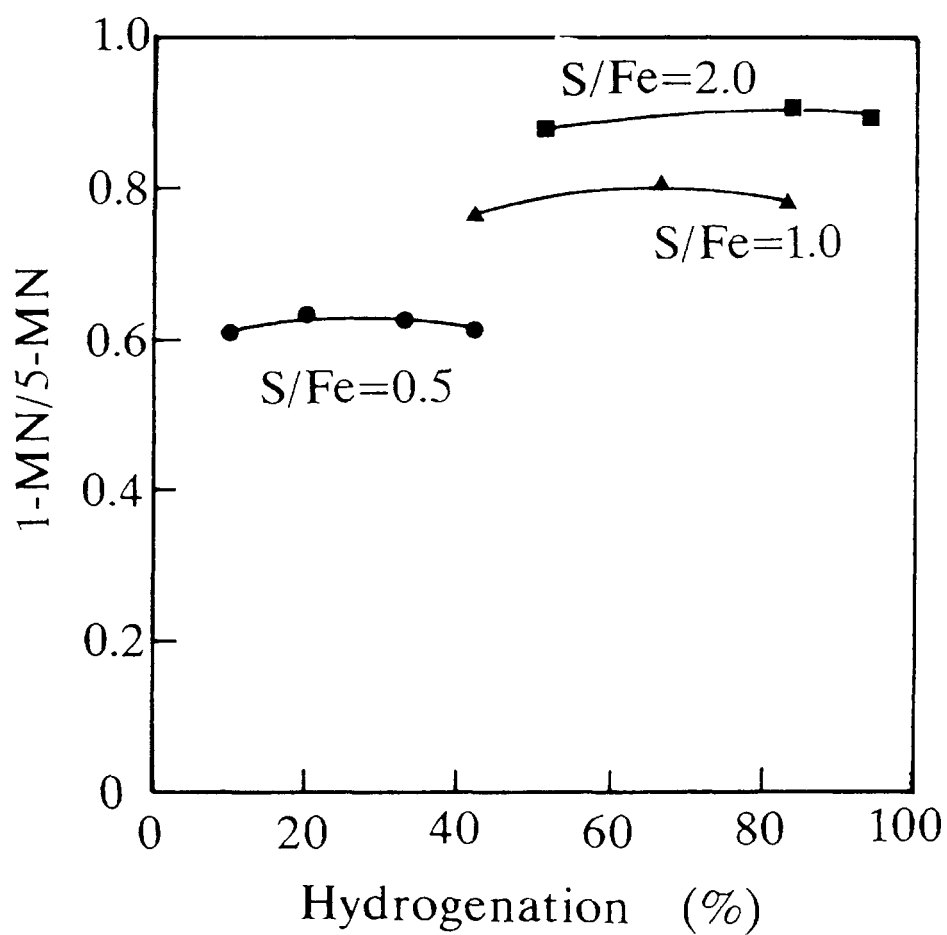
$$\text{S}/\text{Fe} = 0.5 \sim 3.0$$



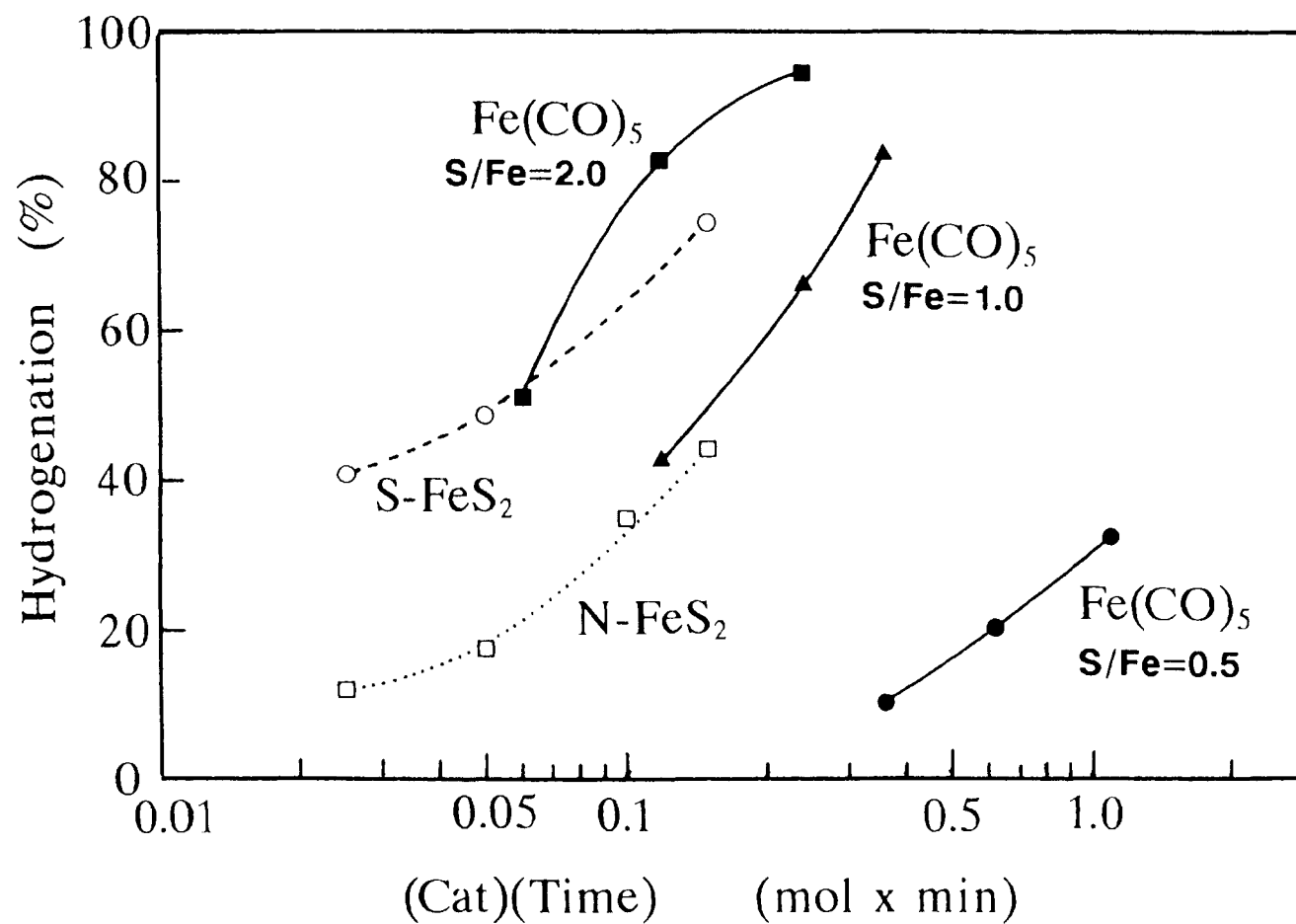
S/F e 値と水素化率の関係



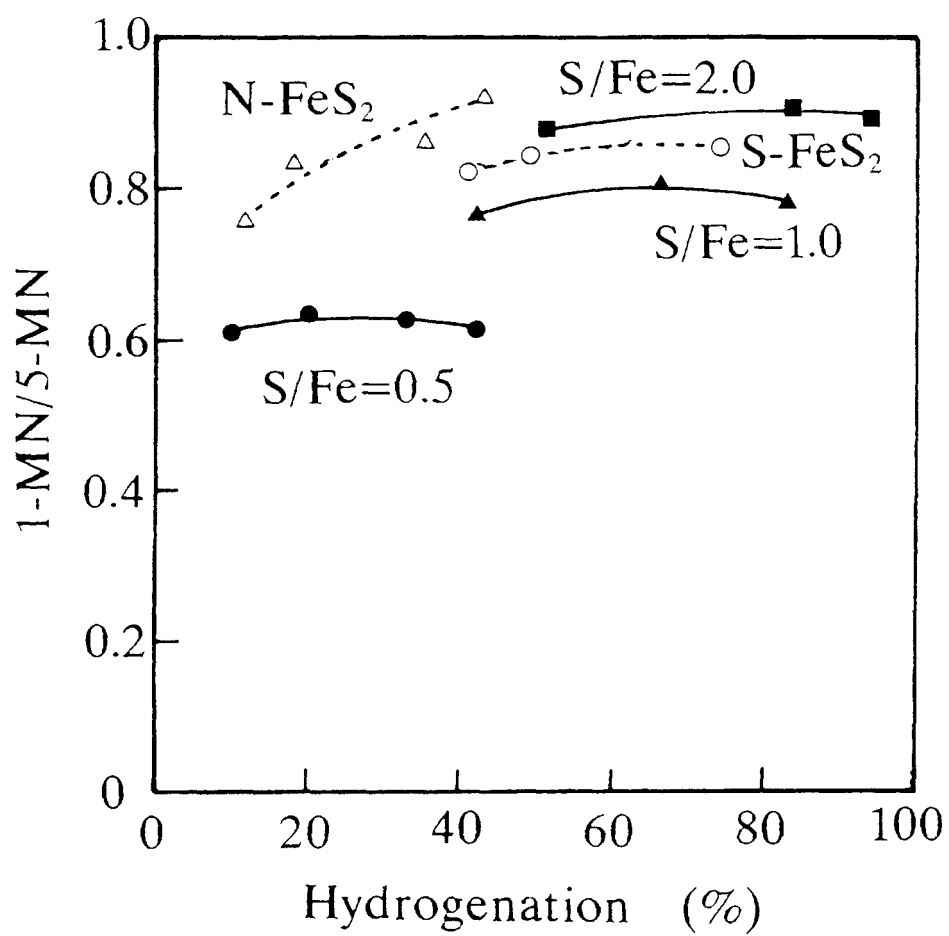
S / F e 値と水素化選択性の関係



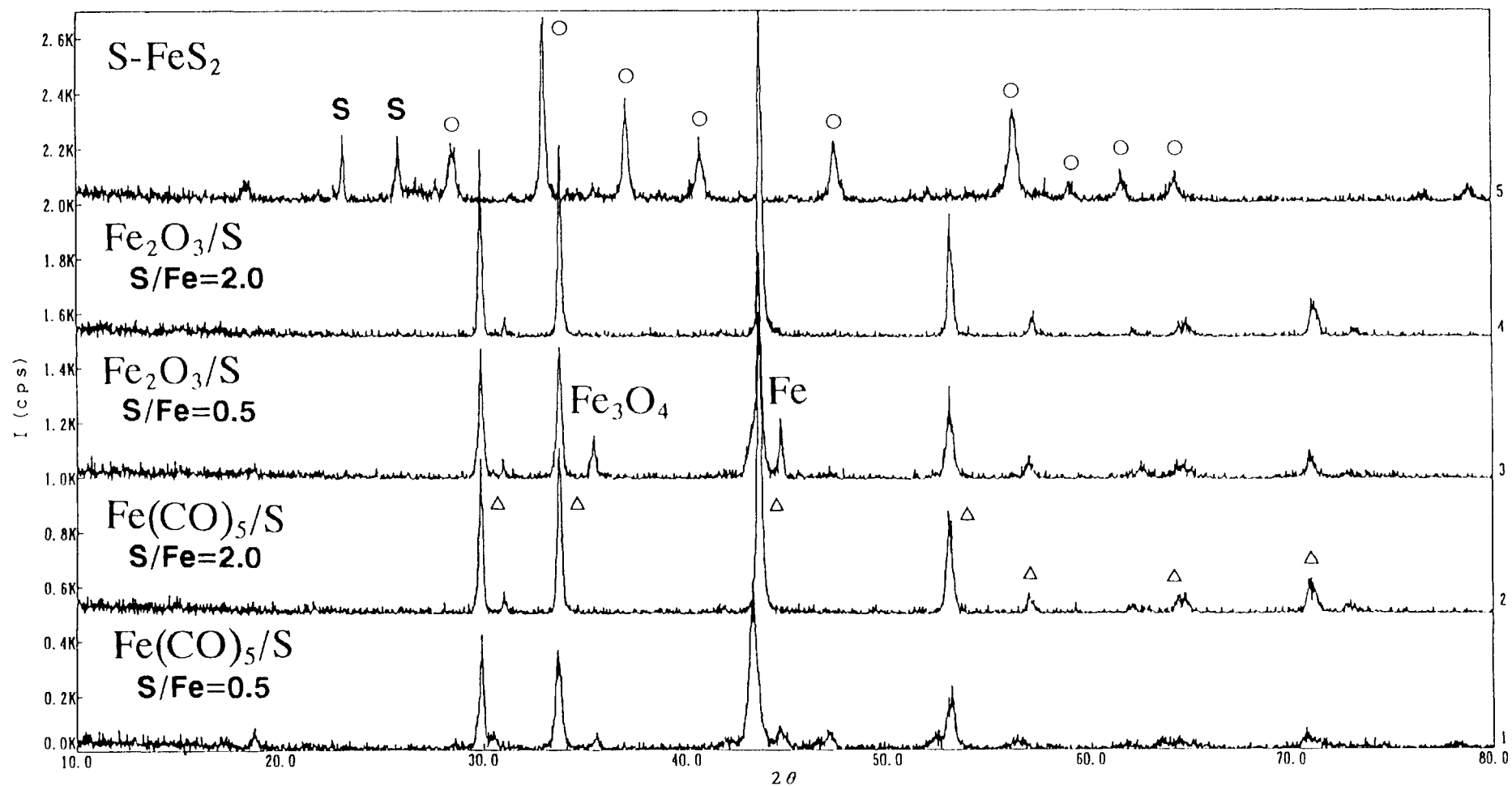
Fe(CO)<sub>5</sub>/S触媒におけるS/Fe値と  
水素化の選択性の関係



合成硫化鉄触媒と天然パイライト触媒の活性の比較



合成硫化鉄触媒と天然パイライト触媒の選択性の比較



Sample : Fe(CO) 5-1

| Sample name    | File name  | Comment | Sample name                                     | File name | Comment |
|----------------|------------|---------|-------------------------------------------------|-----------|---------|
| 1 : Fe(CO) 5-1 | miki/Fe-1  | [ 0 ]   | ○ $\text{FeS}_2$<br>△ $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ |           |         |
| 2 : FeS-4      | miki/FeS-4 | [ 0 ]   |                                                 |           |         |
| 3 : FeS-1      | miki/FeS-1 | [ 0 ]   |                                                 |           |         |
| 4 : Fe(CO) -4  | miki/Fe-4  | [ 0 ]   |                                                 |           |         |
| 5 : FeS-0      | miki/FeS-0 | [ 0 ]   |                                                 |           |         |

# 石炭液化触媒の基本活性と開発の方向

物質工学工業技術研究所 西嶋昭生

## 1. 石炭液化触媒の基本活性

### 1.1 石炭液化触媒の基本活性

- ① モデルテスト反応による評価（NEDO開発触媒の評価）
  - モデルテスト反応の選定（芳香環の核水素化、C-C結合の切断）
  - モデル化合物、反応条件の選定（1-メチルナフタレン、フェナントレン）
  - 触媒基本活性の評価は可能（触媒の比較ができる→データベース化、品質管理）
- ② 石炭液化反応（オートクレーブテストによるNEDO触媒の性能評価）
  - 触媒の相対的な性能評価が難しい（ただしデータは無数にある）
  - 液化反応条件の標準化（液化反応プロセスごとに決める必要がある。触媒の前処理、石炭への分散など反応操作手法も確立が必要）
  - バッチ（オートクレーブ）テストの有効性と限界（連続反応装置との相関を把握しておくことが必要）
  - 炭種の影響をどこまで理解できるか
- ③ NEDOLプロセスによる触媒性能評価
  - 触媒の最終的な性能評価
  - 触媒の品質管理

### 1.2 硫化物触媒の種類と基本性能

- ① 鉄系触媒の活性
  - 触媒の基本活性はあまり高くない（安価、安全性）
  - 水素化(HY)活性は低い、水素化分解(HC)活性は高い
  - 将来的には使い捨て触媒は問題あり
  - Mo触媒との機能の違いが利用できるか
  - 炭種の影響（褐炭などには応用可能か）
- ② Mo系触媒の活性
  - 触媒の基本活性は高いが高価
  - 触媒の分離回収システムの確立が必要（石油精製との協力）

## 2. 石炭液化触媒の開発の方向

- 石炭液化触媒については膨大な研究データが蓄積されている。また、石炭液化触媒に関する総説等も数多く報告されている。
- 石炭液化触媒の開発（開発課題、開発手法など）についても多くの提案が行われている。
- 液化反応プロセスさらには液化反応条件によって触媒に求められる性能は異なってくる。
- 一方、個々の石炭液化触媒についての体系的な性能比較は必ずしも十分とは言えない。

- 石炭液化触媒の触媒材料としての研究開発（材料設計）はあまり行われていない。
- 液化油のアップグレーディングを含めた石炭液化プロセスが最終的に決まらな  
いと具体的な触媒開発は不可能（内外の液化プロセスおよびNEDOLプロセスの開発経緯）。

## 2.1 技術開発における触媒の重要性

- ① オイル収率の向上にはプロセス開発がより重要（液化プロセスが決まってはじめて触媒開発が可能になる）。
- ② NEDOLプロセスの液化工程においても触媒に過度の期待はできない（触媒の限界）。

|      | 液化工程 | アップグレーディング工程 |
|------|------|--------------|
| 触媒   | -    | ++           |
| プロセス | +++  | +            |

## 2.2 液化触媒の役割

- ① NEDOLプロセス 熱分解 - 触媒作用
- ② 次世代プロセス 触媒で石炭の分解と安定化（重合反応の抑制）を行う  
（接触分解、水素化分解 - 水素化）

## 2.3 触媒に要求される機能

- ① 熱分解反応の促進（どのような触媒が有効か?）
- ② 熱分解生成物の安定化（NEDOLプロセスにおける触媒の主要機能）
- ③ 循環溶剤の水素化
- ④ オイル収率の向上

## 2.4 液化触媒の形態と機能

- ① 触媒の使用形態（気体触媒、液体触媒（均一系触媒）、固体触媒（不均一系触媒））
  - 有効性： 気体触媒 > 液体触媒 > 固体触媒
  - 石炭と触媒の接触面積の拡大（石炭への触媒の含浸担持）
  - 触媒の予熱、反応工程で粒子成長（プロセス的なアプローチが必要）
- ② 触媒の化合形態（酸化物、硫化物、金属）
  - 触媒の化合形態、例えば酸化物（絶縁体）、硫化物（半導体）、金属（導電体）によって触媒基本活性は異なる。
  - 液化反応条件下での触媒表面の化合形態の把握（熱力学の導入）。

## 2.5 液化触媒の開発方向

- ① 技術開発フェーズに対応した触媒開発
  - グループ分け： 例えばPP、PSU、次世代対応
- ② PP対応（触媒のブラックボックスを少なくする、NEDOLの直接的評価）
  - FeS触媒のキャラクタリゼーション、品質管理（有効表面積、硫化状態）
  - 触媒性能と液化特性の解明

- 触媒と反応運転性（スケール）
- FeSが反応過程でどう変化するか（反応状態）

### ③ PSU対応（DP: NEDOLプロセスの改良、新NEDOL、2010年対応）

- 硫化鉄触媒の微粒化、高分散化（活性化手法の開発）
- 合成硫化鉄の細孔構造制御（内部表面積）
- Fe以外のMo、Co、Ni系の導入（分離回収）
- 石油精製技術の導入（マイクロキャットその他）

### ④ 次世代液化触媒、2010年以降（新プロセス、新触媒）

- Fe（金属）以外の触媒、硫化物以外の触媒
- Catで石炭を分解（強酸点）

## 2.6 液化触媒の設計

### ① 触媒設計

- 従来の触媒開発  
液化触媒 ————— 液化反応
- 今後の触媒設計  
液化触媒 ——— 触媒構造 ——— 触媒機能 ——— 液化反応

### ② 触媒機能： 石炭構造の解析、液化反応機構、モデルテスト反応

### ③ 触媒構造： 触媒のキャラクタリゼーション、熱力学的手法の導入

## 2.7 石油精製技術とのタイアップ

- 石炭液化触媒の研究は古くて新しいテーマ
- 石油精製分野では重質油の軽質化技術の確立が求められており、石炭液化技術との接点が多くなっている。
- 事実、残油等の処理技術としてスラリー型反応プロセスの開発が進められている（マイクロCAT）。
- 液化油のアップグレーディング技術においても触媒設計上の類似点は多い。

### ① 液化油Upgrading触媒： 基本的には触媒性能として同じようなものを目指す

- まず水素化能、ついで水素化分解能

### ② 開発すべき触媒、 水素化触媒と水素化分解触媒

- 水素化活性サイト、水素化分解活性サイト
- 無担持触媒触媒の有効性とその限界（図参照）

### ③ 触媒の劣化挙動

- 結晶の成長（予熱過程あるいは反応過程で触媒の化合形態の変化および結晶成長が起こる）
- 炭素質の析出、金属の付着

## 2.8 触媒研究の流れ

### ① 触媒材料

- 固体触媒 ——— 均一触媒 ——— 分子触媒

### ② 触媒反応解析

- 石炭の構造、組成から最適反応プロセス、最適触媒を考える

# 液化触媒の水素化活性

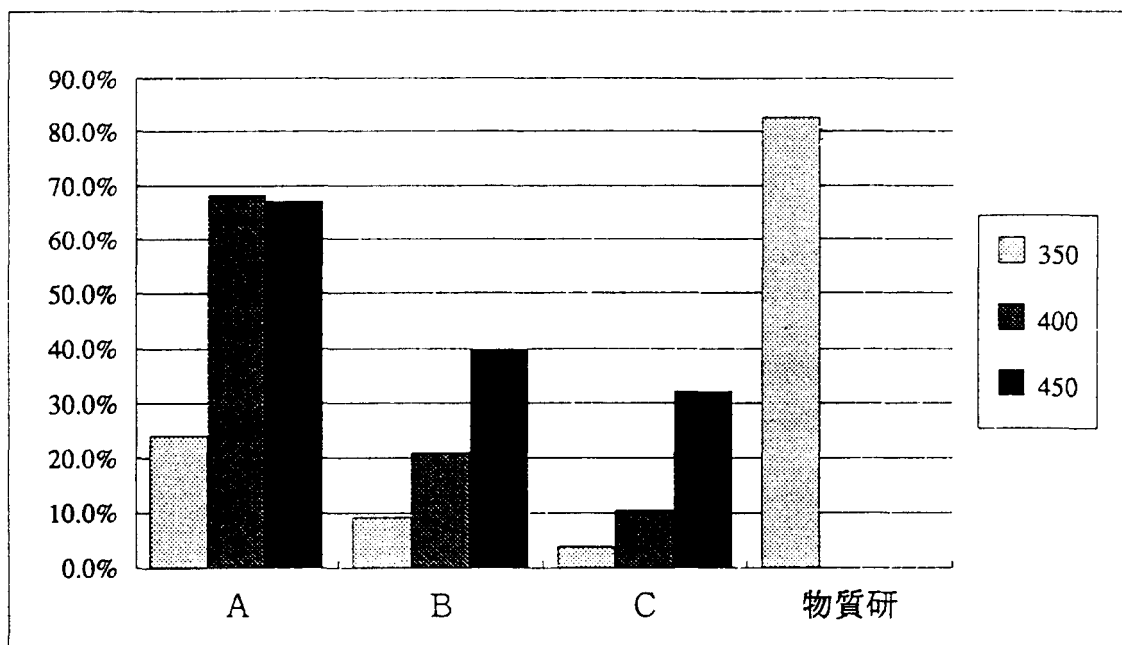
1995/10/24

反応工学研究室

## 実験条件

溶媒 1-メチルナフテン (1-MN)  
 触媒濃度 5 % (FeS<sub>2</sub>換算)  
 水素初圧 100 kg/cm<sup>2</sup>  
 反応時間 60 min

| 温度  | 反応率 (1-MNの水素化) |              |               |             |
|-----|----------------|--------------|---------------|-------------|
|     | 乾式合成硫化鉄<br>A   | 天然パイライト<br>B | カーボン付着触媒<br>C | 硫化Mo<br>物質研 |
| 350 | 24.2%          | 9.2%         | 3.9%          | 82.6%       |
| 400 | 68.4%          | 21.1%        | 10.6%         |             |
| 450 | 67.1%          | 39.8%        | 32.2%         |             |



|                        | 乾式合成硫化鉄<br>A | 天然パイライト<br>B | カーボン付着触媒<br>C | 硫化Mo<br>物質研 |
|------------------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| 表面積(m <sup>2</sup> /g) | 11.5         | 12.6         | 62.6          | 67.9        |

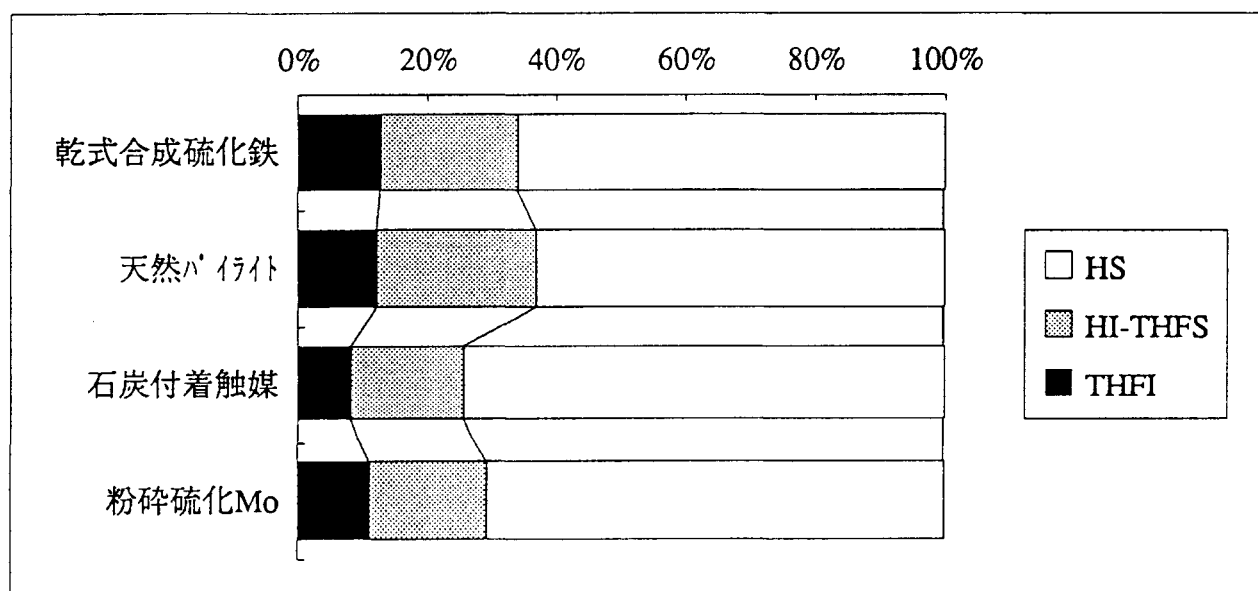
液化触媒試験（石炭/450d）

タニトハルム炭

水分 1.80%  
灰分 4.75%

溶媒 1-MN  
石炭／溶媒 2／3  
触媒濃度 3.00%（CのみFeで1%）  
温度 450℃  
水素初圧 100 kg/cm<sup>2</sup>  
反応時間 60 min

|         | A                | B                | C                | D                |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| RunNo.  | 951109-2         | 951106-4         | 951106-1         | 951106-2         |
|         | 乾式合成硫化鉄<br>旭化成   | 天然バライット<br>住友金属  | 石炭付着触媒<br>三井造船   | 粉碎硫化Mo<br>物質研    |
| THFI    | 0.2475<br>12.79% | 0.2373<br>12.27% | 0.1601<br>8.28%  | 0.2158<br>11.16% |
| THFS    | 87.21%           | 87.73%           | 91.72%           | 88.84%           |
| HI-THFS | 0.412<br>21.30%  | 0.4785<br>24.74% | 0.3375<br>17.45% | 0.3506<br>18.12% |
| HS      | 65.91%           | 63.00%           | 74.28%           | 70.72%           |



## 石炭液化プロセスの触媒設計

西嶋 昭生<sup>\*1</sup>

### Catalyst Design in Coal Liquefaction Process

Akio NISHIJIMA

Fundamental research concerning coal liquefaction catalyst, such as catalytic reaction, role of catalyst, catalyst function, catalyst property and catalyst deactivation, has been in our institute in order to design suitable catalysts for coal liquefaction. The objective of this article is to introduce catalyst design concept based on an understanding derived from above fundamental research. First, the role of catalyst in coal liquefaction and upgrading processes was discussed to clarify catalyst functions required. Then the correlation between the catalyst functions and catalyst properties was investigated for designing coal liquefaction catalyst. Deactivation behavior or upgrading catalysts was also discussed for designing superior catalysts with a long life. The results of the aging test of catalysts designed on these concept showed considerable improvement in overall activity and initial deactivation for upgrading coal-derived liquids.

#### 1 緒 言

戦後、わが国の高度経済成長は、豊富かつ低廉なエネルギー資源である石油の長期にわたる安定的確保によって支えられてきた。しかしながら、1970年代に入り石油情勢が大きく変化し、いわゆる石油危機を契機として、石油をエネルギーの大宗とする世界経済の発展は歯止めをかけられた。すなわち、石油消費量の増大により、石油生産量が石油の新規発見量を上回るようになり、長期的には石油需給の逼迫とその価格上昇が避けられず、世界エネルギー情勢は一段と激しさを増すものと考えられる。

このような背景のもとに石油危機以来、エネルギー供給構造の脆弱性の故に、その影響を最も強く受けたわが国を始めとして世界各国でエネルギー問題の多面的かつ総合的な検討が精力的に行われた。わが国では、1974年以来、新エネルギー技術の研究開発（サンシャイン計画）がナショナルプロジェクトとして開始され、石炭液化技術の研究開発がその重要な一環として進められた。石炭は地球上における化石エネルギー資源の中で最も豊富な資源であり、石油などのように地域的に偏在せず、全世界に広く分布している。このため、石炭は長期にわたり使用可能な資源として位置づけられており、石炭資源を積極的に開発利用する技術の確立が求められている。

石炭の直接的な利用技術としては、発電などを目的とした石炭の直接燃焼技術があり、燃料の石炭転換も進められ、最

近では、環境に負担の少ないクリーンな石炭燃焼技術の研究開発も行われている。一方、石炭から石油へのエネルギー革命を経た現在、エネルギー供給システムとして流体系が用いられており、今後とも流体エネルギーの需要が変わらないことが予想される。このため、石炭を液化して流体エネルギーとして用いることが必要になる<sup>1)</sup>。また、原子力、太陽エネルギー、地熱エネルギーなどのその他の石油代替エネルギーが主として電力発生型のエネルギーであるのに対して、石炭液化は直接的に輸送用燃料を供給できる利点がある。すなわち、石炭液化により、ボイラーなどに用いる重質油、自動車、航空機用などのガソリン、ディーゼル油、および、暖房用燃料などに用いられる灯・軽油を得ることが可能になる。さらに、石炭液化技術は、化学原料、コークス用バインダーなど幅広い用途に対応可能であり、需要に応じそれぞれの製品が指向されることになる<sup>2,3)</sup>。

本報告では石炭直接液化プロセスに用いられる触媒の設計指針を得ることを目的として、2章で石炭液化技術における直接液化技術の位置づけを明らかにし、3章で石炭直接液化プロセスの技術開発経緯とそれぞれのプロセスで用いられる液化用触媒を概観する。ついで、4章で液化用触媒（一次液化触媒と溶剤水素化、液化油のアップグレーディングなどの二次水素化触媒）を鉄系の一次液化用微粒子触媒とモリブデン（タングステン）系の液化油二次水素化触媒に大別し、石炭液化反応における触媒の利用形態、触媒の役割、触媒に要求される機能、および実用面で最大の問題となる触媒の活性低下を検討する。さらに、5章では一次液化用および液化油

<sup>\*1</sup> 機能表面化学部

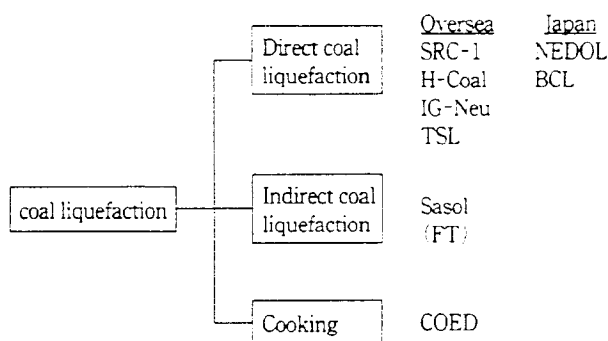


Table 1 Direct and indirect coal liquefaction

二次水素化触媒の開発課題を明らかにし、高性能の液化用触媒の設計に資することを試みる。

## 2 石炭液化技術

石炭の液化方法は、直接液化法、間接液化法、および、乾留液化法の3とおりに大別される (Table 1) <sup>4)</sup>。第一の方法は石炭の単位構造をできるだけ保存しながら、低分子化して液体を得る直接液化法である。この方法では、主として、石炭を熱分解し、生成したフリーラジカルを水素化 (安定化)、さらには、水素化分解することにより低分子化をはかり、石油組成相当の液化油を得る方法である。このため、直接液化法では、石炭の組成、および構造が液化反応に大きな影響を与える。第二の方法は間接液化法であり、石炭を完全にガス化し一酸化炭素と水素を得、これらを原料として炭化水素を合成する方法であり、直接液化法と比べ炭種などの影響は少ない。第三の方法は、石炭の熱分解コークス化工程で液状物質としてコールタールを得る方法である。直接液化法と間接液化法どちらが有利であるかの比較は、その経済性をはじめとして色々検討されているが、両者の優劣を一義的に論じることは困難である。また、石炭中の灰分含有量によっても両者の優劣は異なってくる。直接液化法は、ガス化工程を経由する間接液化法よりエネルギー転換効率 (熱効率) の面で優れているが、技術完成度、炭種依存性などでは間接液化法が優位にある。わが国のサンシャイン計画では直接液化法が採用され、その技術開発が進められている。

石炭直接液化技術として、今までに多くのプロセスが提案されており、それぞれのプロセスで各種の石炭液化用触媒の研究開発が重要な要素技術として進められた。石炭液化プロセスでは、石炭を液化する一次液化触媒 (一次液化工程の触媒) の他に、後述するように溶剤水素化触媒および二次水素化触媒の開発が液化プロセスの確立に向けて必要となる。また、触媒は石炭液化油を改質・精製し (液化油をそのまま燃料として用いることは環境面で問題が多くアップグレーディングが必要)、用途開発をはかる上でも必要不可欠であり、一次液化触媒、溶剤水素化触媒、二次水素化触媒の開発とともに、アップグレーディング触媒の開発も必要となる。

## 3 石炭直接液化プロセス

直接液化法の一つである、直接水素化液化法 (直接水添法) は、1910年代のドイツのF. Bergiusによって始まった高温・高圧水素の存在下、触媒を用いて石炭を分解・水素化することにより液化油を得る方法である <sup>5)</sup>。本法は、戦前、IG社により工業化され、ガソリンを主とした製造が行われた。しかし、この方法は、戦時下、国家的に軽質燃料の製造を目的として行われたもので、経済性の面から見て平時に成り立つものではなかった。わが国でも、戦時下の原油の入手難を見越して、直接水添法の工業化研究が進められ、当所の前身である東京工業試験所を含め多くの研究機関が工業化研究に参加した。戦後、米国では、ガソリン製造を目的として、また、わが国でも合成化学原料などの製造を目的として、直接水添法の再検討がなされたが、安価な石油の大量供給により、いずれのプロセスも経済性を失い研究開発が中止された。その後、1960年代に入り、米国において石炭液化研究が再び開始され、1970年代の石油危機以降、各国でその技術開発が精力的に進められた。

溶剤抽出液化法は、戦前のPott-Broche法に端を発するものであり、この方法は、主として石炭系の水素供与性溶剤を用い、非水素雰囲気下、石炭を高温で溶解液化するものである。本法は、戦前、ドイツにおいて直接水添液化法によるガソリン製造の際の前処理として用いられたが、その後、高圧水素下で反応を行うことにより、反応時間を短縮する改良がなされた。

さらに、1960年代に入り、米国では硫黄含有率の多い東部国内炭の利用促進を目的として、溶剤精製炭 (SRC) の製造が試みられた。1970年代に入り、石油危機以後は液体燃料の製造を指向することとなり、固体SRCの二次水素化、あるいは一次液化反応の過酷化などにより、製品の軽質化がはかれるようになった。

1970年代以降、研究開発が進められた海外の主たるプロセスは、米国のSRC-II法、EDS法、H-Coal法、SRC-I法とLC-Fining法などを組み合わせた二段液化法、西ドイツの新IG法などである (Table 2)。

SRC-II法は、石炭を石炭系重質油と混合して水素加圧下で加熱することにより発電用ボイラー燃料などを得るSRC-I法を、液体燃料指向に合わせて改良したものである。主たる改良点は、石炭中の触媒成分であるパイライトを含んだ重質生成物をそのまま石炭の溶媒として循環させ、触媒成分濃度を向上させること、高圧の反応条件を使用することなどであり、循環された重質生成物はさらに分解されて軽質化される (Fig. 1)。Gulf Oil社により30トン/日のパイロットプラントが運転され (Table 2)、6,000トン/日の実証プラントの建設が米国、日本、西ドイツ三国政府の協力により予定されていたが、スケールアップによる技術的問題点、これにともなう負担費用の増加、各国の財政事情などから計画が中止された。

EDS法は、Exxon R&D社が開発した方法であり、循環溶剤を触媒で水素化し、水素供与性溶剤により石炭液化反応を行

Table 2 Reaction conditions of coal liquifaction processer.

|                           | SRC-II       | EDS          | H-Coal     | I-Neu        | TSL +            |           | DOW        |
|---------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|------------------|-----------|------------|
|                           |              |              |            |              | SRC-I            | LC-Fining |            |
| Reaction temperature, °C  | 455          | 450          | 450        | 475          | 440              | 440       | 450        |
| Reaction temperature, atm | 140          | 140          | 210        | 300          | 120              | 140       | 110~       |
| Catalyst                  | *1           | *2           | Co-Mo      | iron oxide+S | *1               | Co-Mo     | Molybdenum |
| Solid separator           | Distillation | Distillation | Hydroclone | Distillation | Solvent deashing |           | Hydroclone |

\*1: Iron compounds in coal are used as catalyst.

\*2: Ni-Mo catalyst is used for solvent hydrogenation.

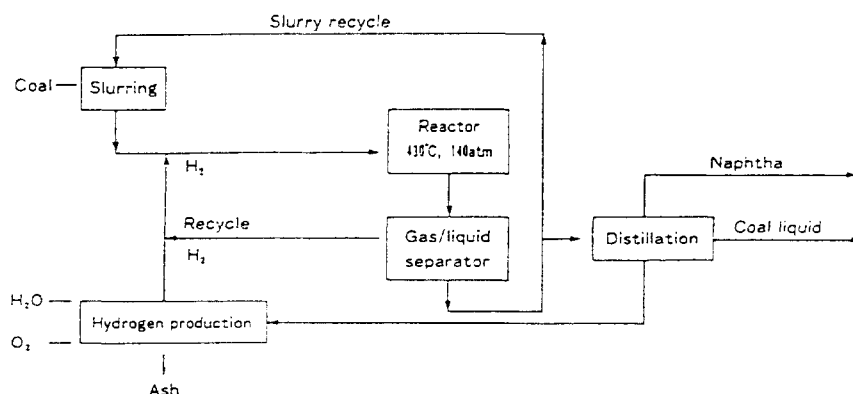


Fig. 1 Flow sheet of SRC-II process.

う手法である (Fig. 2)。この方法は触媒と石炭が液化反応器中で直接に接触することがないため、触媒の分離、あるいは触媒の活性低下などを防ぐことが可能であり、幅広く触媒を選択することができるが、反面、高温・高压の反応器が余分に必要になるという問題点もある (Table 2)。EDS法については、250トン/日のパイロットプラントの運転が行われた。

H-Coal法は、戦後発達した石油工業における重質油脱硫などを目的として開発されたH-Oil法を応用したものであり、高性能触媒を沸騰床型反応器中で用い、活性が低下した触媒を抜き出し再生して、再び供給するシステムを採用している (Fig. 3)。Hydrocarbon Research社により200-600トン/日のパイロットプラントの運転が行われた (Table 2)。

二段液化法としてまずCSF法が検討されたが、コーキングトラブルなどで開発が中断された。その後、第一段液化工程にSRC-Iプロセスを用い、これとLC-Fining法 (脱硫触媒を用いた流動床) を組合わせた二段液化法の開発が進められた (Fig. 4)。さらに、水素供与性溶剤を用いたSCT法による二段液化法、あるいは一次液化工程に高性能触媒を用いた二段液化法などの検討も行われている。

ドイツで開発が進められた新IG法は、旧IG法の技術に戦後得られた知見を加え改良したものであり、その主たる変更点は、減圧蒸留法の採用、溶剤油および水素製造法の改良、

上記改良にともなう水素圧力の減少などである (Fig. 5)。RuhrkohleおよびVeba Oelにより200トン/日のパイロットプラントの運転が行われた (Table 2)。他に、米国ではモリブデン系微粉末を用いるDow法などが、英国ではNCB (その後BC) による二段液化法の開発が進められた。

わが国ではサンシャイン計画の一環として、歴青炭を対象にして、直接水添法、溶剤抽出法、ソルボリシス法の開発が進められた。ついで、3法を発展させた新しいNEDOLプロセスの技術開発が行われ、現在、150トン/日のパイロットプラントの建設が進められている (Fig. 6)。NEDOLプロセスはEDS法と比較して単に水素化された溶剤を用いるのみでなく、一次液化反応工程に硫化鉄触媒を導入し、反応圧力、反応温度などの反応条件を最適化することにより、高いオイル収率を得ることを目的としている (Table 3)。

また、豪州褐炭を対象としてBCL法の開発が日豪の技術協力の一環として進められ、豪州ビクトリア州で50トン/日のパイロットプラントの運転が行われた (Fig. 7)。BCL法では、固液分離工程に溶剤脱灰法を採用し、鉄系触媒を用いた一次水添工程とアルミナに担持したモリブデン系触媒を用いた二次水素化工程からなる二段液化反応を採用することにより、褐炭から効率よく液化油を得ることを目的としている (Table 3)。

# 石炭液化プロセスの触媒設計

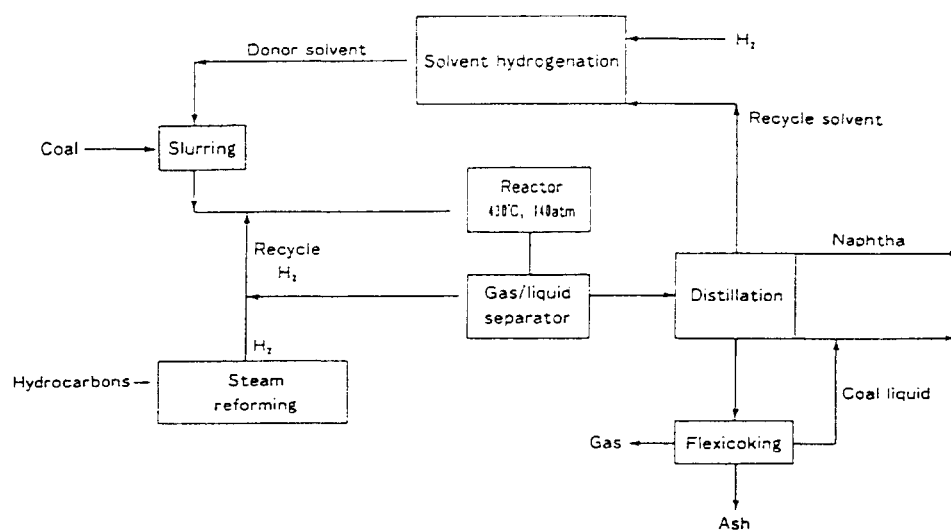


Fig. 2 Flow sheet of EDS process.

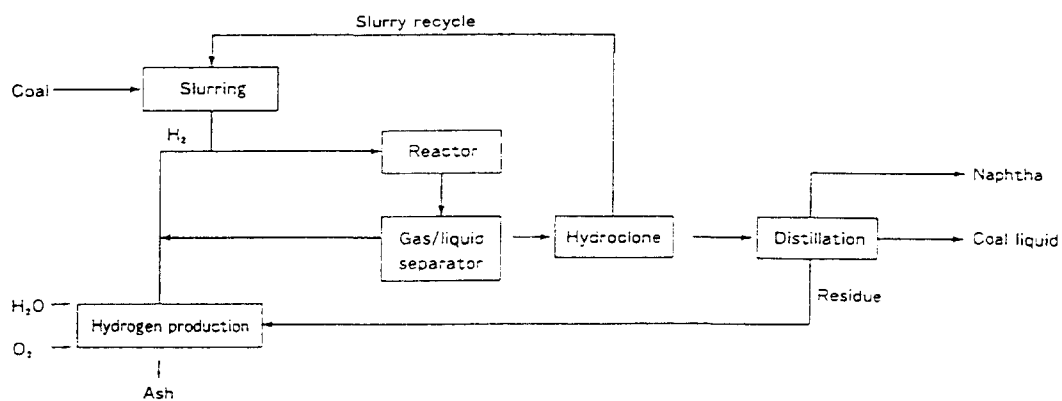


Fig. 3 Flow sheet of H-Coal process.

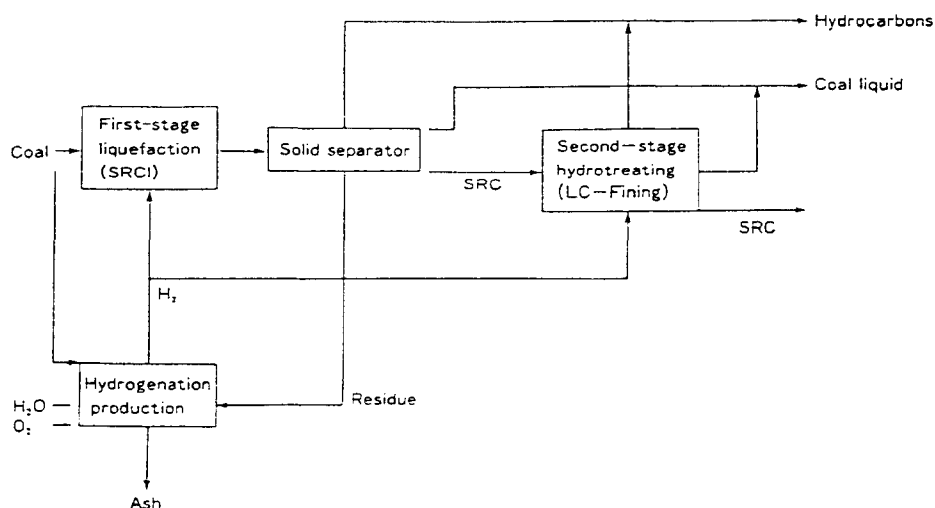


Fig. 4 Flow sheet of two stage liquefaction (SRC-I + LC-Fining) process.

Table 3 Reaction conditions of NEDOL and BCL processes.

|                          | NEDOL                       |                          | BCL                      |                            |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
|                          | First-stage<br>Liquefaction | Solvent<br>hydrogenation | Primary<br>hydrogenation | Secondary<br>hydrogenation |
| Reaction temperature, °C | 430~460                     | 320                      | 430~460                  | 360~400                    |
| Reaction pressure, atm   | 150~170                     | 100                      | 150~200                  | 150~200                    |
| Catalyst                 | Iron sulfide                | Ni-Mo                    | Iron ore + Sulfur        | Ca-Ni-Mo                   |
| Solid separator          | Distillation                |                          | Solvent deashing         |                            |

Table 4 Composition of coal-derived liquid and petroleum.

| feed            | H/C       | N       | O       | S(wt%)    | 530°C <sup>+</sup> | metal             |
|-----------------|-----------|---------|---------|-----------|--------------------|-------------------|
| Coal Liquid (A) | 1.10~1.25 | 0.4~0.6 | 1.0~3.0 | 0.02~0.08 | —                  | —                 |
| Coal Liquid (B) | 0.85~0.95 | 0.6~1.0 | 1.0~3.0 | 0.05~0.2  | ++                 | ++ Mg, Na, Ca, Fe |
| Petroleum (A)   | 1.6~1.7   | —       | 1.5~2.0 |           | ±                  | ± V, Ni           |
| Petroleum (B)   | 1.5~1.6   | —       | 2.0~3.0 |           | +                  | + V, Ni, Fe       |

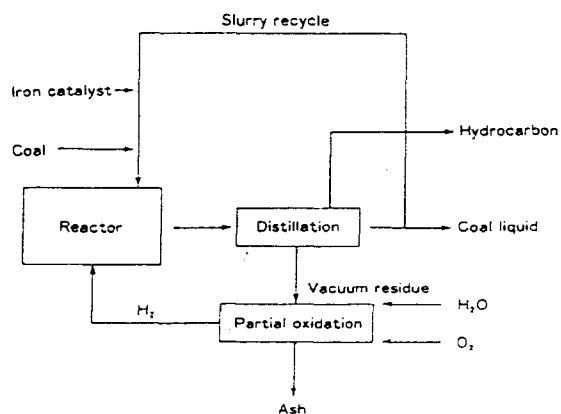


Fig. 5 Flow sheet of new IG process.

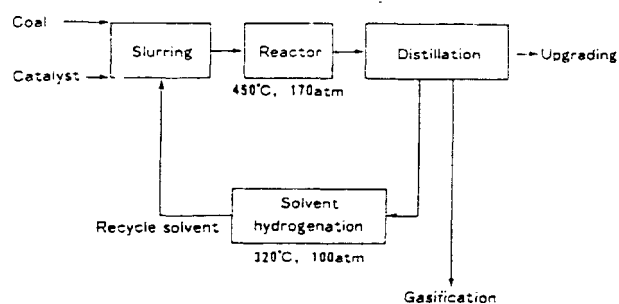


Fig. 6 Flow sheet of NEDOL process.

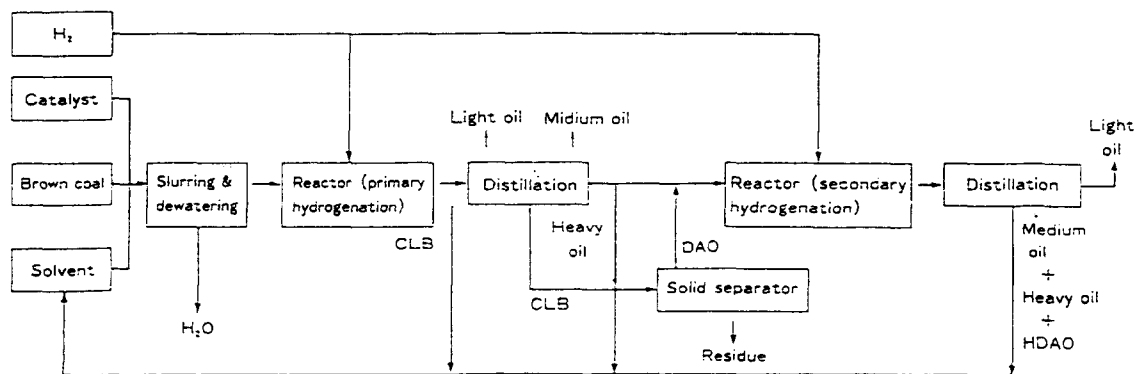


Fig. 7 Flow sheet of BCL process.

石炭液化技術の開発ステップとして、石炭液化反応機構、炭種による反応特性、触媒スクリーニングなどの研究を目的とした、主としてオートクレープを用いた基礎研究、ついで、プロセス評価および設計に必要なデータ取得（物質収支、反応速度、生成油、副生成物の検討）を目的とした小型連続装置によるプロセス化研究が必要であり、さらに、大型パイロットプラント（50～500トン/日）による反応器スケールアップデータ、実証プラントの設計データの取得、安定運転性の実証、石炭液化油の用途開発、脱灰残渣の処理技術の確立などが必要となる。また次の段階の実証プラントでは、プラント性能の実証、商業規模での構成機器の設計、制作運転技術の確立、操業ノウハウの確立などが必要であり、これらの問題点を解決して初めて最終の商業プラントが稼働することになる。

石炭直接液化法では、米国、ドイツなどで小型連続装置の運転および大型パイロットプラントの建設運転が行われ、わが国ではBCL法はパイロット運転を終了し、NEDOL法は、現在、パイロットプラントの建設段階である。このため、今後、わが国ではスケールアップにおけるスラリーポンプ、予熱器、反応器、減圧装置などのプロセス運転上の問題点を解決することが必要である。また、プロセスおよび触媒を最適化しオイル収率の向上をはかるとともに、高価な水素の有効利用あるいは消費量の低減をはかることが必要となる。さらに、固液分離、二次水素化、アップグレーディング技術を始めとして、気液固、三相系の反応や輸送に耐える機器材料の開発など、解決すべき多くの課題が残されている。

#### 4 石炭直接液化用触媒

既に述べたように石油代替エネルギー技術開発の一環として今までに多くの石炭直接液化プロセスが提案され、その技術開発が積極的に進められている。これら液化プロセスでは石炭から液体燃料を効率よく得るために触媒が用いられており、液化用触媒の研究開発が石炭液化技術開発の重要な要素技術として内外で精力的に進められた。

石炭液化技術における触媒の役割は

- ① 石炭一次液化反応の促進（一次液化触媒）
- ② 液化用溶剤の水素化、重質油の軽質化（二次水素化触媒）
- ③ 液化油の改質・精製（アップグレーディング触媒）

など多岐にわたるが、触媒の役割は炭種、液化プロセス、循環溶剤、あるいは目的とする液化製品などにより大幅に異なってくる。石炭液化プロセスで用いられる触媒は、一次液化反応に用いられる鉄系触媒、および幅広く各種の液化工程に用いられるモリブデン系触媒の二つに大別される（Table 2）。そこで、一次液化触媒として鉄系触媒、液化油の水素化処理（溶剤水素化、二次水素化、アップグレーディング）触媒としてモリブデン系触媒を例にとって以下の考察を行う。

##### 4.1 一次液化触媒

石炭の一次液化触媒として、Bergiusの先駆的な液化プロ

セスの開発以来、鉄系触媒が多くのプロセスで用いられている。鉄系触媒の利用形態としては、種々の天然硫化鉄（パイライト、ピロタイト）、合成硫化鉄、硫酸鉄、水酸化鉄、鉄鉱石、赤泥、乾炉ダストなどが懸濁床で微粒子の状態で用いられる<sup>4</sup>。これら鉄系触媒は安価なため通常、使い捨て触媒として用いられる。また、戦後の石油精製技術で研究開発が進められたアルミナ担持のモリブデン系触媒（Co-MoあるいはNi-Mo触媒）も沸騰床型反応器で一次液化触媒として用いられている<sup>5,7</sup>。さらに、モリブデン系触媒ではモリブデンの微粉末を用いる場合もある<sup>8</sup>。これらの触媒系は、鉄系触媒と比べ高い触媒活性を有するが、高価なため触媒再生などを行い再利用することが必要となる。上記、鉄系およびモリブデン系の2種類の触媒の他に、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $SnCl_4$ などの金属ハロゲン化物も溶融塩の状態で一次液化触媒として一部用いられているが<sup>9</sup>、反応機材の腐食などのプロセス上の問題点が残されている。

ここでは一次液化触媒として鉄系触媒を中心に触媒の役割、触媒に求められる機能、触媒性能向上の可能性、触媒開発のあり方等を当所で行った基礎実験結果および内外で行われた研究結果などを参考にして、若干の考察を試みることとする。

##### 4.1.1 石炭液化反応における一次液化触媒の役割

わが国で開発が進められている石炭液化プロセスでは鉄系触媒が第1段液化反応に用いられており、石炭、循環溶剤および鉄系触媒を含むスラリーは、予熱器さらには反応器に導入され高压水素下で加熱され石炭が熱分解される。石炭の熱分解工程は非平衡状態で反応が急激に進行するため、液化工程での触媒の詳細な役割はほとんど明らかにされていない<sup>10</sup>。このため、現状では反応前後の物質収支などから触媒の役割を推察するしかないが、触媒の役割として

- ① 石炭の熱分解工程での分解促進
  - ② 生成したフリーラジカルの水素化による安定化（フリーラジカルの解消）
  - ③ 循環溶剤の水素化
  - ④ オイル収率の向上
  - ⑤ 液化油成分のC-C結合の切断
  - ⑥ 液化油成分のN、Oなどの脱ヘテロ反応
  - ⑦ 液化油成分の芳香環の水素化および開裂
- などが予想される。

石炭からプレアスファルテン、アスファルテン、オイル等への熱分解は石炭中の熱的に不安定な結合が切断される反応であり、この工程における固体酸触媒の石炭の分解反応への寄与は少ないと考えられる。また、固体酸触媒の分解活性は石炭中に含まれる灰成分の触媒表面への付着、触媒上への炭素質析出などにより急激に低下する。このため、熱分解工程への固体酸触媒等の導入は得策とは考えられない（より低温で液化反応を行う新しいプロセスでは分解触媒も有効となりえる）。

つぎに、熱分解により生成したフリーラジカルは水素化とコーク化とが競争的に進行するため、これをすみやかに水素

化しコーキングを防ぐことが液化プロセスで最も重要である。フリーラジカルの水素化は主としてスラリー中の水素供与性溶剤からの水素移行により反応が進むと考えられており、短時間接触反応の場合には、触媒および水素を用いずとも液化反応はある程度進行する<sup>11)</sup>。しかしながら、わが国で開発中の液化プロセスを含め通常の液化プロセスでは、ある程度の時間、スラリーが液化反応塔に滞留するため（高いオイル収率を得るためには滞留時間を十分にとる必要がある）、ラジカルの水素化に必要な水素供与性溶剤の量が不足する。このため、触媒を添加し触媒により溶剤の水素化を行うことが必要となる。また、触媒を用いることにより反応雰囲気中の水素あるいは硫化水素を活性化でき、活性化されたH, HS, S等は石炭の熱分解で生じたラジカルに付加し安定化に寄与すると考えられる。一方、溶剤によるフリーラジカルの安定化は溶剤と石炭との接触界面に限られ、石炭粒子内部への溶剤の拡散にはおのずから限界がある。さらに、実際の液化プロセスでは溶剤の軽質化などにより、必ずしも最適な水素供与性溶剤を循環することが困難であることにも十分留意する必要がある。事実、最近の当所のPSU循環溶剤の詳細な解析研究から循環溶剤にかかわる問題点も次第に明らかになり始めている<sup>12)</sup>。また、石炭一次液化工程へ高性能触媒を用いれば液化反応過程でのオイル収率の向上も期待でき、高活性の鉄系触媒あるいは石油精製触媒を用いた場合、高いオイル収率が得られている<sup>10, 13)</sup>。

一方、液化油成分のC-C結合の切断、N, Oなどの脱ヘテロ反応、およびナフテン環の開裂反応も一次液化工程で触媒を用いることにより促進されるが、これらの水素化分解に係る触媒機能は上記フリーラジカルの安定化、あるいは溶剤の水素化には必ずしも必要としない機能である。また、スラリーが予熱器および液化反応器に滞留する間に触媒の水素化分解活性は容易に低下することが予想される。このため、液化工程に続く液化油のアップグレーディング工程で触媒の水素化分解機能を発揮させ、改質・精製を行うことが望ましいと考えられる。

以上、触媒は一次液化反応で多くの反応に寄与するが、液化プロセスの改善に向けて、一次液化反応に要求される触媒の役割は、① 溶剤の水素化、② 水素、硫化水素などの活性化により熱分解ラジカルの安定化、および③ 良質なオイル収率の向上の3つに大別できるであろう。今後、一次液化反応における石炭の分子構造、熱分解反応<sup>14)</sup>、溶剤の作用機構<sup>15)</sup>、触媒反応機構などを分子レベルで明らかにし、液化反応に要求される触媒の真の役割を解明する努力が求められている。

#### 4.1.2 一次液化触媒の形態と機能

##### (1) 鉄系触媒の化合形態

鉄系触媒は、酸化物、硫化物（酸化物）、ハロゲン化物、硫酸塩、あるいは一部還元された還元鉄状態など種々の化合形態で液化反応に用いられている。また、赤泥、鉄鉱石などの鉄含有化合物、あるいは石炭中に含まれる含有鉄化合物も触媒として一次液化反応に利用されている。液化反応条件下で

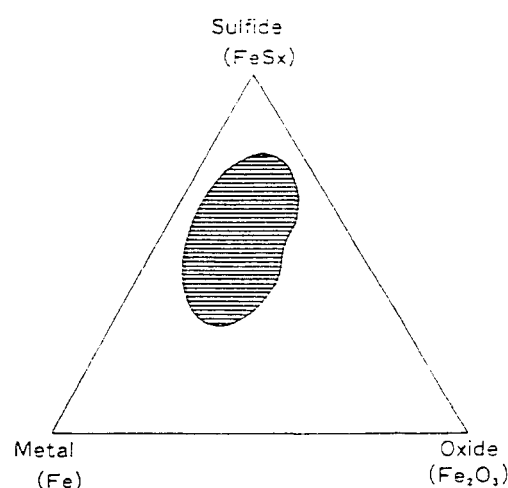


Fig. 8 Chemical composition of iron catalyst used for coal liquefaction.

●: Iron catalyst for practical use.

鉄系触媒は基本的にはFig. 8に示すように① 硫化物、② 酸化物、③ 金属の3相の中間的な状態で存在すると考えられる。このうち、金属は伝導体であり、一般的に水素化活性を有する。一方、酸化物は絶縁体であり分解活性を示すが水素化活性はほとんど示さない。硫化物は半導体であり、適度の水素化活性および分解活性を有している。このため、通常、酸化鉄を硫化して硫化触媒として液化反応に用いている。Fig. 9に基礎実験で得られた酸化鉄の硫化による基本活性の変化を示す。これらの結果は、鉄系触媒を硫化物あるいは金属の形態で石炭液化反応に用いることが有利であることを示唆している。しかしながら、金属あるいは硫化物の形態では結晶成長に伴うシンタリングが激しく、触媒の有効表面積が減少する。現実的には、鉄系触媒を一部酸素結合を有した硫化状態あるいは還元状態で用いることが有利と考えられる。また、鉄系触媒は硫酸鉄の状態でも用いられており、硫化鉄触媒でも反応条件、出発原料などにもよるが触媒表面が液化反応過程で一部硫酸塩化され硫酸塩の形態で用いられることもある。鉄系触媒が反応過程で硫酸塩で存在する場合、分解触媒としては期待できるが触媒の分解機能は液化工程への寄与が小さく、液化反応に必要な安定した高い水素化活性はあまり期待できない。

##### 2) 鉄系触媒の使用形態

石炭液化プロセスに用いる触媒の使用形態として以下に示す3形態がある。

- ① 気体触媒
- ② 液体触媒（均一系触媒）
- ③ 固体触媒（不均一系触媒）

液化プロセスではすでに反応系に石炭、溶剤および水素の3相があり、これに触媒を加えることになる。触媒の活性金属一原子あたり有効表面積という観点に立てば、最も反応に有効な触媒はいうまでもなく① 気体触媒である。例えばH<sub>2</sub>Sなどは一種の気体触媒としても液化反応に寄与しており、気

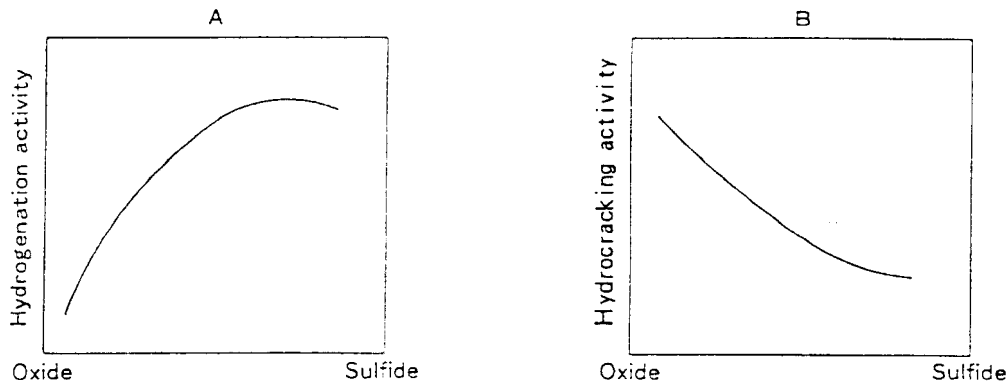


Fig. 9 Fundamental activities of iron catalyst.  
A: Hydrogenation. B: Hydrocracking.

体状の高性能液化触媒の開発は石炭液化用触媒開発の究極の目標ともいえる。一方、気体触媒にはおのずから気体という制限があり、気体触媒の液体および固体への拡散も問題となる。つぎに、有効な触媒系として均一系の②液体触媒がある。モリブデンなど高性能均一系触媒については古くから色々な検討がなされており、鉄系触媒についても均一系触媒、あるいは高分散化など均一系触媒を指向した研究が、米国などでも精力的に進められている。今後、鉄系触媒の機能向上に向けて均一系触媒の開発余地はまだ多く残されているように思われる。③固体触媒は通常の液化プロセスに多く用いられている触媒系であり、性能は3者のうち最も劣るが、経済性を考えれば現状では実用的な触媒と考えられる。今後の鉄系固体触媒の使用形態に係わる研究開発は、触媒の有効表面積の増大を目指し、①触媒の高分散化（微粒子化による有効表面積の増大）<sup>13)</sup>、②触媒細孔構造の最適制御などが指向されることになる。一方、触媒の使用形式としては懸濁床の他に、固定床、沸騰床などがあり使用形式により、触媒の期待される機能および開発指針は異なってくる<sup>16)</sup>。石炭液化プロセスの抜本的な改善には、触媒面からのみのアプローチでは限界

があり、プロセスと触媒が一体になった新しいプロセス、新しい触媒の同時開発が必要不可欠といえる。

### (3) 鉄系触媒の基本機能

鉄系触媒は通常、硫化鉄 ( $\text{FeO}_x\text{S}_y$ , ここで  $x: 0 \sim 1.5$ ,  $y: 0.5 \sim 2$ ) の形態で用いられ、触媒表面でFe原子に配位したSあるいはO原子の数によりその基本活性は異なってくる。例えば既に多く報告されているようにパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) とピロタイト ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) で触媒の基本活性が異なる。ただし、触媒の活性はあくまでも触媒表面状態によることに留意することが必要であり、パイライトとピロタイトのバルク構造の違いが両者の表面状態の違いに反映し、両者で異なった活性が得られる。

硫化鉄触媒の基本活性である水素化活性（例えばフェナントレンなどの芳香環の水素化）と水素化分解活性（例えば直鎖C-C結合の切断）について、水素圧力と反応温度が水素化および水素化分解反応に与える影響を調べた結果、Figs. 10および11の傾向が得られた。これらの結果は流通式反応装置により得られた結果であり、バッチ式のオートクレープでは異なった結果が得られることもある。Fig. 10から硫化鉄触

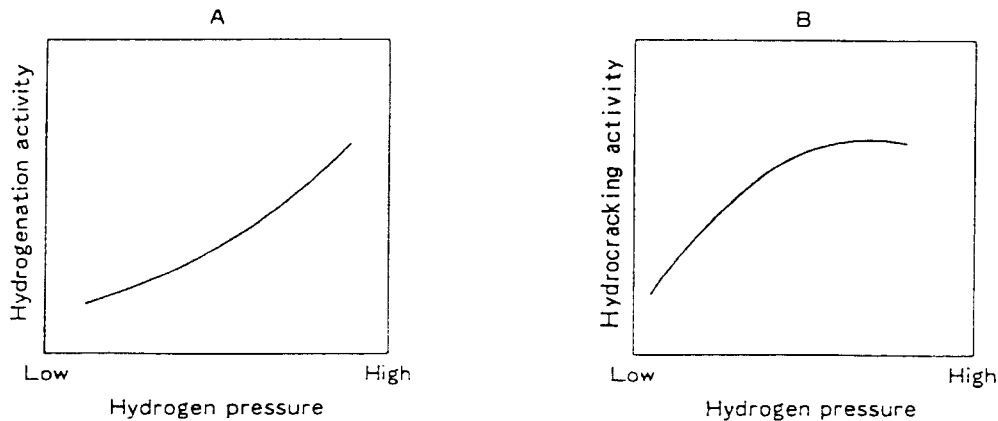


Fig. 10 Effect of hydrogen pressure on catalytic activities of iron catalyst.  
A: Hydrogenation. B: Hydrocracking.

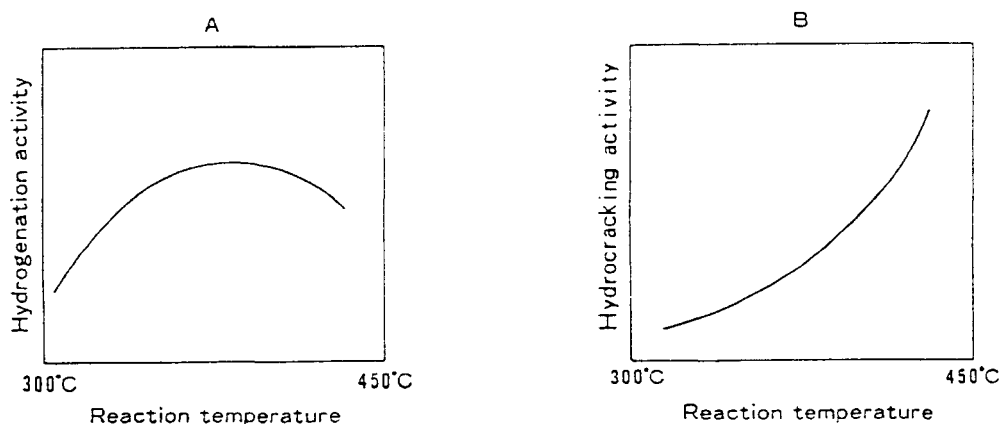


Fig. 11 Effect of reaction temperature on catalytic activities of iron catalyst.

A, Hydrogenation, B, Hydrocracking.

媒の核水素化反応は水素圧力の増加とともに促進されることがわかる。また、水素化分解反応は水素圧力の増加により飽和する傾向にあり水素の圧力効果はあまり認められない。Fig. 11 から中重質留分の触媒による核水素化反応は360-390℃で最大を示し、それ以上の反応温度では水素化、脱水素の熱力学的平衡によってむしろ核水素化反応が抑制される傾向にある。一方、水素化分解反応は400℃以上の反応温度で促進される。

上記結果と前述した“石炭液化反応では触媒の水素化分解活性はあまり役立たず、相対的に高い水素化活性が要求される”との考察を併せ考えると、触媒面からは反応水素圧は高いほど望ましく、反応温度はむしろ400℃以下が望ましいことがわかる。しかしながら一次液化反応は熱分解反応が主反応であり、現実的には450℃以上の反応温度を必要とする。

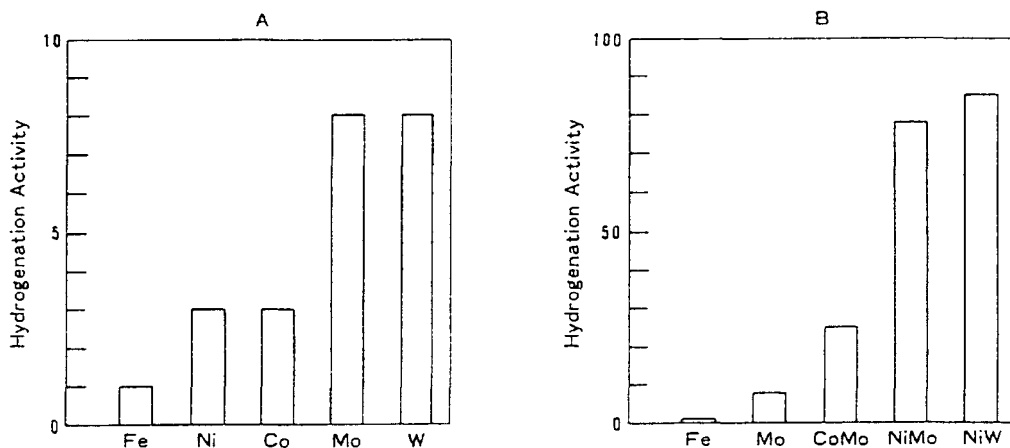
これらの結果は、鉄系触媒では硫化鉄触媒が最も高い水素化活性を示すが、硫化鉄触媒でも液化触媒として要求される機能を必ずしも満足していないことを示唆している。すなわち、高温における水素化反応の抑制は溶剤の水素化能力を低下させるのみでなく、熱分解で生じたフリーラジカルの触媒

による安定化能力を低下させ、結果としてフリーラジカルのコーク化を促進させることになる。また、水素化分解反応は、いたずらにガス生成量の増加をまねく結果にもつながる。

#### (4) モリブデン系触媒

(3)で鉄系触媒は触媒性能面からみれば液化触媒としては必ずしも好ましいものでないことを述べたが、ここでは、石炭液化反応に用いられる各種触媒の水素化活性を同一条件と比較してみることにする<sup>17)</sup>。Fig. 12はアルミナ担体 (SA: 220 m<sup>2</sup>/g, PV: 0.67ml/g) に各種活性金属を同一量 (モル比) 含浸担持することにより、各種触媒を調製し、予備硫化後、フェナントレンの水素化反応により硫化物触媒の水素化活性を比較したものである (金属間の活性比較には、触媒表面上のトータルの活性金属原子数を同一にして比較を行うことが必要)。

いずれの触媒系もすでに述べたように硫化物の水素化活性は低く、硫化することにより水素化活性は飛躍的に向上する。しかしながら、鉄 (Fe) 触媒はニッケル (Ni)、コバルト (Co)、タングステン (W) およびモリブデン (Mo) 触媒と比べ活性がいちじるしく低い。また、Ni, Coなどの助触媒を加えアルミナ担体上のトータルの活性金属原子数を同一にした2元

Fig. 12 Hydrogenation activities of sulfide catalysts.  
Sulfide catalysts were sulfided using 5 vol% of H<sub>2</sub>S gas before reaction

系触媒、例えばNi-Mo触媒と比べた場合、Fe触媒の水素化活性は極めて低いことがわかる。

以上、石炭液化反応では触媒に主として水素化能力が要求されるが、鉄系触媒の水素化活性はモリブデン系触媒と比べ低く、その能力に基本的な問題点をかかえている。一方、モリブデン系触媒は石炭の一次液化触媒として要求される触媒機能面で鉄系触媒よりはるかに優れているが、高価なため触媒の使い捨ては通常困難であり、触媒活性低下防止技術、および触媒分離技術を確立し、再生等を行いながら繰り返して用いることが液化プロセスの開発には必要不可欠となる。いずれにしても、一次液化触媒の最大の問題点は触媒の活性低下であり、モリブデン系触媒の場合はこの問題の解決無しにプロセスは成り立たない。モリブデン系触媒の活性低下は液化油の水素化处理触媒（二次水素化触媒）とも共通する課題であり、4.2節でまとめて議論することとする。

#### 4.2 二次水素化触媒

溶剤の水素化を目的とした溶剤水素化、2段液化プロセスにおける二次水素化、および液化油のアップグレーディングを総称して二次水素化と呼ぶことにする。二次水素化触媒としてアルミナに担持したモリブデン（タングステン）系触媒が固定床反応器中で用いられている。この系の触媒は硫化物の状態で用いられ、

- ① 芳香環の水素化（核水素化）、
- ② C-C結合の切断をとまう軽質化、
- ③ N, S, Oなどの脱ヘテロ反応

などの反応に対する活性が要求されるが、まず必要となる触媒機能は核水素化能といえる。多環芳香族の水素化分解反応による軽質化は、芳香環が水素化されてはじめてナフテン環の開裂・軽質化反応が可能になる。また、水素化脱窒素（HDN）反応も核水素化反応がHDN反応に先だって必要ことが知られている。このため、二次水素化では石油精製触媒と比べ、相対的に高い核水素化活性を有する触媒が必要となる。液化油の二次水素化に適した新しい機能を有する触媒の開発は一部の例を除いてほとんど行われていない。

液化油の二次水素化工程には、従来、石油精製触媒が応用されてきたが、既存の石油精製プロセスと比べより苛酷な反応条件下で用いられるため触媒活性が容易に低下する。これらの触媒系では、石炭液化油中に含まれるアスファルテンなどの重質成分、灰成分、あるいはヘテロ化合物<sup>18-20)</sup>などの影響により、触媒活性が急速に低下することが明らかにされている<sup>21-23)</sup>。したがって、石炭液化プロセスに適した長期寿命を有する実用性の高いモリブデン系触媒の開発が最大課題であるといえる。このためには、まず、既存の触媒の活性低下挙動を把握し、触媒の活性低下要因を明らかにすることが必要であり、ついで触媒の活性低下防止技術を確立し、長期寿命を有する新しい触媒の設計を行なうことが必要になる。しかしながら、石炭液化油の水素化处理触媒の活性低下挙動は、石油系重質油の場合と比べあまり明かにされていない。そこで、まず、当所で行った液化油の二次水素化触媒の研究をもとに触媒の活性低下挙動について探ってみることとする。

#### 4.2.1 触媒の活性低下要因

液化油二次水素化触媒の活性低下要因は基本的には石油精製触媒の場合とはほぼ同じと考えられる<sup>24-26)</sup>。すなわち、石油精製触媒の活性低下には次のような要因が知られている。

- ① 反応中間体、生成物の触媒上への付着（具体的には炭素質析出など）
- ② 反応原料中の金属成分の触媒上への付着
- ③ 反応原料中のヘテロ化合物（窒素化合物など）の触媒への付着
- ④ 触媒自体の変質（具体的には活性金属の相分離やシンタリング、さらには原子構造あるいは電子状態の変化）
- ⑤ 触媒の機械的劣化（摩耗および破碎）

これらのうち最もよく知られており、研究が進んでいるのは、①炭素質析出による液化油水素化处理触媒の活性低下であり<sup>27,28)</sup>、活性低下挙動も石油精製触媒の場合と基本的にはよく似ているが、触媒上に付着する炭素質が異なることに留意する必要がある。また、②反応原料中の金属成分の触媒上への付着による活性低下についても研究がなされているが<sup>29-31)</sup>、活性低下挙動の解明は必ずしも十分ではない。これは、石油精製触媒の場合、付着金属成分がV, Ni, Feなどであるに對し、石炭液化油の場合、含有金属成分がMg, Ca, Na, Ti, Feなどであり、これらの成分の付着に伴う触媒活性低下挙動も異なってくるためである<sup>32)</sup>。つぎに、③反応原料中のヘテロ化合物の付着による触媒の活性低下については、石油精製に比べ、より大きな触媒の活性低下が予想される<sup>33)</sup>。石炭液化油の中・重質留分は石油系中・重質油と比べ、桁違いに多くの窒素化合物を含んでおり、窒素化合物などの触媒上への吸着による触媒被毒が大きな問題となる。一方、④触媒自体の変質による触媒活性低下については、石油精製触媒の場合も研究例が比較的少なく、まして、触媒活性金属の局所構造変化などのミクロな触媒構造の変化に関する研究例はほとんど見あたらないのが現状である。このため、これらの挙動の解明および対策は、今後の課題として残されている。⑤触媒の機械的劣化についても、報告例はあまり見あたらないが、この問題については固定床、沸騰床を含め石油精製触媒で得られた知識がほぼ適用できると考えられる。

以上、石炭液化油の二次水素化触媒の活性低下要因として考えられる項目を列記したが、実際にはこれら要因が複雑にからみ合い触媒の活性低下を引き起こしていることに留意する必要がある。つぎに、液化油水素化处理触媒の活性低下要因を石油精製触媒の場合と比較しながら、触媒の活性低下要因を詳細に考えてみることにする。

##### (1) 炭素質の析出

触媒上への炭素質の析出量は、短時間で15～30wt%の飽和量に達する<sup>24)</sup>。また、炭素質析出量は沸騰床では触媒粒により差はみとめられないが固定床では通常反応器入口から出口に向けて増加する傾向にある（Fig. 13）<sup>24,34)</sup>。触媒粒内での炭素質の分布は沸騰床では均一であるが、固定床では粒子外表面から内部へ向けて析出が起り、反応時間と共に内部の析出量が増加する（Fig. 14）<sup>35)</sup>。これら炭素質の生成は

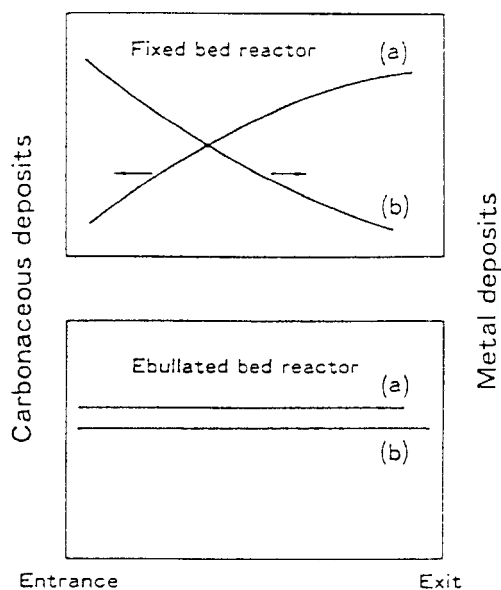


Fig. 13 Schematic representation of position-dependent foulant deposition profiles.

- (a) Carbonaceous deposits  
(b) Metal deposits

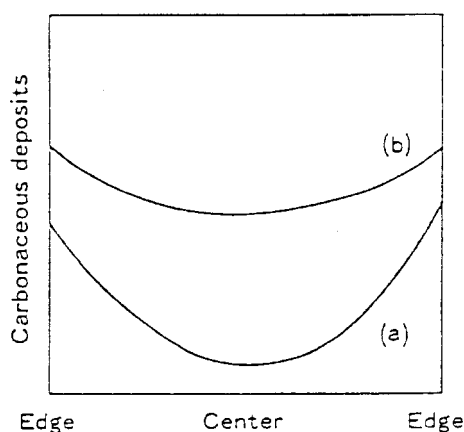


Fig. 14 Schematic representation of carbonaceous deposits in catalyst particle.

- (a) Catalyst with narrow pore size ( $<10\text{nm}$ )  
(b) Catalyst with large pore size ( $>20\text{nm}$ )

原料がアスファルテンなど高分子化合物になるほど、また、触媒の酸性質が強いほど促進される<sup>36,37)</sup>。また、炭素質の性状は無定形で通常、有機構造を有しており、反応が高温になるほどH/C比は小さくなる<sup>38)</sup>。触媒上へ析出した炭素質は、物理的に触媒活性種を被覆し活性サイトを消滅させると共に、触媒細孔径の狭窄化、閉塞を引き起こし有効表面積を低減化することにより触媒活性を低下させる<sup>25,26)</sup>。このため、炭素質析出はFig. 15に示すように反応初期に急激な触媒の活性低下を引き起こすが<sup>24)</sup>、その後の活性低下および、反応終了時の急激な触媒の活性低下は、むしろ金属の付着によると考えられている。一方、石油系原料と比べ石炭液化油は組成、

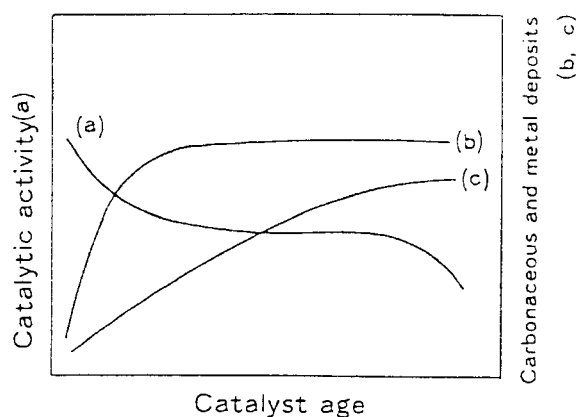


Fig. 15 Schematic representation of time-dependent catalytic activity, and carbonaceous and metal deposits on the catalyst.

- (a) Catalytic activity  
(b) Carbonaceous deposits  
(c) Metal deposits

分子量、芳香族性が異なるため触媒上へ析出する炭素質の性状も異なってくる。このため、触媒の活性低下に与える影響も異なることが考えられる。石炭液化油はその留分等によっても多少異なるが、一般的にH/C比が小さく、ヘテロ化合物を多く含んでいる<sup>40,41)</sup>。また、石油系中・重質油と比較して芳香族性に富むため炭素質の析出に伴う触媒の活性低下が石油精製の場合と比較して著しいことが容易に予想される<sup>39)</sup>。過去の液化油の二次水素化触媒の研究開発では、長期寿命を有する触媒開発の最も重要な課題は、触媒上へ析出する炭素質対策であると考えられ、それについての研究が行われてきた。

石炭液化油はそれ自体が水素供与性を有し、また、相溶性も高いので、石油系中・重質油に比べ触媒上の炭素質、および吸着したヘテロ化合物などのコーク化を抑制することも期待できる。Fig. 16は液化油の二次水素化反応において触媒上に析出した炭素質の組成を各成分ごとに原料中のそれと比較して示したものであり、むしろ触媒上に析出した炭素質の方が原料中の対応する成分（たとえば、ブレアスファルテン成分）よりH/C比が大きいことがわかる<sup>42)</sup>。さらに、Table 5に示すように石油精製プロセスの間接脱硫および直接脱硫反応に長時間使用した触媒上に析出した炭素質のH/C比が原料のそれ(H/C; 1.5~1.7)と比べかなり小さい値であることを考えれば、石炭液化油の二次水素化反応の場合、初期には石油系重質油と比べ重質な成分が触媒上に析出するが、析出した炭素質のコーク化はむしろ抑制される傾向（長時間反応後、触媒上の炭素質のH/C比と原料中の対応成分のH/C比は比較的近い）にあると考えられる。<sup>13</sup>C-NMRを用いた触媒上の炭素質の芳香族成分の割合を分析した結果からも、触媒上に析出した炭素質の芳香族成分の量は原料中の対応する成分（アスファルテン、ブレアスファルテン）のそれより少ないことがわかり、この結果も触媒上で炭素質のコーク化があまり進

Table 5 Carbonaceous deposits on hydrotreating catalysts used for upgrading coal liquid and petroleum.

| Catalyst                  | C (wt%) | H/C  | N/C   | H/C in feed |
|---------------------------|---------|------|-------|-------------|
| Cat.A Inlet <sup>*1</sup> | 14.8    | 0.89 | 0.017 | 1.10~1.25   |
| Outlet <sup>*2</sup>      | 19.3    | 0.76 | 0.012 |             |
| Cat.B Inlet <sup>*1</sup> | 10.1    | 1.07 | 0.024 | 0.85~0.95   |
| Middle                    | 10.8    | 0.90 | 0.025 |             |
| Outlet <sup>*2</sup>      | 16.5    | 0.76 | 0.018 |             |
| Cat.C Inlet <sup>*1</sup> | 11.6    | 0.89 | 0.031 | 1.6 ~ 1.7   |
| Middle                    | 18.9    | 0.63 | 0.018 |             |
| Outlet <sup>*2</sup>      | 20.6    | 0.62 | 0.017 |             |
| Cat.C Inlet <sup>*1</sup> | 17.6    | 1.00 | 0.020 | 1.5 ~ 1.6   |
| Middle                    | 19.5    | 0.90 | 0.019 |             |
| Outlet <sup>*2</sup>      | 27.4    | 0.77 | 0.014 |             |

Cat.A and Cat.B were used for upgrading coal liquid, while Cat.C and were used for upgrading petroleum.

<sup>\*1</sup> Inlet of reactor.

<sup>\*2</sup> Outlet of reactor.

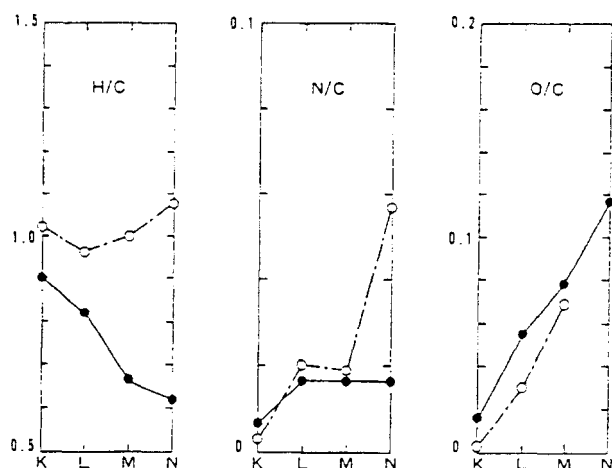


Fig. 16 Elemental analyses of extracts from the catalyst and the feed.

K: Hexane-soluble oils, L: Hexane-insoluble and toluene-soluble, M: Toluene-insoluble and THF-soluble, N: THF-insoluble

Elemental analyses of carbonaceous depositions were obtained on the successive extracts of the spent catalyst. Carbonaceous materials on the catalyst: ○, Feed: ●

行しないことを示唆している<sup>34)</sup>。

以上の結果は、液化油の二次水素化反応においては、触媒上に析出する炭素質のコーク化が起こりにくいことを示しており、触媒上の炭素質のコーク化に起因する触媒の活性低下は、石油精製触媒の場合と比べむしろ少ないと考えられる。事実、コールタールの水素化精製プロセスでも触媒の活性低下は、当初、予想されたほど大きくなく、触媒を長時間安定して使用することが可能であることが最近報告されている<sup>43)</sup>。

## (2) 金属成分の付着

前述したように原料中に含まれる金属成分は石炭液化油と石油系中・重質油で異なっているが、金属成分の付着挙動は石油精製触媒でも液化油の水素化精製触媒でもほぼ同じである<sup>32, 44)</sup>。すなわち、金属付着量はFig. 13に示すように反応器入口部から出口部へ向けて減少する。また、Fig. 17に示すように触媒粒中で金属付着量は粒子外表面が最も多く、内部にいくにしたがい減少する。液化油の水素化処理反応で触媒上に付着した金属成分の分析結果をTable 6に示す。一方、触媒の細孔径が大きくなるにつれて、付着金属量は内部でも増加し、粒子内分布は均一になる傾向が認められている<sup>24)</sup>。これらのEPMAにより測定された金属のマクロな粒子内分布の傾向は、SIMSにより測定した触媒粒子外表面層（表面層5~10 $\mu$ m、この領域で細孔の閉塞が起こりやすい）のミクロな結果でも同様であり、付着金属が粒子外表面に濃縮し、細孔入口部の閉塞を引き起こし易いことを示唆している<sup>31)</sup>。

また、金属成分の付着挙動はFig. 17に示されるように石炭液化油中に含まれるCa, Mg, Na, K, Ti, Fe, Si, Alなどの存在形態によっても異なってくる。すなわち、原料中の金属成分が有機成分として含まれている場合、触媒粒外表面のみでなく触媒粒内（細孔内）で水素化分解され触媒粒内表面にも付着することが予想される（Fig. 18）。一方、無機成分の場合、Feの付着挙動に見られるようにそのまま触媒粒外表面に付着すると考えられる<sup>39)</sup>。しかしながら、これらの金属の付着挙動は、原料中の金属成分の量にもよるが、炭素質の析出に比べてずっとゆるやかであり、Fig. 15に示す反応中期のゆるやかな活性低下、および末期の急激な活性低下に付着金属が影響を与えていると考えられる。

つぎに、付着金属種が異なることから、実際に付着金属が触媒の活性低下に及ぼす影響は、石油精製触媒と液化油精製

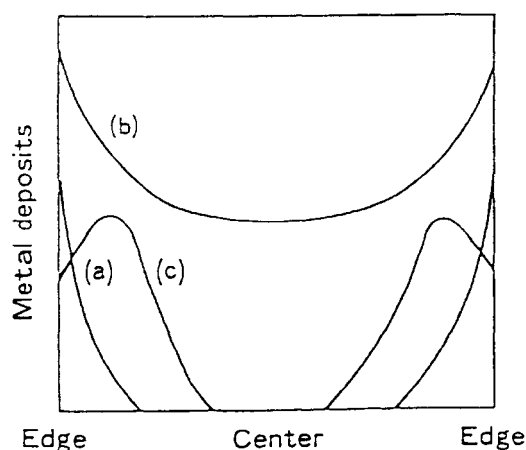


Fig. 17 Schematic representation of metal deposits in catalyst particle.

- (a) Catalyst with narrow pore size (<10nm)
- (b) Catalyst with large pore size (>20nm), or bimodal catalyst
- (c) Metal deposits derived from organometallics

Table 6 Metal deposits on hydrotreating catalyst used for upgrading coal liquid.

## A) Metal deposits measured using ICP and AAS

| Catalyst |                      | Fe  | Na  | Mg   | Ca  | V    | Ni  | Total <sup>*1</sup> |
|----------|----------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|---------------------|
| Cat.B    | Inlet <sup>*1</sup>  | 4.6 | 2.4 | 15.1 | 1.6 | —    | —   | 19.6                |
|          | Middle               | 0.9 | 1.3 | 4.1  | 0.6 | —    | —   | 6.9                 |
|          | Outlet <sup>*2</sup> | 1.0 | 1.1 | 0.8  | 0.2 | —    | —   | 3.3                 |
| Cat.B    | Inlet <sup>*1</sup>  | —   | —   | —    | —   | 18.6 | 4.3 | 24.5                |
|          | Middle               | —   | —   | —    | —   | 5.5  | 0.9 | 7.1                 |
|          | Outlet <sup>*2</sup> | —   | —   | —    | —   | 2.5  | 0.3 | 3.5                 |

## B) Metal deposits measured using XPS

| Catalyst             |                           | Al  | Mo  | S    | C   | Na | Mg  | Ca   |
|----------------------|---------------------------|-----|-----|------|-----|----|-----|------|
| Sphere               | Fresh                     | 100 | 7   | 13   | 110 | —  | —   | 19.6 |
|                      | Used. Inlet <sup>*1</sup> | 100 | 13  | 43   | 660 | 84 | 100 | 26   |
|                      | Middle                    | 100 | 7.7 | 28   | 320 | 61 | 61  | 11   |
|                      | Outlet <sup>*2</sup>      | 100 | 9.6 | 36   | 440 | 38 | 83  | 24   |
| Powder <sup>*1</sup> | Fresh                     | 100 | 6.7 | 12.2 | 37  | —  | —   | —    |
|                      | Used. Inlet <sup>*1</sup> | 100 | 6.4 | 12.3 | 150 | 26 | 33  | 4.4  |
|                      | Middle                    | 100 | 7.0 | 11.8 | 140 | 20 | 14  | 2.3  |
|                      | Outlet <sup>*2</sup>      | 100 | 7.9 | 15.0 | 190 | 13 | 9.7 | 2.2  |

Figures show the relative peak intensity of each metal based on the intensity of Al.

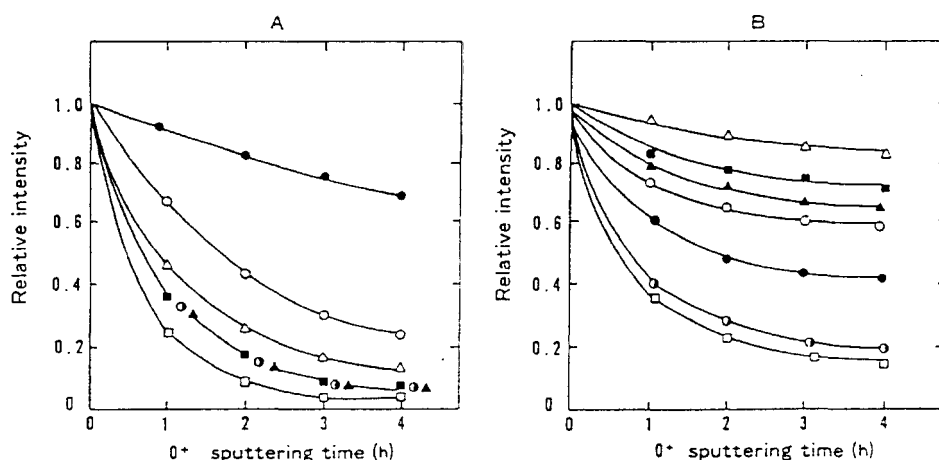


Fig. 18 Depth profiles of metals deposited on outer surface layers of catalyst particles.

A: Unimodal catalyst (pore diameter: 10nm)  
 B: Bimodal catalyst (pore diameter: 10 and 650nm)  
 Na: ●, Mg: ■, Si: ○, K: □, Ca: △, Fe: ○

触媒で異なることが予想される。石油系原料に含まれ触媒上に付着するV、Niなどの金属種はそれ自身が活性金属種でもあり、付着金属が活性金属成分として積極的に利用される例もある。しかしながら、液化油精製触媒上に析出するNa、Ca、Mg、Kなどのアルカリ、あるいはアルカリ土類金属は、むしろ触媒被毒成分としてよく知られている成分である。このため、これらの付着成分は、炭素質析出の場合と同様に単に触媒の活性サイトを物理的に被毒したり、細孔径の狭窄化ある

いは閉塞を引き起こすだけでなく、触媒活性成分と化学的に結合し触媒活性の低下を引き起こすことが考えられる<sup>23)</sup>。すなわち、これらの成分が活性金属と複塩を形成すれば、活性金属成分の化学結合状態が変化し、これにともない触媒の活性低下が容易に起こるのであろう。さらに、これら有害生成物による触媒の活性低下は、炭素質析出の場合（通常、焼成により再生可能）と比べて触媒再生がより困難であることが予想される。

## (3) ヘテロ化合物の付着

液化油は、石油系中・重質油と比べて窒素化合物、酸素化合物などのヘテロ化合物を多く含み<sup>45)</sup>、これらの化合物の触媒表面への吸着による触媒活性低下も考慮する必要がある。液化油中の窒素化合物のうち相当量が塩基性成分であり、これら塩基性成分が水素化精製過程で触媒担体上の酸性点に強く吸着し、触媒活性低下を引き起こすことが明らかになりつつある。特にゼオライト系触媒を用いた場合、塩基性成分あるいは生成した $\text{NH}_3$ が触媒上の酸性点へ吸着し、著しく水素化分解活性を低下することから、ゼオライト系触媒を用いる場合は、含窒素化合物の吸着による活性低下に十分留意する必要がある。Fig. 19は液化油の改質精製反応におけるNi-Mo/ $\gamma$ -ゼオライト触媒の水素化分解活性を比較したもので、原料中の窒素成分の増加とともに触媒の水素化分解活性が急激に低下することがわかる。

また、液化油中にはフェノール類など多くの含酸素化合物が含まれており、含酸素化合物および水素化处理反応により生成した水が触媒の活性低下に影響を与えることも考えられる。さらに、これらのヘテロ化合物の触媒上への吸着はコークの前駆体となることも知られている<sup>25)</sup>。

## (4) 触媒自体の変質

液化油精製触媒自体の変質による触媒の活性低下としては活性金属のPhase Segregation (相分離) と活性金属および担体のSintering (焼結) が考えられる。前者は、反応過程で活性成分が触媒粒子内で移動し分散状態に変化が起り、触媒の活性が低下する現象である。最近の個体表面分析技術の進歩により、触媒活性金属の相分離挙動が次第に明かにされつつある。また、後者は、液化油の水素化处理反応が高温・高圧下で行われるため、活性金属であるMo原子が反応中に凝

集し、触媒の活性が低下する現象である。事実、EXAFSなど最近の新しい解析技術により反応後、液化油水素化处理触媒の活性金属原子が凝集していることが確かめられている<sup>51)</sup>。

また、液化油の場合、含有硫黄化合物が少なく活性金属の硫化状態 (具体的には活性金属に配位しているS原子の数) が変化することが考えられ、EXAFS等による測定結果からも、石油系重質油の水素化处理触媒では、Mo原子近傍の配位したS原子が反応過程で増加するに対し、液化油水素化处理触媒では、逆に減少する傾向にあることが明かにされている。

以上、触媒の基本機能が触媒表面の活性サイトの構造に起因することを考えれば、上記、活性金属の相分離、凝集あるいは原子構造の反応過程での変化は、当然の帰結として液化油二次水素化触媒の活性、選択性などの基本機能が変化することを示唆しており<sup>46)</sup>、触媒再生をより困難なものにすると考えられる。しかしながら、活性金属の構造変化が液化油二次水素化触媒の活性低下挙動に与える影響はいまだあまり明かにされておらず、今後の課題として残されている。また、これらの課題が明かになれば、長期寿命を有する液化油二次水素化触媒の設計に関する指針が得られ、新しい高性能触媒の開発へと展開することが期待できる。

## 4.2.2 二次水素化触媒の構造と機能

Fig. 20に通常の石油精製触媒と液化油の二次水素化触媒で要求される機能の違いを示す。液化油二次水素化触媒では石油精製触媒と比べ高い核水素化活性を有し水素化分解活性の低い触媒が必要となる。すなわち、芳香族成分とNなどのヘテロ化合物を多量に含有する液化油の水素化处理反応では、芳香環の核水素化反応無しには水素化分解反応が進行せず、いたずらに高い水素化分解活性は炭素質の析出にともなう触媒の急激な活性低下を引き起こす。このため、液化油の二次

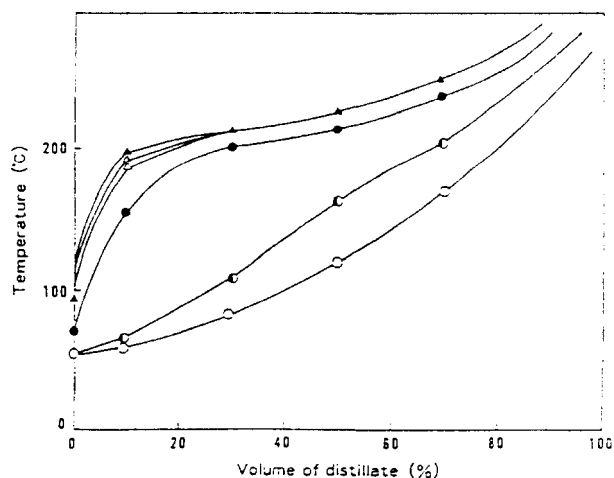


Fig. 19 Distillation curves showing effect of nitrogen content on hydrocracking reaction of coal-derived distillates. Three kinds of feeds were hydrotreated over Ni-Mo/zeolite catalyst. These feeds (A, B and C) contain 1100, 340 and 20ppm of nitrogen, respectively.

Feed A:  $\Delta$ , Feed B:  $\Delta$ , C:  $\Delta$ , Product A:  $\bullet$ , Product B:  $\circ$ , Product C:  $\circ$

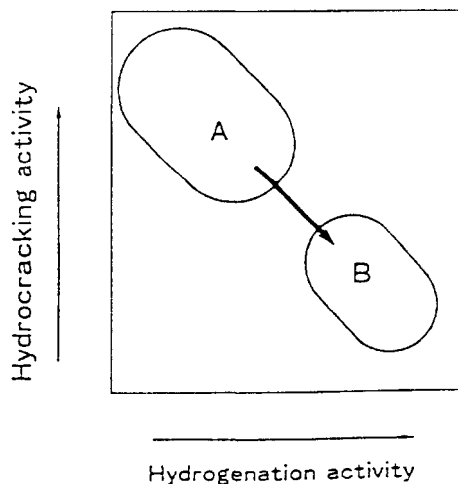


Fig. 20 Catalytic function of hydrotreating catalyst.

A: Catalyst for petroleum refining  
B: Catalyst for coal liquid upgrading

水素化触媒の開発には、触媒の水素化分解活性を極力抑制し、核水素化活性の向上をはかることが必要となる。モリブデン系触媒ではFig. 12に示したようにNi-Mo触媒とCo-Mo触媒が高い核水素化活性を示し、両者を比較するとNi-Mo触媒がより優れた核水素化活性を有している<sup>47)</sup>。また、タングステン系触媒であるNi-W触媒はNi-Mo触媒よりも優れた核水素化活性を示すが、反応原料中に硫黄化合物が含まれると活性が急激に低下する。このため、反応系に硫黄化合物が多く含まれる二次水素化あるいは溶剤水素化反応ではNi-Mo触媒を用いることが有利と考えられ、出発原料中の硫黄化合物が少ない液化油アップグレーディング反応ではNi-W触媒を用いることが有利と考えられる。

当所では、上記、活性金属種あるいは活性金属の組み合わせが触媒の水素化活性に与える影響の研究とともに、高い水素化活性を有する触媒の設計・開発に向けて、担体種および担体性状が触媒の基本活性に与える影響、および触媒の水素化活性サイトの構造などの基礎研究を行っている。

担体効果の研究では、担体種が違えば担体と活性金属種の相互作用が異なり、活性金属種の局所構造が異なるため同じ活性金属種でも触媒の基本活性に違いが生じることが明らかになった<sup>48,49)</sup>。触媒の基本活性に与える担体の影響は、水素化活性はアルミナ>チタニア>マグネシア>シリカの順であり、水素化分解活性は、チタニア>シリカ>アルミナ>マグネシアの順であった。アルミナ担体が高い水素化活性を示した原因として、大きな表面積と適度な酸性質を有していることがあげられる。一方、チタニア、ジルコニアなどの担体は実用面から要求されるレベルで担体物性（表面積、細孔容積）を制御することは難しいが、今後、これらの担体で担体の物理性状を制御できるようになれば二次水素化触媒の有力な担体になると考えられる。事実、これら担体をアルミナなどの担体と複合化することにより、複合酸化物担体上で高い水素化活性が得られることが示唆された<sup>46)</sup>。また、同じアルミナ担体でも担体の化学性状（酸性質）が異なれば、担体上の活性金属の分散状態が異なり、触媒の基本活性が異なることも明らかになった<sup>50)</sup>。

一方、触媒の活性サイトに係る基礎研究では、水素化活性サイトと水素化分解活性サイトの発現挙動が担体種、金属種により異なることが明らかになり、高い水素化活性を有する触媒の設計に向けて有用な知見が得られた<sup>51,52)</sup>。これらの基礎的知見にもとづいて液化油のアップグレーディング触媒を設計し、アップグレーディング反応に用いた結果、従来の触媒と比べ高い活性と長期寿命が得られた<sup>53,54)</sup>。

## 5 液化用触媒の課題

### 5.1 一次液化触媒

#### 5.1.1 鉄系触媒開発の可能性

わが国では進められている石炭液化プロセスには一次液化反応に鉄系触媒が用いられている。液化効率を上げるためには、より活性の高い鉄系触媒の開発が有効と考えられるが、安価な鉄系触媒の性能にはおのずから限界も予想される。ドイツ

では高い反応水素圧（300 kg/m<sup>2</sup>）を用いることにより、触媒性能面で鉄系触媒の高い水素化活性を引き出すことに成功している（Fig. 10-A参照）。一方、米国では水素化活性の高いモリブデン系触媒を導入し（Fig. 12-B参照）、液化プロセスのオイル収率を向上させることにより、新しい液化プロセスの研究開発を進めている。

新しい鉄系触媒の開発は、オイル収率の向上はもとより、わが国の液化技術の独自性を確立する意味からも重要と考えられるが、開発にあたり次のような検討が必要である。

- ① 石炭および循環溶剤の性状を考慮し、最低限どれだけの機能を鉄系触媒に要求するか
- ② 運転性（固液分離、触媒の反応管への付着等）、経済性に関して現在試験中の鉄系触媒にどのような問題点があるか
- ③ 新しい鉄系触媒の開発により、どの程度のオイル収率の向上が期待でき、コストの増加がトータルとしての経済性を圧迫しないか

すなわち、逆に言えば鉄系触媒の性能改良はいくらでも可能であるといっても過言ではない。問題は、鉄系触媒の性能を改良し液化プロセスのトータルとして熱効率を向上させることが可能であるかどうかにかかっている。

#### 5.1.2 高性能鉄系触媒の開発

高性能鉄系触媒の開発に向けて多くのアプローチが考えられる。例えば

- ① 液化反応における鉄系触媒の有効表面積を向上させる方法、
- ② 鉄系触媒の化合形態（硫化、酸化、還元状態）の制御、
- ③ 第2、第3成分の添加による新しい活性サイトの合成などが考えられる。

##### ① 触媒有効表面積の向上

触媒の有効な活性サイトの数を増やす最も単純な、かつ確実な方法は、触媒の細孔構造制御である。著者らの細孔構造を制御した触媒を用いた液化実験結果では、液化収率の向上には比較的大きなメソポアー（直径12nm以上）が有効であり、メソポアーとミクロポアーを併せ有する触媒系で高い液化収率が得られた<sup>55)</sup>。また、8-10nmのミクロポアーはオイル収率の向上に寄与することも明らかになった。さらに、実用的には予熱器から反応器に導入される工程での鉄系触媒上の鉄のシンタリングにともなう有効表面積の低下についても十分留意する必要がある。高分散状態を維持する方法としては分散剤の添加あるいは担体等の役割を果たす第2成分の添加が有効である。

##### ② 化合形態の制御

現在、鉄系触媒は粒子状で用いられ、化合形態としてもFig. 8で示したような種々の化合形態の混合物として用いられている。このため活性に寄与している鉄原子は全体のごく一部と考えられる。そこで最も高い水素化活性が発揮できる活性サイトのみを上手に合成し、均一な化学結合状態で用いることができれば活性は飛躍的に向上する。もちろん、液化反応条件下では触媒の化合形態は反応雰囲気の影響を受ける

が、鉄系触媒は短時間の使い捨て触媒であり反応雰囲気による制約は比較的小さい。

さらに、触媒の水素化反応には水素の活性化サイトと反応分子の吸着サイトの2つが必要であり、反応に適した個別の吸着エネルギーをもつ活性サイトを均一に分布することが最も望ましい。このため、これらの点をも考慮に入れ触媒表面上のFeの化学結合状態を制御することが必要となるであろう。

### ③ 新しい活性サイトの合成

新しい活性サイトの合成として、Feより高活性を示すNi, Moなどの活性金属種を添加する手法、アルミナ、チタニアなどの酸化物を添加しFeとの相互作用を制御することにより有効な活性サイトを発現させる2通りの手法が考えられる。

既に述べたようにFeより高活性を示す金属種はかなり多く存在する (Fig.12参照)。このため、鉄系触媒にNi, CoさらにはMo, Ru等の金属種を添加し活性を向上させることは比較的容易であり報告例も多い。この手法の可否は活性金属の添加によるコスト増、個液分離、再生・回収など全体としてメリットが得られるかどうかにかかっている。今後、微量の活性金属添加による触媒活性の飛躍的向上などの課題が残されている。

一方、酸化物、炭素材料などに鉄を担持し、新たな活性サイトを合成しようとする試みも積極的に検討されるべきである。酸化物の金属種が異なれば活性金属の鉄との相互作用が異なるためFeの局所構造が異なってくる。このため、導入する酸化物の種類により鉄系触媒の活性も変化することになる。例えば、著者らの基礎研究では、Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒よりFe/TiO<sub>2</sub>触媒が高い水素化活性を示し、酸化物を一種の担体として添加する場合、アルミナよりチタニアが優れている。

## 5・2 二次水素化触媒

### 5・2・1 触媒活性低下防止対策

#### (1) 反応原料の前処理

二次水素化触媒における炭素質析出および金属付着などによる活性低下を防止するためには、第一に反応原料の前処理を行なうことである。反応原料の前処理技術としては、脱アスファルテン等の分離抽出技術と触媒を用いた脱メタル技術がある。石炭液化プロセスとして用いられているITSL (Integrated Two Stage Liquefaction), CCLP (Chevron Research Coal Liquefaction Process) などの二段階液化プロセスの一次液化工程は、一段液化プロセスであるH-Coalプロセスなどと比較して触媒の活性低下を防ぐ一種の前処理技術ともいえる<sup>56, 57)</sup>。また、石炭液化技術において、現在、固液分離技術の開発が進められており、これらの技術が確立すれば液化油二次水素化触媒の活性低下も軽減されることになる。一方、液化油の脱メタル触媒の研究はほとんど行なわれておらず、今後の重要な課題であるが、液化油中の含有金属成分が石油中のV, Niと異なり、アルカリあるいはアルカリ土類成分が多いことを十分留意して脱メタル触媒の研究を進めることが必要になるであろう。また、反応原料の前処理技術として、酸や塩基を用いて反応原料からヘテロ化合物などの塩基性ある

いは酸性化合物を抽出除去する技術も研究されており、触媒、特にゼオライト系触媒の寿命が著しく向上することが明らかにされている<sup>58)</sup>。

#### (2) 反応条件の制御

液化油二次水素化触媒の活性低下の防止のため、水素圧力、反応温度、SV値などの反応条件の制御が考えられる<sup>59, 60)</sup>。水素圧力の増加は炭素質の析出および析出した炭素質のコーキングを減少させるためには有効であるが、金属付着による触媒の活性低下には有効とはなりえない。また、SV値を下げると通常、触媒の寿命は長くなるが、触媒あたりの原料処理量が減少する<sup>61)</sup>。つぎに、反応温度が触媒の寿命に与える影響については、石油精製触媒と同じく析出した炭素質のH/C, N/C等の組成が変化することが考えられる。すなわち、反応温度が上昇すれば、より重質の炭素質が触媒上に析出することが予想され、また、金属付着についても触媒粒子外表面層により濃縮する傾向にあると予想される。このため触媒の寿命は短くなるであろう。

一方、反応工程を一段から二段にし、それぞれの反応条件を変えることにより、触媒に要求される役割を分担させ触媒の活性低下を防ぐことも可能である。たとえば、液化油のアップグレーディング工程を芳香環の水素化あるいは脱ヘテロ反応工程とC-C結合の切断あるいはナフテン環の開裂を含んだ水素化分解反応工程の二段階反応に分離し、別個に行う方法がある。これは第一段目でアルミナに担持したモリブデン系触媒を用い、核水素化反応と脱ヘテロ反応を行い、第二段目でゼオライト系触媒を用い軽質化反応を行なう例である。この手法は2段反応方法の導入により、触媒上のヘテロ化合物、および析出炭素質の低減化をはかり、触媒の水素化分解活性の低下を防止することを目的としている<sup>54)</sup>。

#### (3) 触媒性状の制御

液化油二次水素化触媒の活性低下防止に対して最も好ましい技術は、触媒の物理的および化学的性状を制御することにより長期寿命触媒の開発を行なうことである。

触媒自体の物理的および化学的性状の制御手法として、まず、比表面積、細孔容積、細孔径等の触媒細孔構造の制御が考えられる<sup>33, 61, 62)</sup>。アスファルテンなどを含む重質な反応原料に対して触媒の細孔径が小さい場合、反応過程での表面積、細孔容積の減少が大きいことが知られている。また、反応後で細孔径分布はFig. 21に示したように小細孔径側にシフトするが、これらの挙動は用いた触媒の細孔径、原料組成および反応条件などによって異なってくる。このため、反応原料、目的生成物、反応条件などを考慮して調製する触媒の細孔構造を決定することが必要であり、アスファルテンあるいは含有金属成分の多い原料に対しては、少なくとも10nm以上の比較的大きな細孔径が必要と考えられている。しかしながら、必要以上の大きな細孔径はむしろ触媒の活性低下を早める原因にもなり、細孔構造の制御には十分注意する必要がある<sup>63)</sup>。

つぎに、触媒の表面酸性質を制御することも、触媒活性低下防止対策として極めて重要である。前述したように液化油

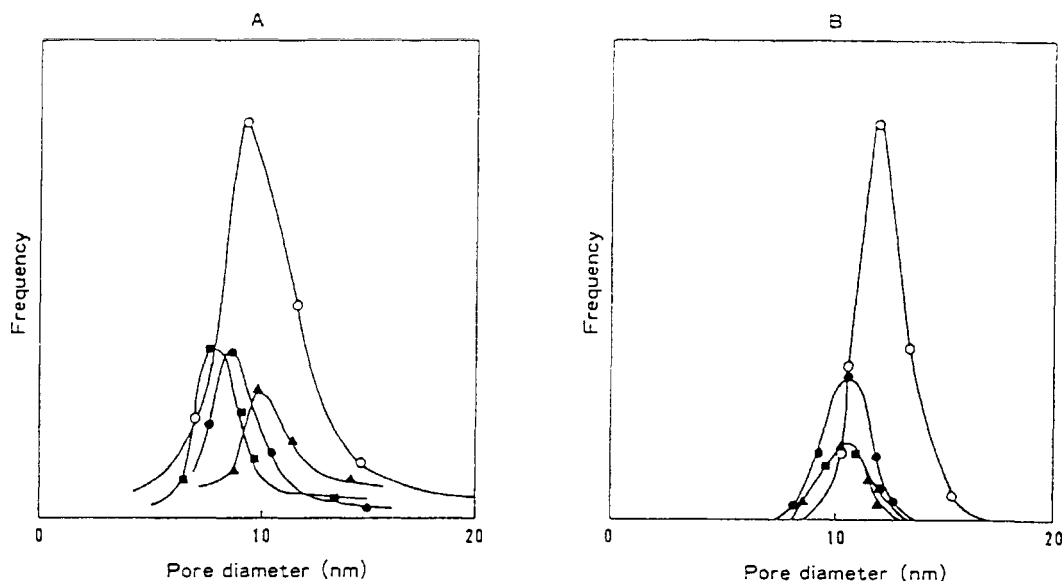


Fig. 21 Changes in pore size distribution of catalysts used for hydrotreating coal-derived liquid and petroleum residue.

A: Hydrotreating of coal-derived liquid with asphaltene  
B: Hydrotreating petroleum residue. Fresh catalyst: ○.  
Used catalysts: Inlet ■, middle ●, outlet △

中の塩基性物質は反応中に触媒の酸性点に強吸着し、活性サイトを被覆するとともに、炭素質析出の前駆体を形成する。そこで、不必要な酸性点を除去（ルイス酸の除去が望ましいと考えられる）することが必要であるが、触媒の酸性点は触媒の活性とも関連があるため十分な配慮が必要である。液化油二次水素化触媒としては、Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒をCaで修飾し触媒の酸性質を制御することにより、炭素質析出に起因する触媒の活性低下を防止する研究などが行なわれている<sup>84</sup>。

その他に、触媒の活性低下を防止するために、添加物を加え耐金属性、耐コーク性を改良することが必要であり、最終的には活性金属の担持状態を制御し、触媒の有する水素化能および水素化分解能などの基本機能の制御を行い、長期寿命触媒を開発することが必要になるであろう。また、前述したように液化油二次水素化反応の工程を目的別に分離するシステムが導入出来れば、触媒が多機能を有する必要はなく、触媒活性低下要因も限定できるため、触媒の活性低下防止対策も比較的容易になると考えられる。

#### (4) 触媒再生

二次水素化触媒の活性低下の防止には、再生技術も重要である。炭素質析出に対しては、石油精製触媒に適用されている焼成による再生技術〔残留オイルのストリッピング（～300℃）、硫化物などの硫黄成分の燃焼除去（350℃～400℃）<sup>65</sup>、炭素質成分の燃焼除去（450℃～500℃）の3工程からなる再生技術〕が基本的に応用可能と考えられる<sup>66</sup>。しかしながら、前述したように、触媒上の炭素質の性状（芳香族性、ヘテロ化合物）が石油精製触媒の場合と異なるため、液化油の二次水素化触媒に適した再生技術を確立することが必要になる。一方、金属付着により活性の低下した触媒の再生には酸

処理などによる付着成分の除去が必要であるが<sup>67</sup>、石油精製触媒系とは付着金属種が異なるため、これらの再生技術は今後の課題である。

#### 5.2.2 水素化活性の向上

液化油水素化触媒の水素化活性の向上をはかることが可能になれば、良質な燃料を効率よく製造することが可能になる。また、水素化活性のより優れた触媒を用いることができれば、それだけ触媒を長期間使用することが可能になり、炭素質析出などによる触媒の活性低下もより少ないことが期待できる。

触媒の水素化活性の向上には、触媒担体、活性金属種、触媒調製法、触媒硫化法、第三成分の添加、貴金属触媒の導入など多くの検討課題がある。

Ni-Mo、Ni-W触媒の水素化活性の向上には、触媒調製時に、触媒の基本活性である水素化活性と水素化分解活性のうち、水素化分解活性サイトの発現を極力抑制し、水素化活性サイトの発現を可能な限り促進させることが要求される。著者らの研究では<sup>+</sup>、モリブデン系触媒で担体と相互作用を有するMoS<sub>2</sub>層のedge部に水素化活性サイトが発現し、担体と相互作用の無いMoS<sub>2</sub>層（多層）のedge部で水素化分解サイトが発現するとの結果が得られている。このため、高い水素化活性を有する触媒を調製するためには、触媒担体の物理性状（表面積、細孔容積、細孔構造）と化学性状（酸強度、酸量など）を最適化することがまず必要となる。ついで、活性金属の組み合わせと担持量を制御し、最も高い水素化活性を有する触媒を調製することになる。また、触媒調製<sup>68</sup>および触媒硫化過程<sup>69</sup>で活性金属種（Ni, Mo）の相分離を抑えることが重要であり、硫化後、2種の活性金属が互いに近傍にある

こと（理想的にはNi-S-Moなどの結合が存在すること）が必要となる。

また、Ni-MoあるいはCo-Mo触媒に第三成分としてRuなどの貴金属を添加することにより、触媒の水素化活性を向上させることも可能となる。さらに、アルミナ担体に貴金属のみを担持しても高い水素化活性が得られるが、反応原料中に硫黄成分が含まれると多くの貴金属担持触媒では急激な活性低下が起こる。これは硫黄により貴金属触媒が容易に被毒されるためであり、通常の酸化物担体を用いる限り避けられない。硫黄による貴金属の被毒を抑制する方法として、貴金属でイオン交換したゼオライト触媒の調製があり、ある程度の効果は期待できる。しかし、ゼオライト触媒は前述したように触媒の活性低下が大きく、アップグレーディング反応の第二段反応以外での使用は困難と考えられる。

## 6 結 言

以上、石炭直接液化プロセスで用いられる鉄系およびモリブデン系の2種類の触媒を例にとり、石炭液化プロセスにおける触媒の役割、触媒に要求される機能、触媒の利用形態、触媒の活性低下挙動と活性低下防止技術、高性能触媒の設計概念、触媒開発指針などについて当所で行った基礎研究をもとに検討を行った。石炭液化触媒の研究開発は既に述べたように内外の多くの研究機関で行われており数多くの研究発表がなされている<sup>70-80)</sup>。

石炭液化プロセスにおいてオイル収率の向上を考えれば、触媒としてはできるだけ高性能な触媒を用いることが望ましく、高性能触媒の開発が指向されることは言うまでもない。一方、現状では、既存のモリブデン系高性能触媒を一次液化反応で安定して長期間用いることができず、安価な鉄系の使い捨て触媒が多くの液化プロセスで採用されている。

このため、より長期的には液化プロセスにおけるオイル収率の抜本的な改善に向けて、高性能触媒の活性低下防止技術の確立をはかることが必要と考えられる。石油精製系の高性能触媒の活性低下防止技術の確立には、前述したようないくつかのアプローチがあり、ある程度の触媒寿命の改良は可能と思われる。しかしながら、触媒面からのみのアプローチにはおのずから限界があり、米国のH-CoalあるいはEDSプロセスに代わる新しいプロセスを開発することが高性能触媒の導入に必要不可欠と考えられる。また、従来のアルミナに担持したモリブデン系の石油精製触媒に代わる新しい触媒の開発が必要であり、新しい活性金属種、アルミナあるいは既存の酸化物担体に代わる新しい担体、硫化物以外の新しい化合物形態の開発が必要になる。

一方、短期的には、鉄系触媒など既存の触媒系においても、触媒使用形態、触媒利用方法など改良すべき多くの課題が残されている。すなわち、鉄系触媒でも触媒の性能向上に向けて経済性を考慮しながら、触媒の物理性状（粒子形状、表面積、細孔径分布、細孔容積など）、および化学性状（化合物形態、硫化状態、酸塩基性状など）の最適化をはかることが必要となる。また、鉄系などの使い捨て触媒でも、商業化を考

えれば、その使用量は膨大になり、触媒使用量の低減化（触媒性能の向上による触媒使用量の低減と触媒の再利用による廃触媒量の低減）を極力進めることが必要となる。

さらに、石炭液化触媒の研究開発は内外で精力的に進められたものの、石油精製系触媒の研究開発と比べれば、研究開発例は少なく得られた情報も限られたものであることに留意する必要がある。このため、液化用触媒の問題点を解決するためには、今後さらに多くの研究の積み重ねが必要であることは言うまでもない。

一方、現在得られている液化用触媒の知見は十分でなく、今後とも短期間に必要とする全ての知見を集積することが難しいことを併せ考えれば、既存の石油精製技術（例えば重質油分解技術、水素化脱硫技術など）で得られた知見、さらには他の合成燃料の研究開発（オイルサンド、シェールオイルなど）で得られた成果などを可能な限り取り入れることにより、液化用触媒の開発をはかることが必要といえる。

石炭液化技術は石油精製技術と異なる部分を含んではいるが、石炭と石油は重質炭化水素として共通面も多い。そこで製品化に向けていかに水素と炭素のバランスを変え市場へ提供するかといった概念で、重質炭化水素全体の開発動向を十分考えながら石炭液化触媒の開発を進めることが望ましい。CANMETプロセスなどのコプロセッシング技術で用いられる触媒は石炭液化技術へ直接応用することも可能であり、重質油の分解技術に用いられるマイクロキャットなども有力な一次液化触媒の候補となりえる。さらに、石油精製分野でも原油の重質化、および環境保全面から重質炭化水素を効率よく良質（芳香族成分の少ない）な軽質燃料へ転換する技術の確立が求められており、核水素化活性の高い触媒の開発が指向され始めている。

## 引 用 文 献

- 1) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, “石炭と重質油その化学と応用”, 講談社サイエンティフィック (1979).
- 2) 神谷佳男, 触媒, 22, 3, 159 (1980)
- 3) 西嶋昭生, 化学工学, 45, 9, 549 (1981)
- 4) 森川 清, 本田英昌監修, “石炭資源開発・液化技術” 347, サイエンスフォーラム (1981)
- 5) F. Bergius, J. Billiviller, *Germany Patent 301, 231* (1919)
- 6) R. J. Bertolacini, L. C. Gutberlet, D. C. Kim, K. K. Robinson, *EPRI AF-574 Project 408-1*, Nov. (1977)
- 7) W. Kava, S. Friedman, W. R. K. Wu, L. V. Frank, P. M. Yavorsky, *Preprints ACS. Fuel*, 19 (1), 192 (1974)
- 8) N. G. Moll, G. J. Quaderer, *Chem. Eng. Prog.*, Nov., 46 (1979)
- 9) R. E. Wood, W. H. Wiser, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 15, 144 (1976)
- 10) 三木康朗, 杉本義一, 燃料協会誌, 62, 408 (1983)
- 11) 大嶋 哲, 湯村守雄, 島田和夫, 鈴木守夫, 武松 敏, 栗木安則, 吉留 浩, 燃料協会誌, 63, 371 (1984)
- 12) 三木康朗, 杉本義一, 山田谷正子, 第28回石炭科学会議要旨集, 105 (1991)

- 13) 栗本安則, 湯村守雄, 大嶋 哲, 河光隆村, 伊ヶ崎文和, 日本エネルギー学会誌, 72, 892 (1993)
- 14) I. Mochida, K. Sakanishi, *Advances in Catalysis*, 40, 39 (1994)
- 15) 三木康朗, 杉本義一, 燃料協会誌, 62, 755 (1983)
- 16) 大嶋 哲, 栗本安則, 湯村守雄, 大森隆夫, 伊ヶ崎文和, 河村光隆, 燃料協会誌, 71, 99 (1992)
- 17) 佐藤利夫, 葭村雄二, 島田広道, 松林信行, 西嶋昭生, 燃料協会誌, 69, 200 (1990)
- 18) 早水紀久子, 山本正秀, 日本産業技術振興協会, (1983)
- 19) 三木康朗, 杉本義一, 燃料協会誌, 63, 71 (1984)
- 20) 丹羽吉夫, 杉本義一, 石川啓一郎, 化技研報告, 81, 649 (1986)
- 21) B. Delmon, *Proc. 3rd Int. Conf. Chemistry And Uses of Molybdenum*, Ann Arbor, Michigan, 73 (1979)
- 22) P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21, 135 (1980)
- 23) E. Furimsky, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 22, 371 (1980)
- 24) D. S. Thakur, M. G. Thomas, *Appl. Catal.*, 15, 197 (1985)
- 25) 西嶋昭生, 化学工業資料, 第19巻, 第1号, 化学技術研究所, 2 (1984)
- 26) “触媒設計”, 化学工学の進歩15, 化学工学協会編 横書店, (1981)
- 27) D. S. Thakur, F. E. Massoth, M. G. Thomas, *Proc. 4th Int. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum*, 187 (1982)
- 28) T. L. Cable, F. E. Massoth, *Fuel Processing Technology*, 10, 105 (1985)
- 29) F. Y. Iskander, R. H. Filby, *Fuel*, 63, 280 (1984)
- 30) M. Treblow, C. A. Spittler, F. R. Brown, *AIChE Journal*, 29, 6, 1011 (1983)
- 31) H. Shimada, T. Sato, M. Kurita, Y. Yoshimura, A. Nishijima, *Chemistry Letters*, 181 (1983)
- 32) A. Nishijima, M. Kurita, T. sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Todo, *Proc. Pan-Pacific Synfuels Conf., Tokyo, Japan*, 2, 247 (1982)
- 33) G. J. Stiegel, L. M. Pollnski, R. E. Tischey, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 477 (1982)
- 34) P. W. Tamm, H. F. Harnsberter, A. G. Bridge, *IEC., Proc. Des. Dev.*, 20, 262 (1981)
- 35) H. J. Chang, M. Seapan, B. L. Crynes, *Proc. 7th. Int. Symp. Chem. Reaction Eng.*, ACS Symp. Ser., 196, 3 (1982)
- 36) D. E. Walsh, L. O. Rollman, *J. Catal.*, 49, 369 (1977)
- 37) E. Furimsky, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 17, 329 (1978)
- 38) T. Takahashi, K. Watanabe, 石油学会誌, 21, 85 (1978)
- 39) Y. Yoshimura, M. Kurita, T. Sato, H. Shimada, Y. Kobayashi, A. Nishijima, *J. Fuel Soc. Jpn.*, 64, 68 (1985)
- 40) 杉本義一, 三木康朗, 大場昌明, 山田谷正子, 燃料協会誌, 68, 385 (1989)
- 41) 杉本義一, 三木康朗, 大場昌明, 山田谷正子, 燃料協会誌, 68, 297 (1989)
- 42) Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, A. Nishijima, *Fuel. Sci. Tech. Int.*, 4, 621 (1987)
- 43) 堀田善治, 吉本正史, 吉岡秀軒, 中村宗和, 丹治日出夫, 石油学会誌, 第30巻, 149 (1987)
- 44) 葭村雄二, 速藤茂美, 吉富末彦, 佐藤利夫, 島田広道, 松林信行, 西嶋昭生, *Fuel*, 70, 733 (1991)
- 45) 杉本義一, 三木康朗, 山田谷正子, 大場昌明, 日本化学会誌, 1984, 1954
- 46) A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, *Polyhedron*, 5, 243 (1986)
- 47) 亀岡 隆, 佐藤利夫, 葭村雄二, 島田広道, 松林信行, 西嶋昭生, 石油学会誌, 37, 497 (1994)
- 48) H. Shimada, M. Kurita, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, *Chem. Lett.*, 1984, 1861
- 49) 西嶋昭生, 触媒, 31, 177 (1989)
- 50) 西嶋昭生, 島田広道, 佐藤利夫, 葭村雄二, 松林信行, 亀岡 隆, 石油学会誌, 31, 109 (1988)
- 51) A. Nishijima, T. Sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Matsubayashi, S. Yoshitomi, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 77, 177 (1993)
- 52) 西嶋昭生, 島田広道, 佐藤利夫, 葭村雄二, 松林信行, 亀岡 隆, 石油学会誌, 32, 35 (1989)
- 53) A. Nishijima, S. Yoshitomi, H. Shimada, Y. Yoshimura, T. Sato, N. Matsubayashi, *Proc. 9th Intern. Congr. Catal.*, 174 (1988)
- 54) T. Kameoka, T. Sato, H. Shimada, Y. Yoshimura, A. Nishijima, *Appl. Catal.*, in press.
- 55) 島田広道, 栗田 譲, 佐藤利夫, 葭村雄二, 西嶋昭生, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2004 (1984)
- 56) S. M. Olek, H. S. Sherry, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16 (1977)
- 57) J. W. Rosenthal, A. L. Dahlberg, C. W. Kuehler, D. R. Cash, W. Freedman, *Fuel*, 61, 1045 (1982)
- 58) A. Nishijima, S. Yoshitomi, T. Sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Matsubayashi, E. Gamias, *Proc. 1989 Intern. Conf. Coal Science*, 763.
- 59) 戸河里修, 高橋弘光, 中村宗和, 石油学会誌, 23, 256 (1980)
- 60) 松林信行, 佐藤利夫, 葭村雄二, 島田広道, 西嶋昭生, 福田隆志, 安部芳首, 御園生久, 石油学会誌, 34, 322 (1991)
- 61) M. M. Ahmed, B. L. Crynes, *Adv. Chem. Ser.*, ACS Washington D. C., 179, 175 (1979)
- 62) S. W. Weller, *Proc. 4th Int. Conf. Chem. and Uses of Molybdenum*, Golden, Colo., (1982)
- 63) 葭村雄二, 栗田 譲, 佐藤利夫, 島田広道, 西嶋昭生, 化学工学論文集, 11, 238 (1985)
- 64) Y. Kageyama, et al, *Proc. Int. Conf. on Coal Sci.*, Sydney, 157 (1985)
- 65) 久保田正明, R. Reimer, 寺島 園子, 葭村雄二, 西嶋昭生, *Analytica Chimica Acta*, 199, 119 (1987)
- 66) 葭村雄二, 横川晴美, 松林信行, 佐藤利夫, 島田広道,

- 西嶋昭生, *Applied Catalysis*, **73**, 39 (1991)
- 67) US, *Patent*, 317216 (1981)
- 68) 亀岡 隆, 梁瀬寛司, 佐藤利夫, 葭村雄二, 島田広道, 松林信行, 西嶋昭生, 石油学会誌, **36**, 215 (1993)
- 69) 福本夏生, 小島勇夫, 倉橋正保, 島田広道, 西嶋昭生, 分析化学, **38**, 65 (1989)
- 70) I. Mochida, K. Sakanishi, *Advances in Catalysis*, **40**, 39 (1994)
- 71) Y. Kamiya, S. Futamura, T. Mizuki, M. Kajioka, K. Koshi, *Fuel Process. Technol.*, **14**, 79 (1986)
- 72) T. Suzuki, H. Yamada, P. L. Sears, Y. Watanabe, *Energy Fuels*, **3**, 707 (1989)
- 73) S. Yokoyama, H. Narita, T. Okutani, K. Kodaira, R. Yoshida, Y. Maekawa, *J. Fuel Soc. Jpn.*, **62**, 966 (1983)
- 74) O. Okuma, K. Saito, A. Kawashima, K. Okazaki, Y. Nakako, *Fuel Process. Technol.*, **14**, 23 (1986)
- 75) I. Mochida, X. Z. Zhao, K. Sakanishi, *Fuel*, **67**, 1101 (1988)
- 76) F. J. Derbyshire, *Energy Fuels*, **3**, 273 (1989)
- 77) J. H. Shinn, *Fuel*, **63**, 1187 (1984)
- 78) J. Shabtai, T. Skulthai, Y. Saito, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **31** (4), 15 (1986)
- 79) Y. Kageyama, T. Masuyama, in "Proceedings, International Conference on Coal Science, 1985", 157
- 80) M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breysse, *J. Catal.*, **120**, 473 (1989)

液化触媒検討会－ 1 2 月 度

## 統一法による触媒比較試験結果

平成 7 年 1 2 月 2 1 日

三 井 造 船 株 式 会 社

三井造船株式会社

## 各触媒のスペック一覧

| 触 媒 種     | 標準調製条件                                        |                                 | 調製触媒* 100 g 中に含まれる成分 |      |      |        | 触媒1 wt% t 添加に<br>要する触媒スリ-量① | 触媒添加量と F e , S<br>(g/100g-dry coal) |        |        |        |      | RUN No |
|-----------|-----------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|------|------|--------|-----------------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|------|--------|
|           | 触媒主成分                                         | 油中粉碎媒体油                         | 触媒主成分                | 溶 剤  | S    | F e    |                             | 添加量                                 |        |        |        |      |        |
|           |                                               |                                 |                      |      |      |        |                             | F e                                 | S      | Fe+S   | S/Fe   |      |        |
| 天然パイライト   | F e S <sub>2</sub><br>S / F e = 1. 8          | PSU - AGO (常圧軽油)<br>BP 220-260℃ | 60 g                 | 40 g | 含有   | 27. 9  | 1. 67 g                     | 1                                   | 0. 466 | 0. 482 | 0. 948 | 1. 8 | MR077  |
|           |                                               |                                 |                      |      |      |        |                             | 3                                   | 1. 398 | 1. 445 | 2. 843 | 1. 8 | MR078  |
| 合成硫化鉄     | F e S <sub>2</sub> 92-94wt%<br>S / F e = 1. 9 | PSU - AGO (常圧軽油)<br>BP 220-260℃ | 45 g                 | 55 g | 含有   | 21. 02 | 2. 23 g                     | 1                                   | 0. 468 | 0. 511 | 0. 979 | 1. 9 | MR075  |
|           |                                               |                                 |                      |      |      |        |                             | 3                                   | 1. 406 | 1. 534 | 2. 940 | 1. 9 | MR076  |
| γ-オキシ水酸化鉄 | γ - F e O O H                                 | P S U 循環溶剤<br>BP 220-538℃       | 25 g                 | 75 g | 別途添加 | 15. 05 | 4 g                         | 1                                   | 0. 602 | 0. 692 | 1. 294 | 2. 0 | MR071  |
|           |                                               |                                 |                      |      |      |        |                             | 3                                   | 1. 806 | 1. 244 | 3. 05  | 1. 2 | MR072  |
| 石炭付着触媒    | F e ( O H ) <sub>3</sub>                      | —                               | 10. 17 g             | —    | 別途添加 | 5. 32  | 13. 11 g                    | 0. 6                                | 0. 381 | 0. 219 | 0. 6   | 1. 0 | MR073  |
|           |                                               |                                 |                      |      |      |        |                             | 1                                   | 0. 635 | 0. 365 | 1. 0   | 1. 0 | MR074  |

$$\textcircled{1} \quad \text{触媒 } 1 \text{ wt\% 添加} = \frac{\text{調製した触媒スラリー}^* \text{ } \times 100 \text{ g}}{\text{Dry-coal } 100 \text{ g}}$$

\* ) 石炭付着触媒の場合は触媒付着炭に読み替える。

V-1 スラリー計量槽

P-1 スラリー循環ポンプ

P-2 高圧スラリーポンプ

V-2 蓄圧器

V-5 低温分離器

C-1 水素ガス圧縮機

R-1 反応器

V-3 高温分離器

V-6 ミスト分離器

V-1

R-1

V-3

GM-1 湿式ガスメーター

P-1

P-2

V-4 粗油受槽

LTV-1, 2 圧力解除弁

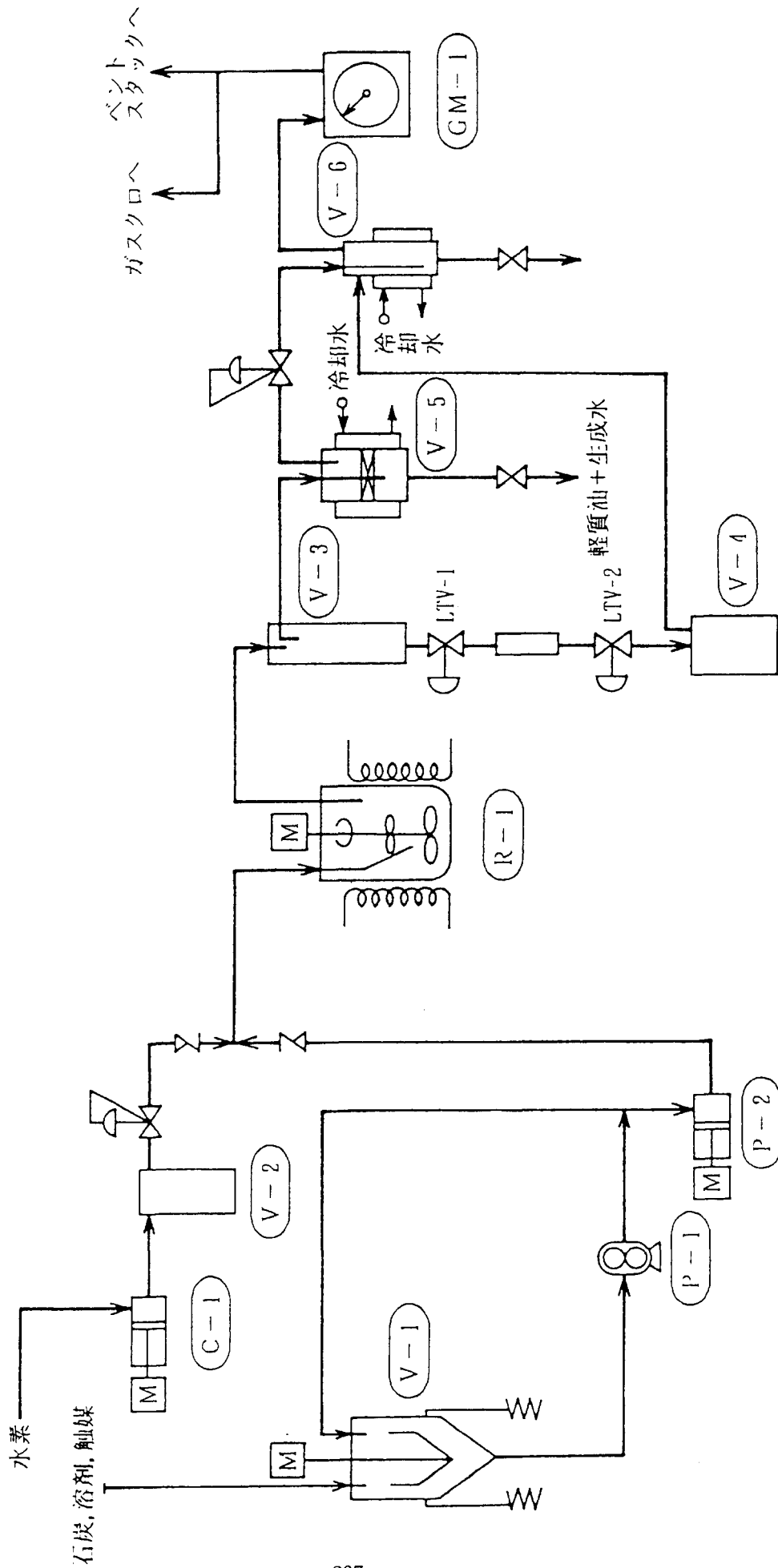
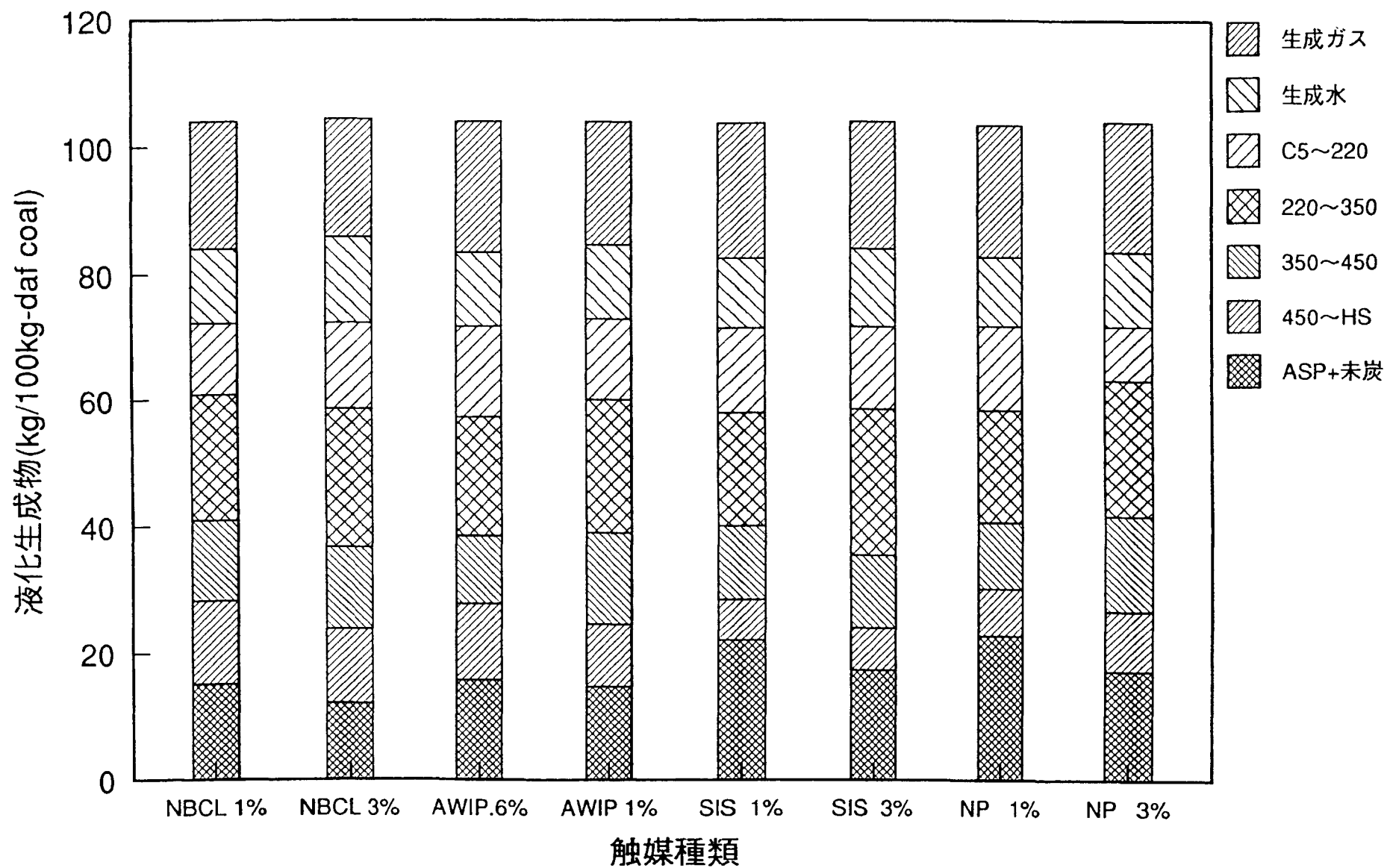


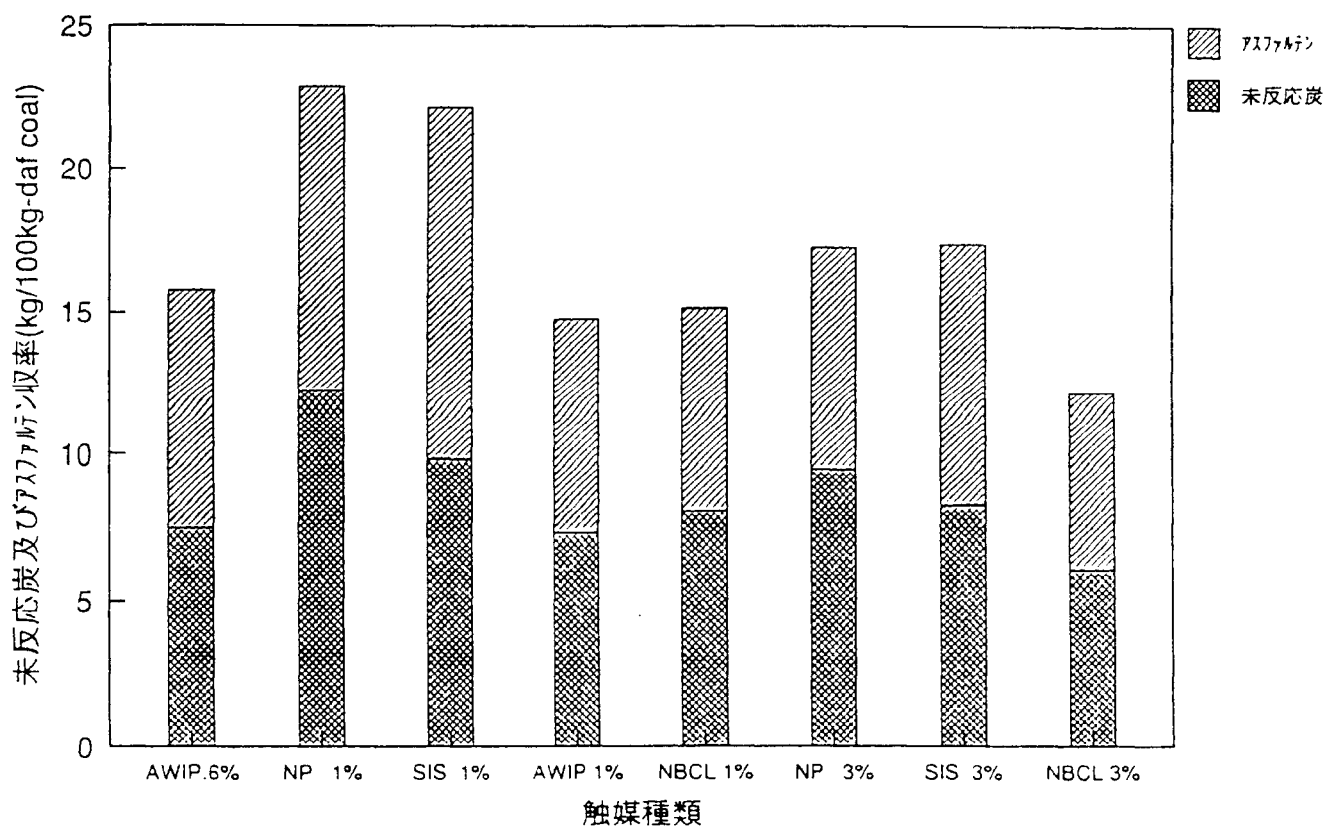
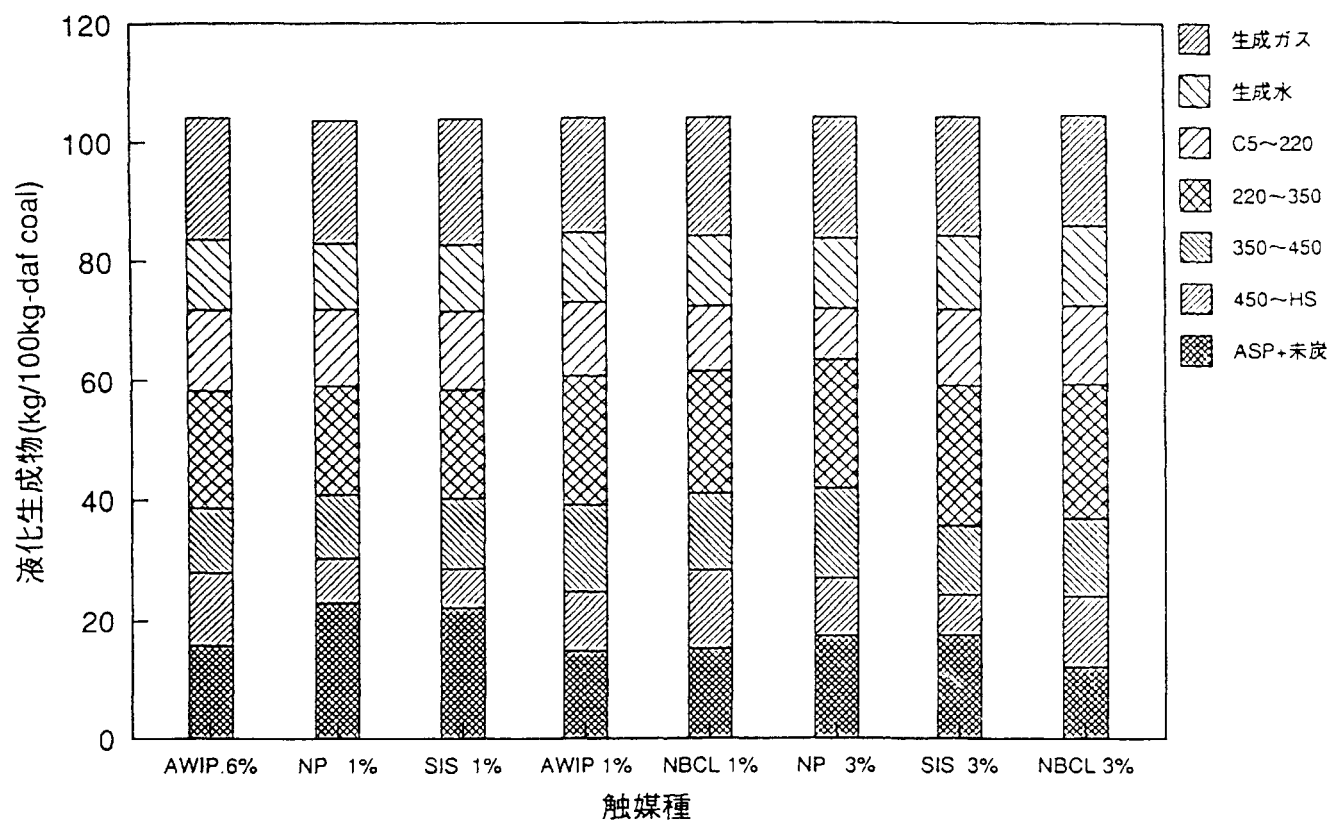
図 小型流通式実験装置フローシート

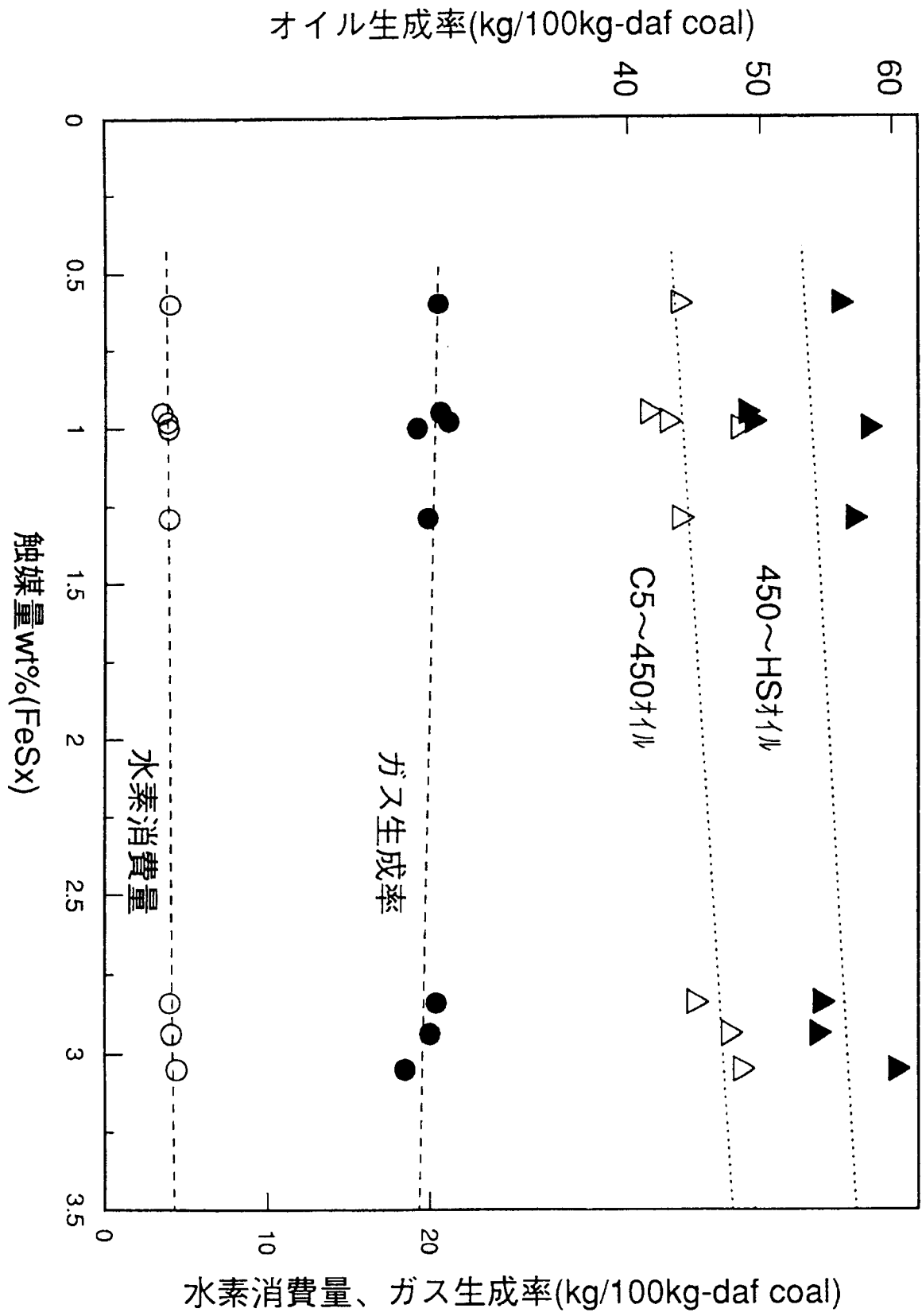
第 一 表 小型流通式装置液化試験結果

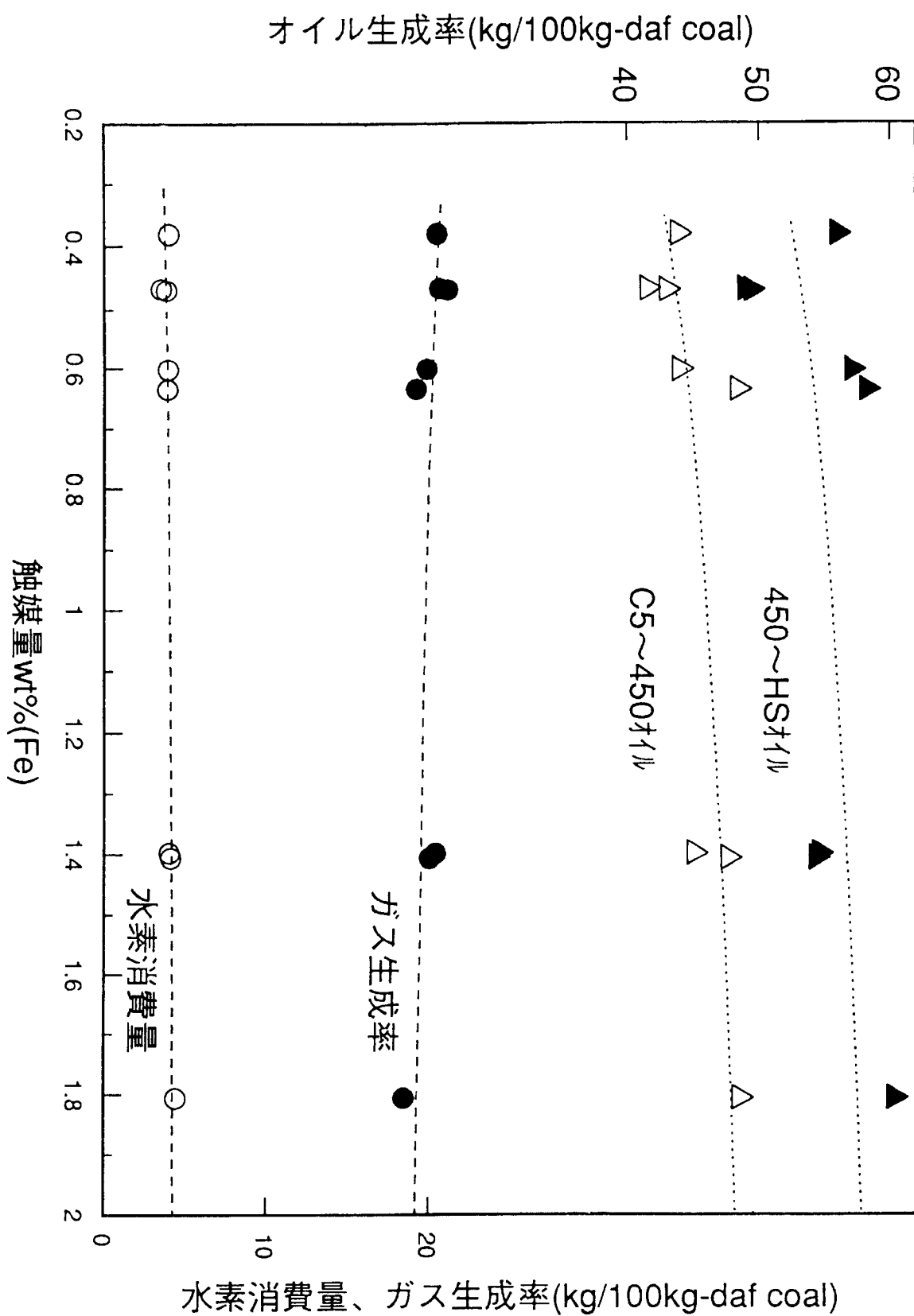
(kg/100kg-daf coal)

| RUN No                  | MR071     | MR072     | MR073       | MR074     | MR075    | MR076    | MR077   | MR078   |
|-------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|----------|---------|---------|
| 使用石炭名                   | タニトハルム炭   | タニトハルム炭   | タニトハルム炭     | タニトハルム炭   | タニトハルム炭  | タニトハルム炭  | タニトハルム炭 | タニトハルム炭 |
| 使用溶剤名                   | PSU0701   | PSU0701   | PSU0701     | PSU0701   | PSU0701  | PSU0701  | PSU0701 | PSU0701 |
| 反応圧力 kg/cm <sup>2</sup> | 170       | 170       | 170         | 170       | 170      | 170      | 170     | 170     |
| 液化反応温度 °C               | 450       | 450       | 450         | 450       | 450      | 450      | 450     | 450     |
| 触媒種                     | NBCL 1wt% | NBCL 3wt% | AWIP 0.6wt% | AWIP 1wt% | SIS 1wt% | SIS 3wt% | NP 1wt% | NP 3wt% |
| 石炭濃度 wt%                | 40        | 40        | 40          | 40        | 40       | 40       | 40      | 40      |
| 水素消費量                   | 3.93      | 4.43      | 4           | 3.92      | 3.84     | 4.11     | 3.51    | 4.04    |
| 生成ガス                    | 19.84     | 18.46     | 20.5        | 19.21     | 21.16    | 19.99    | 20.65   | 20.37   |
| C1                      | 4.09      | 3.84      | 4.65        | 4.15      | 4.6      | 4.18     | 4.65    | 4.46    |
| C2~C4                   | 9.76      | 9.48      | 10.17       | 9.65      | 10.24    | 9.55     | 9.92    | 9.86    |
| COX                     | 5.46      | 4.79      | 5.43        | 5.21      | 5.89     | 5.34     | 5.73    | 5.39    |
| H <sub>2</sub> S        | 0.53      | 0.35      | 0.24        | 0.2       | 0.43     | 0.92     | 0.35    | 0.66    |
| 生成水                     | 11.87     | 13.57     | 11.76       | 11.73     | 11.11    | 12.41    | 11.04   | 11.83   |
| 生成油                     | 43.94     | 48.55     | 43.85       | 48.36     | 43       | 47.63    | 41.52   | 45.01   |
| C5~220 °C               | 10.78     | 13.03     | 13.52       | 12.2      | 13.14    | 12.65    | 12.84   | 8.42    |
| 220~350 °C              | 20.53     | 22.61     | 19.71       | 21.72     | 18.3     | 23.5     | 18.24   | 21.65   |
| 350~450 °C              | 12.63     | 12.91     | 10.62       | 14.44     | 11.56    | 11.48    | 10.44   | 14.94   |
| 釜残                      | 28.28     | 23.85     | 27.9        | 24.62     | 28.57    | 24.08    | 30.3    | 26.83   |
| 450°C~OIL               | 13.13     | 11.75     | 12.15       | 9.85      | 6.42     | 6.69     | 7.43    | 9.57    |
| アスファルテン                 | 7.07      | 6.03      | 8.26        | 7.44      | 12.31    | 9.14     | 10.7    | 7.78    |
| 未反応炭                    | 8.08      | 6.07      | 7.49        | 7.33      | 9.84     | 8.25     | 12.17   | 9.48    |
| 合計                      | 100       | 100       | 100         | 100       | 100      | 100      | 100     | 100     |
| 備考                      |           |           |             |           |          |          |         |         |
| C5~HS OIL               | 57.07     | 60.3      | 56          | 58.21     | 49.42    | 54.32    | 48.95   | 54.58   |
| C1                      | 4.09      | 3.84      | 4.65        | 4.15      | 4.60     | 4.18     | 4.65    | 4.46    |
| C2                      | 3.69      | 3.60      | 3.95        | 3.72      | 4.02     | 3.67     | 3.93    | 3.78    |
| C3                      | 3.96      | 3.90      | 4.19        | 4.01      | 4.14     | 3.85     | 4.02    | 4.06    |
| C4                      | 2.11      | 1.98      | 2.03        | 1.92      | 2.08     | 2.03     | 1.97    | 2.02    |
| CO                      | 1.46      | 1.53      | 1.21        | 1.40      | 1.52     | 1.60     | 1.37    | 1.43    |
| CO <sub>2</sub>         | 4.00      | 3.26      | 4.22        | 3.81      | 4.37     | 3.74     | 4.36    | 3.96    |
| H <sub>2</sub> S        | 0.53      | 0.35      | 0.24        | 0.20      | 0.43     | 0.92     | 0.35    | 0.66    |









### 目的

同一の装置／反応条件による液化試験結果を得ることにより、鉄系触媒 4 種についての理解を深める。

### 試験条件

装置 : 0.01t/d 連続装置 (三井造船)

供試炭 : ターバム炭 (インドネシア)

触媒の調製 : 委託先毎に調製して提供

試験条件 :

実験水準 触媒 4 種 × 添加量 2 水準 × 反応条件 1 水準

触媒添加量 1、3 wt% 石炭付着触媒の場合は 0.6、1 wt% の 2 水準

反応条件 450 °C × 170 kgf/cm<sup>2</sup>

分析項目 生成物収率、水素消費量

### 結果

試験条件の範囲ではつぎの結果を得た。

- ・ いづれの触媒も添加量が多いほど液化油収率 (C<sub>5</sub> ~ 450 °C 及び C<sub>5</sub> ~ HS とも) は高かった。
- ・ 二つのデータで内挿すると、天然バライト 3% 添加時と同等の液化油収率 (C<sub>5</sub> ~ 450 °C) を得るに必要な添加量はそれぞれ、  
合成硫化鉄 1.9 wt%、 $\gamma$ -水酸化鉄 1.5 wt%、石炭付着触媒 0.7 wt%、と推定される<sup>1)</sup>。
- ・ C<sub>5</sub> ~ 450 °C までの留分構成に関して、触媒による大きな差異は見いだせなかった。しかし NBCL および AWIP 触媒は他の 2 者にくらべて高い (450 ~ HS 収率) を与えており、硫化鉄系触媒とのちがいが観察される。
- ・ 添加量のちがいによる C<sub>5</sub> ~ HS 収率の差は、NBCL および AWIP 触媒の場合他の 2 者にくらべて小さい。  
NP / SIS における差 5 ~ 6 wt%、AWIP / NBCL における差 2 ~ 3 wt%
- ・ 褐炭用  $\gamma$ -水酸化鉄触媒はターバム炭に対しても高い液化油収率を与えた。
- ・ 今回の結果を、先に PSU で行われた天然バライト / 合成硫化鉄、450 °C × 3 wt% における試験とくらべると、水素消費量が少なくガス収率は多い結果であった。昇温速度／攪拌等の装置特性による影響が考えられる。

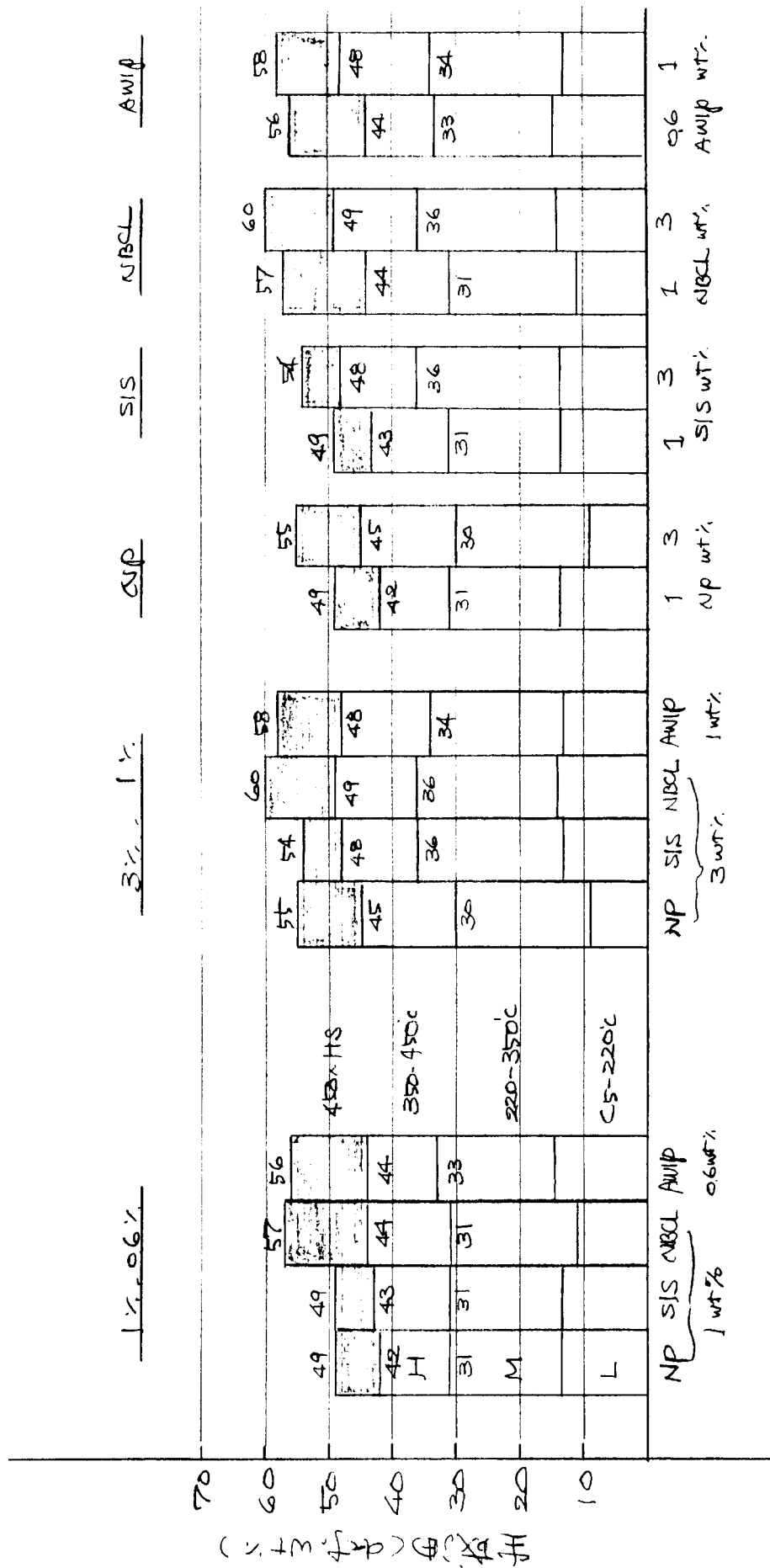
1) 天然バライト 3 wt% と同等の液化油収率をえるために必要な触媒量の推定  
(液化触媒検討会 7 月度資料)

乾式合成硫化鉄 1.7 wt%、 $\gamma$ -水酸化鉄 1.0 wt%、触媒付着炭 0.6 wt%

### まとめ

- ・ 鉄系触媒によって得られる液化油収率の概略値を把握した。
- ・ 触媒の性能を大幅に改善するためには、反応過程における触媒の変化や作用および触媒間の差異について理解を深める必要がある。
- ・ また触媒の評価は液化油収率やオイルの性状のほか、製造コストや工業化の可能性などの要因について行うので、この面からの検討がひきつづき必要である。最終的には代表触媒を ~ PSU 規模までの連続装置で評価する予定にしている。

0.01 26 36 46 56 66 76 86 96 106 116 126 136 146 156 166 176 186 196 206 216 226 236 246 256 266 276 286 296 306 316 326 336 346 356 366 376 386 396 406 416 426 436 446 456 466 476 486 496 506 516 526 536 546 556 566 576 586 596 606 616 626 636 646 656 666 676 686 696 706 716 726 736 746 756 766 776 786 796 806 816 826 836 846 856 866 876 886 896 906 916 926 936 946 956 966 976 986 996 1006 1016 1026 1036 1046 1056 1066 1076 1086 1096 1106 1116 1126 1136 1146 1156 1166 1176 1186 1196 1206 1216 1226 1236 1246 1256 1266 1276 1286 1296 1306 1316 1326 1336 1346 1356 1366 1376 1386 1396 1406 1416 1426 1436 1446 1456 1466 1476 1486 1496 1506 1516 1526 1536 1546 1556 1566 1576 1586 1596 1606 1616 1626 1636 1646 1656 1666 1676 1686 1696 1706 1716 1726 1736 1746 1756 1766 1776 1786 1796 1806 1816 1826 1836 1846 1856 1866 1876 1886 1896 1906 1916 1926 1936 1946 1956 1966 1976 1986 1996 2006 2016 2026 2036 2046 2056 2066 2076 2086 2096 2106 2116 2126 2136 2146 2156 2166 2176 2186 2196 2206 2216 2226 2236 2246 2256 2266 2276 2286 2296 2306 2316 2326 2336 2346 2356 2366 2376 2386 2396 2406 2416 2426 2436 2446 2456 2466 2476 2486 2496 2506 2516 2526 2536 2546 2556 2566 2576 2586 2596 2606 2616 2626 2636 2646 2656 2666 2676 2686 2696 2706 2716 2726 2736 2746 2756 2766 2776 2786 2796 2806 2816 2826 2836 2846 2856 2866 2876 2886 2896 2906 2916 2926 2936 2946 2956 2966 2976 2986 2996 3006 3016 3026 3036 3046 3056 3066 3076 3086 3096 3106 3116 3126 3136 3146 3156 3166 3176 3186 3196 3206 3216 3226 3236 3246 3256 3266 3276 3286 3296 3306 3316 3326 3336 3346 3356 3366 3376 3386 3396 3406 3416 3426 3436 3446 3456 3466 3476 3486 3496 3506 3516 3526 3536 3546 3556 3566 3576 3586 3596 3606 3616 3626 3636 3646 3656 3666 3676 3686 3696 3706 3716 3726 3736 3746 3756 3766 3776 3786 3796 3806 3816 3826 3836 3846 3856 3866 3876 3886 3896 3906 3916 3926 3936 3946 3956 3966 3976 3986 3996 4006 4016 4026 4036 4046 4056 4066 4076 4086 4096 4106 4116 4126 4136 4146 4156 4166 4176 4186 4196 4206 4216 4226 4236 4246 4256 4266 4276 4286 4296 4306 4316 4326 4336 4346 4356 4366 4376 4386 4396 4406 4416 4426 4436 4446 4456 4466 4476 4486 4496 4506 4516 4526 4536 4546 4556 4566 4576 4586 4596 4606 4616 4626 4636 4646 4656 4666 4676 4686 4696 4706 4716 4726 4736 4746 4756 4766 4776 4786 4796 4806 4816 4826 4836 4846 4856 4866 4876 4886 4896 4906 4916 4926 4936 4946 4956 4966 4976 4986 4996 5006 5016 5026 5036 5046 5056 5066 5076 5086 5096 5106 5116 5126 5136 5146 5156 5166 5176 5186 5196 5206 5216 5226 5236 5246 5256 5266 5276 5286 5296 5306 5316 5326 5336 5346 5356 5366 5376 5386 5396 5406 5416 5426 5436 5446 5456 5466 5476 5486 5496 5506 5516 5526 5536 5546 5556 5566 5576 5586 5596 5606 5616 5626 5636 5646 5656 5666 5676 5686 5696 5706 5716 5726 5736 5746 5756 5766 5776 5786 5796 5806 5816 5826 5836 5846 5856 5866 5876 5886 5896 5906 5916 5926 5936 5946 5956 5966 5976 5986 5996 6006 6016 6026 6036 6046 6056 6066 6076 6086 6096 6106 6116 6126 6136 6146 6156 6166 6176 6186 6196 6206 6216 6226 6236 6246 6256 6266 6276 6286 6296 6306 6316 6326 6336 6346 6356 6366 6376 6386 6396 6406 6416 6426 6436 6446 6456 6466 6476 6486 6496 6506 6516 6526 6536 6546 6556 6566 6576 6586 6596 6606 6616 6626 6636 6646 6656 6666 6676 6686 6696 6706 6716 6726 6736 6746 6756 6766 6776 6786 6796 6806 6816 6826 6836 6846 6856 6866 6876 6886 6896 6906 6916 6926 6936 6946 6956 6966 6976 6986 6996 7006 7016 7026 7036 7046 7056 7066 7076 7086 7096 7106 7116 7126 7136 7146 7156 7166 7176 7186 7196 7206 7216 7226 7236 7246 7256 7266 7276 7286 7296 7306 7316 7326 7336 7346 7356 7366 7376 7386 7396 7406 7416 7426 7436 7446 7456 7466 7476 7486 7496 7506 7516 7526 7536 7546 7556 7566 7576 7586 7596 7606 7616 7626 7636 7646 7656 7666 7676 7686 7696 7706 7716 7726 7736 7746 7756 7766 7776 7786 7796 7806 7816 7826 7836 7846 7856 7866 7876 7886 7896 7906 7916 7926 7936 7946 7956 7966 7976 7986 7996 8006 8016 8026 8036 8046 8056 8066 8076 8086 8096 8106 8116 8126 8136 8146 8156 8166 8176 8186 8196 8206 8216 8226 8236 8246 8256 8266 8276 8286 8296 8306 8316 8326 8336 8346 8356 8366 8376 8386 8396 8406



## 各触媒のスペック一覧

| 触 媒 種     | 標準調製条件                                    |                                 | 調製触媒* 100 g 中に含まれる成分 |      |      |       | 触媒 1wt% t 添加に<br>要する触媒添加量① | 触媒添加量と Fe, S <sup>wt%</sup><br>(g/100g-dry coal) |       |       |           |     | RUN No |
|-----------|-------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|------|------|-------|----------------------------|--------------------------------------------------|-------|-------|-----------|-----|--------|
|           | 触媒主成分                                     | 油中粉砕媒体油                         | 触媒主成分                | 溶 剤  | S    | Fe    |                            | 添加量                                              | Fe    | S     | Fe/S S/Fe |     |        |
|           |                                           |                                 |                      |      |      |       |                            |                                                  |       |       |           |     |        |
| 天然バイライト   | FeS <sub>2</sub><br>S / Fe = 1.8          | PSU - AGO (常圧軽油)<br>BP 220-260℃ | 60 g                 | 40 g | 含有   | 27.9  | 1.67 g                     | 1                                                | 0.466 | 0.482 | 0.948     | 1.8 | MR077  |
|           |                                           |                                 |                      |      |      |       |                            | 3                                                | 1.398 | 1.445 | 2.843     | 1.8 | MR078  |
| 合成硫化鉄     | FeS <sub>2</sub> 92-94wt%<br>S / Fe = 1.9 | PSU - AGO (常圧軽油)<br>BP 220-260℃ | 45 g                 | 55 g | 含有   | 21.02 | 2.23 g                     | 1                                                | 0.468 | 0.511 | 0.979     | 1.9 | MR075  |
|           |                                           |                                 |                      |      |      |       |                            | 3                                                | 1.406 | 1.534 | 2.940     | 1.9 | MR076  |
| γ-オキシ水酸化鉄 | γ-FeOOH                                   | PSU 循環溶剤<br>BP 220-538℃         | 25 g                 | 75 g | 別途添加 | 15.05 | 4 g                        | 1                                                | 0.602 | 0.692 | 1.294     | 2.0 | MR071  |
|           |                                           |                                 |                      |      |      |       |                            | 3                                                | 1.806 | 1.244 | 3.05      | 1.2 | MR072  |
| 石炭付着触媒    | Fe(OH) <sub>3</sub>                       | —                               | 10.17 g              | —    | 別途添加 | 5.32  | 13.11 g                    | 0.6                                              | 0.381 | 0.219 | 0.6       | 1.0 | MR073  |
|           |                                           |                                 |                      |      |      |       |                            | 1                                                | 0.635 | 0.365 | 1.0       | 1.0 | MR074  |

$$\textcircled{1} \text{ 触媒 } 1 \text{ wt\% 添加} = \frac{\text{調製した触媒スラリー}^* \text{ } \text{〇〇 g}}{\text{Dry-coal } 100 \text{ g}}$$

\*) 石炭付着触媒の場合は触媒付着炭に読み替える。

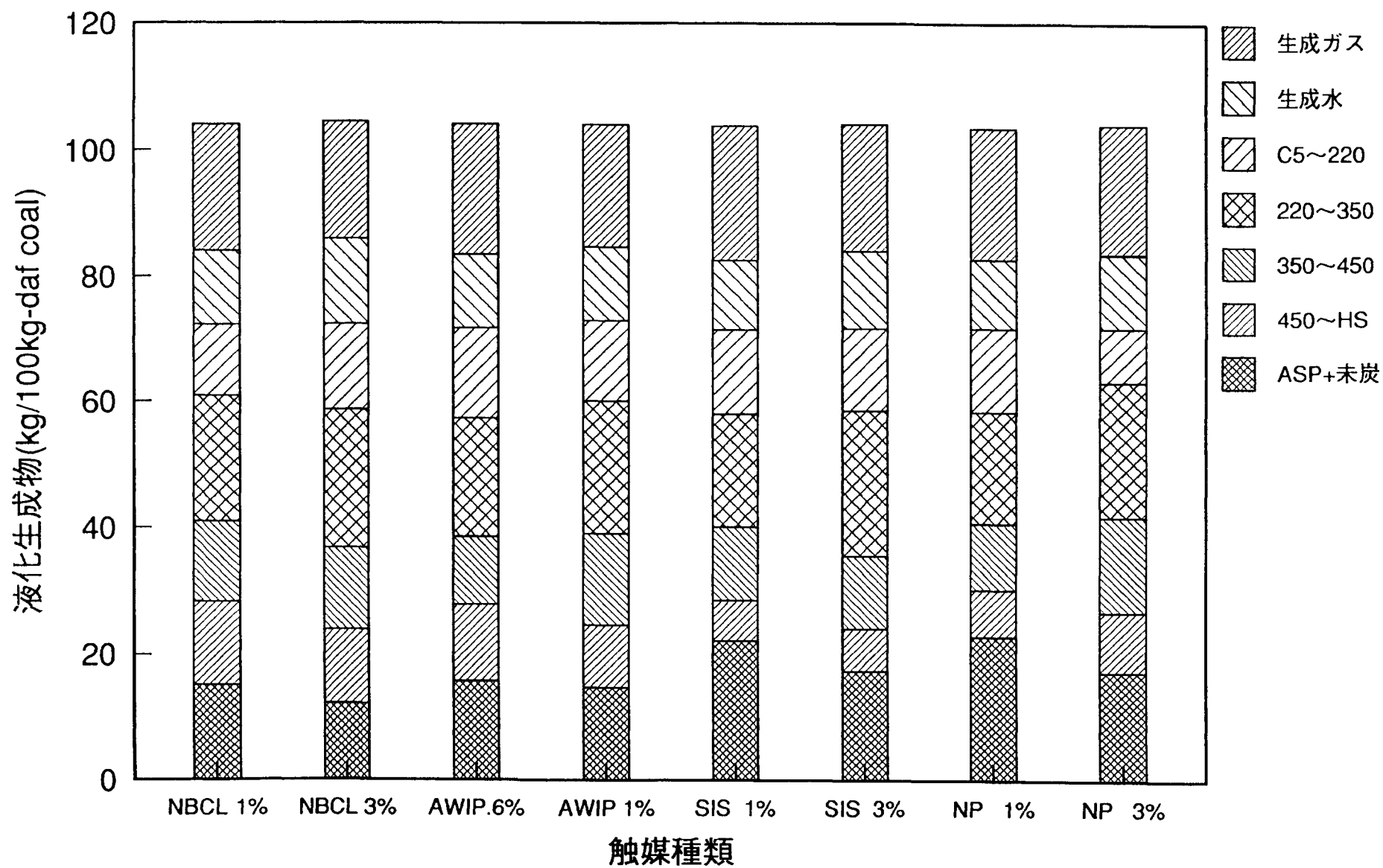
\* \*)

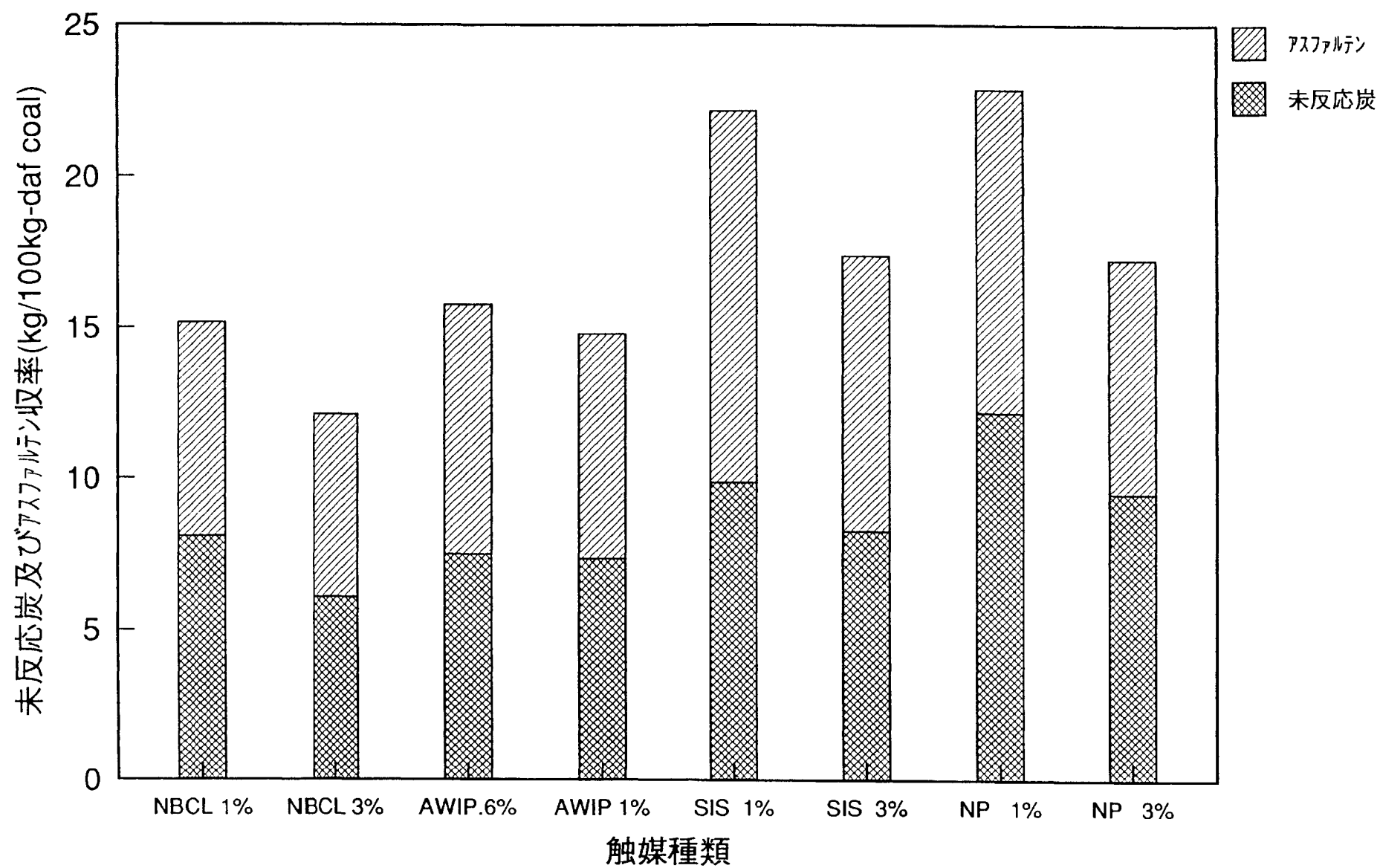
$$(S/32.064)/(Fe/55.847)=m$$

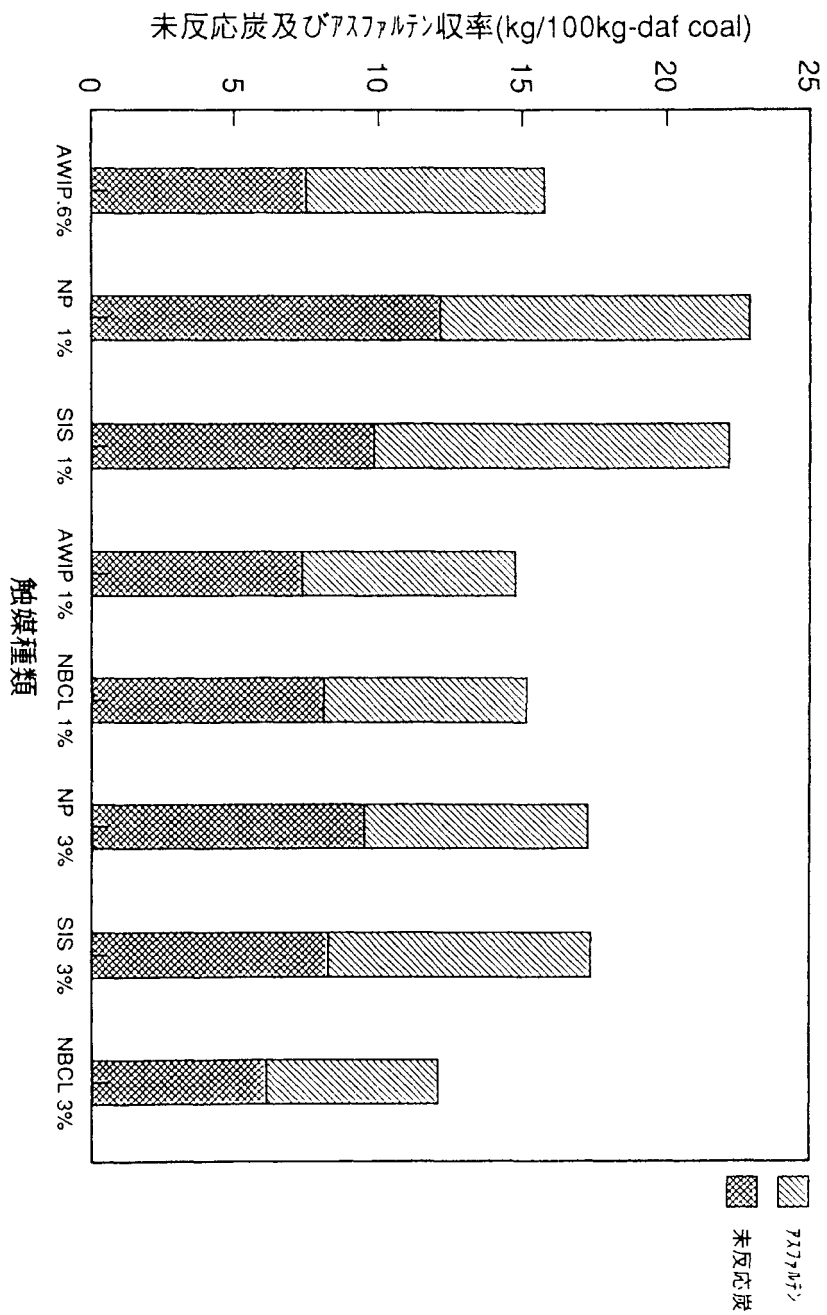
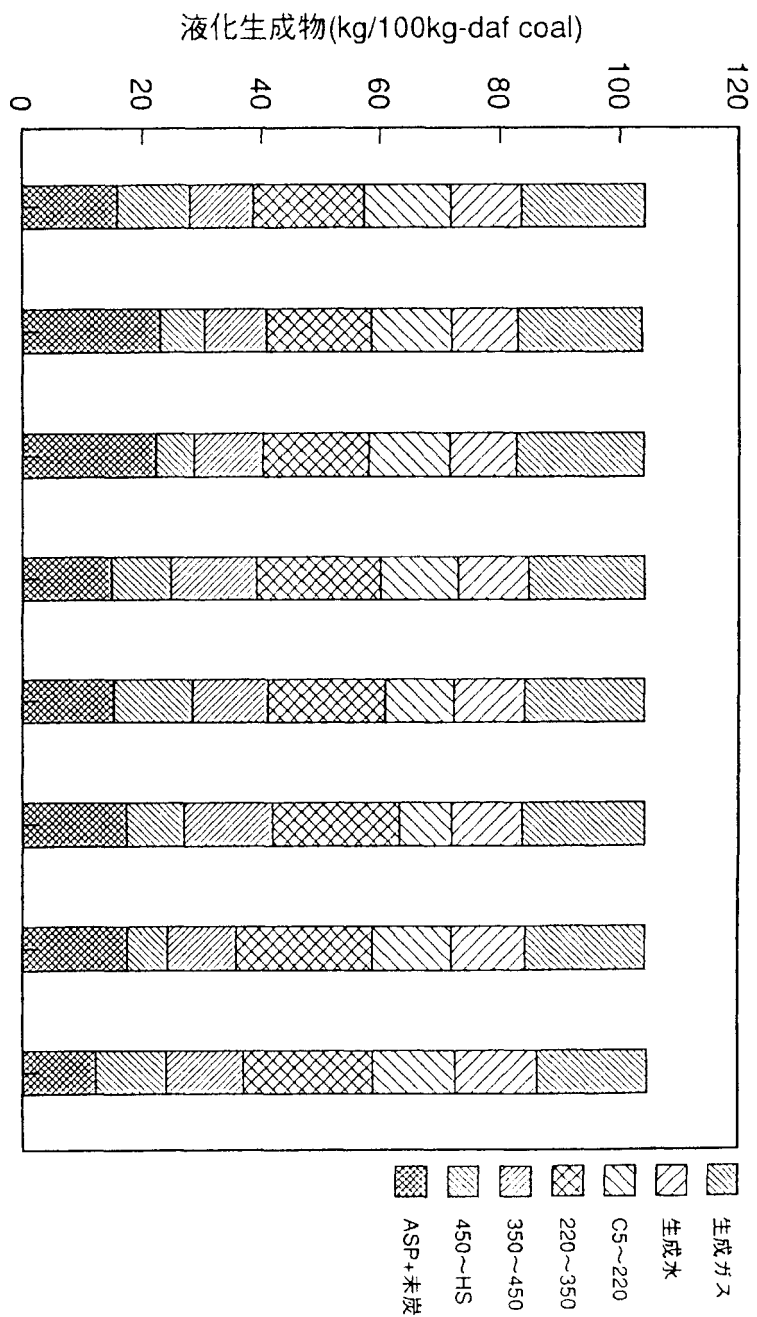
S-0. 5741  $\pm$  m  $\pm$  Fe

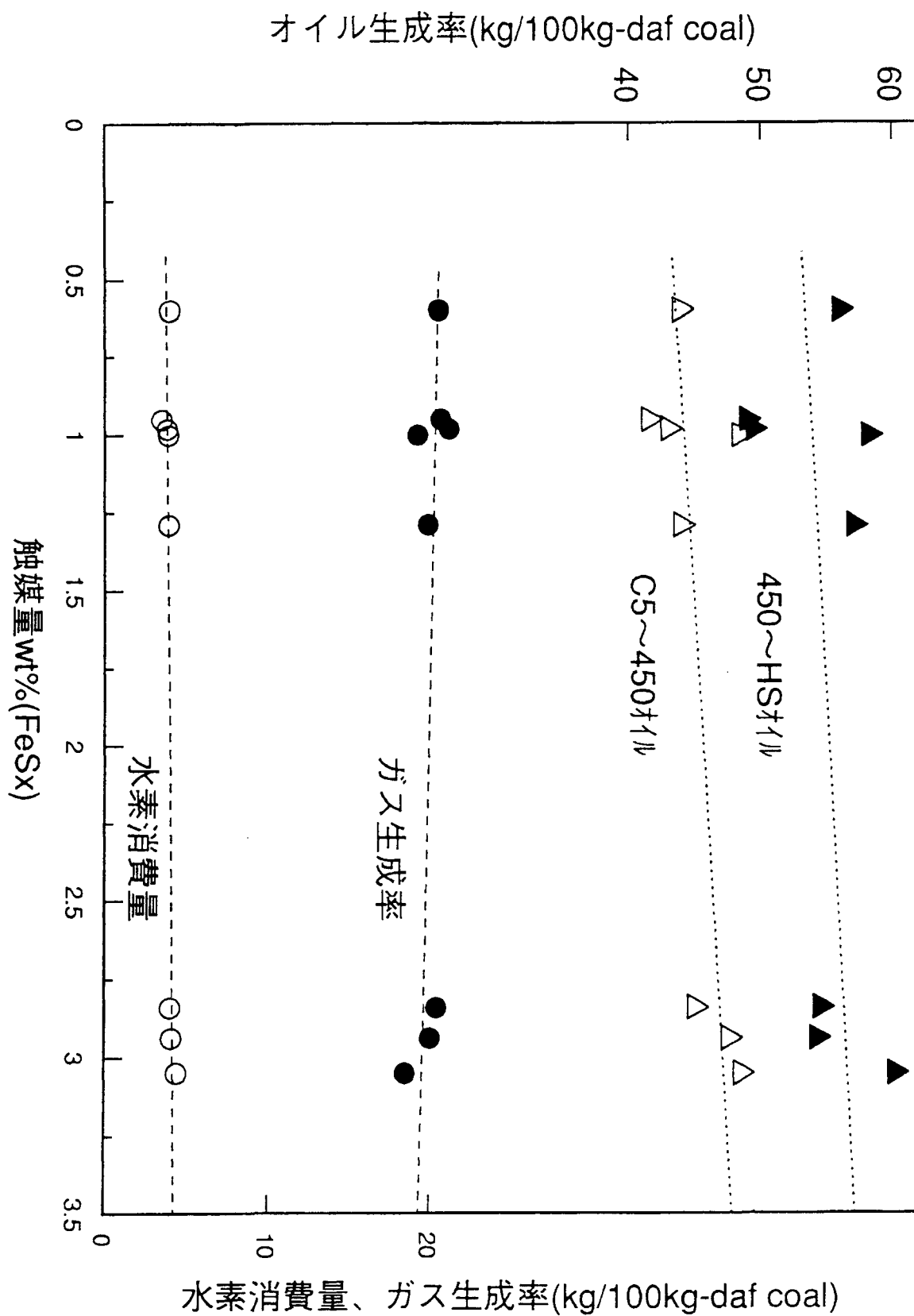
小型流通式装置液化試験結果

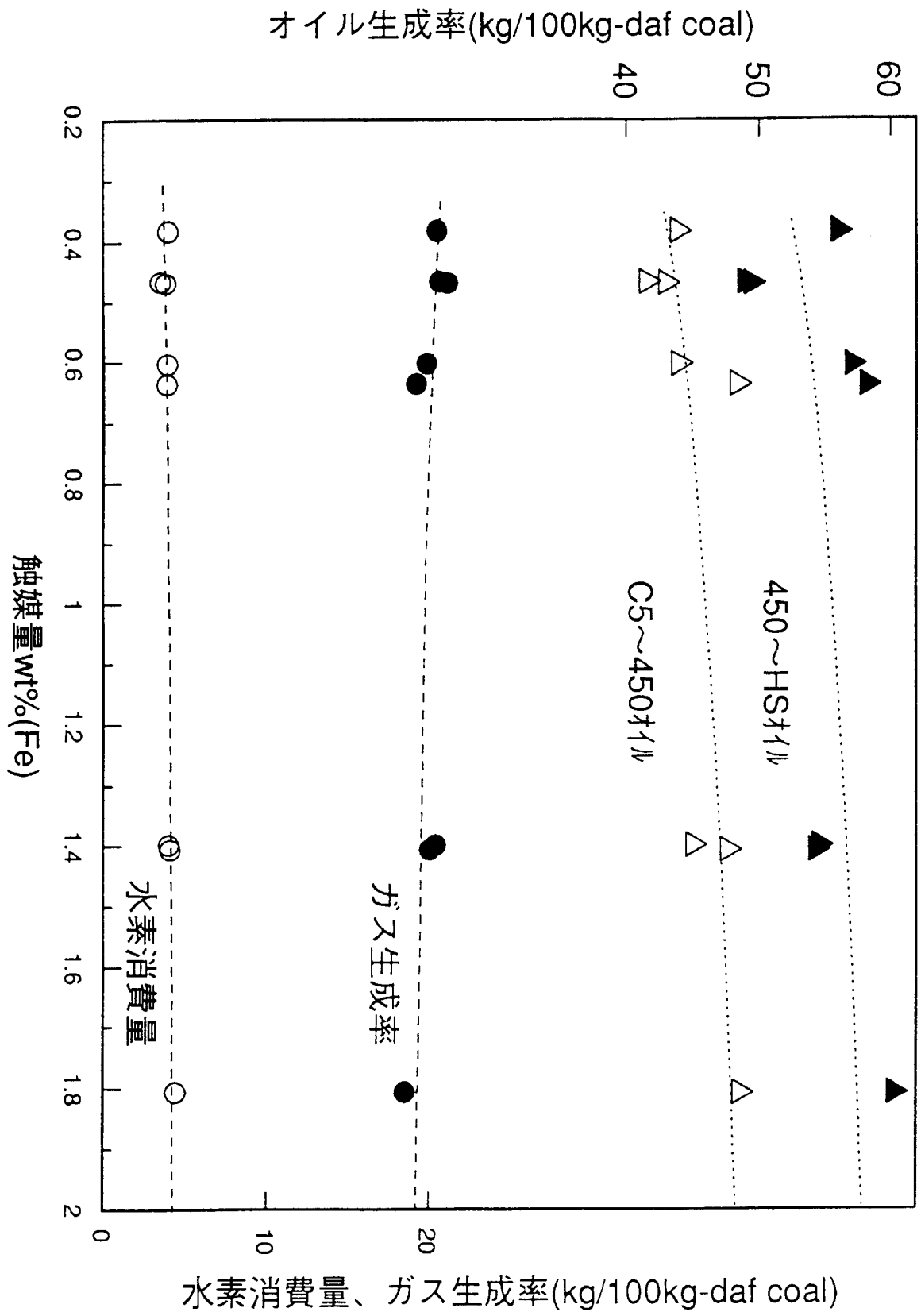
| RUN No.                 | MR071     | MR072     | MR073       | MR074     | MR075    | MR076    | MR077   | MR078   |
|-------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|----------|---------|---------|
| 使用石炭名                   | タニトハルム炭   | タニトハルム炭   | タニトハルム炭     | タニトハルム炭   | タニトハルム炭  | タニトハルム炭  | タニトハルム炭 | タニトハルム炭 |
| 使用溶剤名                   | PSU0701   | PSU0701   | PSU0701     | PSU0701   | PSU0701  | PSU0701  | PSU0701 | PSU0701 |
| 反応圧力 kg/cm <sup>2</sup> | 170       | 170       | 170         | 170       | 170      | 170      | 170     | 170     |
| 液化反応温度 °C               | 450       | 450       | 450         | 450       | 450      | 450      | 450     | 450     |
| 触媒種                     | NBCL 1wt% | NBCL 3wt% | AWIP 0.6wt% | AWIP 1wt% | SIS 1wt% | SIS 3wt% | NP 1wt% | NP 3wt% |
| 石炭濃度 wt%                | 40        | 40        | 40          | 40        | 40       | 40       | 40      | 40      |
| 水素消費量                   | 3.93      | 4.43      | 4           | 3.92      | 3.84     | 4.11     | 3.51    | 4.04    |
| 生成ガス                    | 19.84     | 18.46     | 20.5        | 19.21     | 21.16    | 19.99    | 20.65   | 20.37   |
| C1                      | 4.09      | 3.84      | 4.65        | 4.15      | 4.6      | 4.18     | 4.65    | 4.46    |
| C2～C4                   | 9.76      | 9.48      | 10.17       | 9.65      | 10.24    | 9.55     | 9.92    | 9.86    |
| COX                     | 5.46      | 4.79      | 5.43        | 5.21      | 5.89     | 5.34     | 5.73    | 5.39    |
| H2S                     | 0.53      | 0.35      | 0.24        | 0.2       | 0.43     | 0.92     | 0.35    | 0.66    |
| 生成水                     | 11.87     | 13.57     | 11.76       | 11.73     | 11.11    | 12.41    | 11.04   | 11.83   |
| 生成油                     | 43.94     | 48.55     | 43.85       | 48.35     | 43       | 47.63    | 41.52   | 45.01   |
| C5～220 °C               | 11.39     | 13.77     | 14.48       | 12.9      | 13.6     | 13.15    | 13.38   | 8.66    |
| 220～350 °C              | 19.93     | 21.87     | 18.75       | 21.01     | 17.84    | 23       | 17.7    | 21.41   |
| 350～450 °C              | 12.62     | 12.91     | 10.62       | 14.44     | 11.56    | 11.48    | 10.44   | 14.94   |
| 釜残                      | 28.28     | 23.85     | 27.9        | 24.63     | 28.57    | 24.08    | 30.3    | 26.83   |
| 450°C～OIL               | 13.13     | 11.75     | 12.15       | 9.86      | 6.42     | 6.69     | 7.43    | 9.57    |
| アスファルテン                 | 7.07      | 6.03      | 8.26        | 7.44      | 12.31    | 9.14     | 10.7    | 7.78    |
| 未反応炭                    | 8.08      | 6.07      | 7.49        | 7.33      | 9.84     | 8.25     | 12.17   | 9.48    |
| 合計                      | 100       | 100       | 100         | 100       | 100      | 100      | 100     | 100     |
| 備考                      |           |           |             |           |          |          |         |         |
| C5～HS OIL               | 57.07     | 60.3      | 56          | 58.21     | 49.42    | 54.32    | 48.95   | 54.58   |











# 液化触媒コスト低減のための開発課題

— 委託先・委員よりの提案 —

95.12.21

| 触媒種                                 | 改善項目                   | 必要な研究課題                                                                                                  | 目標値                                                                                             | 実施上の問題点など                                                                                            |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 天然ハイライト<br>( NOOL )<br><br>( 小方委員 ) | 粉碎設備／運転技術の改良           | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 運転条件の適正化</li> <li>・ 粉碎機の適正化<br/>スケールアップ 設計精度の向上</li> </ul>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 触媒コスト 1200円/t-d.c.</li> </ul>                          |                                                                                                      |
|                                     | 石炭との共粉碎による粉碎性の改善、凝集の防止 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 共粉碎触媒性能調査</li> <li>・ PSU / PPでの検証</li> </ul>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 触媒コスト 400円/t-d.c.</li> <li>・ 触媒使用量1 ～1.5wt%</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ FY8 試験調査により製造条件を探索する</li> <li>・ PSU/PP運転計画への組み込み</li> </ul> |
| 合成ハイライト<br>( 新日鐵、旭化成 )              | 微粒化技術の改善               | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 原料硫酸鉄の影響</li> <li>・ 流動層操作因子の影響</li> <li>・ 液化中微分散技術調査</li> </ul> |                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ シーズ調査</li> </ul>                                            |
|                                     | ハンドリング技術の改善            | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 油中解砕法の影響</li> <li>・ 石炭との共解砕の影響</li> </ul>                       |                                                                                                 |                                                                                                      |
|                                     | 使用技術の改善<br>— リサイクルプロセス | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 回収考慮型の触媒製造技術調査</li> <li>・ 新回収技術調査</li> </ul>                    |                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ シーズ調査</li> <li>・ シーズ調査</li> </ul>                           |

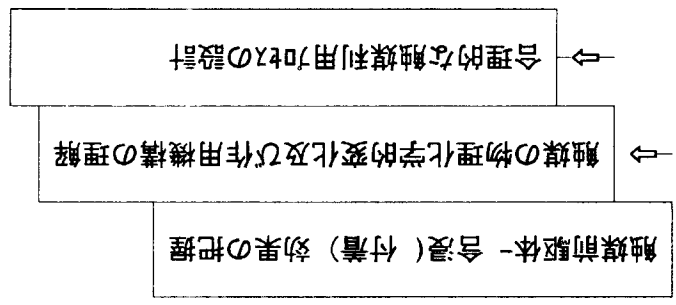
| 触媒種              | 改善項目                                       | 必要な研究課題                                                                                              | 目標値                                                                                          | 実施上の問題点など                                                                                 |
|------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| γ-水酸化鉄<br>(NBCL) | 触媒使用量の低減                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>循環CLB中ヒドライトの活性劣化原因の究明と防止対策</li> </ul>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>定常時触媒使用量 1%→0.5%</li> <li>触媒コスト400円/t-d.c.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>BSU装置ではスライ-粘度の面からCLB循環量に限界がある</li> </ul>           |
|                  | 水酸化鉄系鉄鉱石の性能向上                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>リテナイト系鉄鉱石の改質と油中粉砕による液化性能の向上</li> <li>油中粉砕特性の把握</li> </ul>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>触媒コスト300円/t-d.c.</li> </ul>                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>各種リテナイト系天然鉄鉱石の入手<br/>(現在、蒙州ロリバー産のみ入手可能)</li> </ul> |
| 触媒付着炭<br>(三井造船)  | 触媒粒子径のコントロール                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>調製条件と粒子径の関係</li> </ul>                                        |                                                                                              |                                                                                           |
|                  | ヒドライト生成条件と液化性能                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>触媒前駆体の化合物形態と硫化条件およびヒドライトの性状</li> <li>溶剤中への触媒前駆体の分散</li> </ul> |                                                                                              |                                                                                           |
| 鉄系天然鉱物<br>(小方委員) | 天然鉱物との併用による性能向上                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ex: Mo鉱石</li> </ul>                                           |                                                                                              |                                                                                           |
|                  | 天然ヒドライト粉砕性の改善<br>(Fe <sub>1-x</sub> Sへの転換) | <ul style="list-style-type: none"> <li>反応条件と粉砕性改善効果の把握</li> <li>基礎データの取得</li> </ul>                  |                                                                                              |                                                                                           |
|                  | 鉄鉱石の利用(Fe <sub>1-x</sub> Sへの転換)            |                                                                                                      |                                                                                              |                                                                                           |
| 鉄系天然鉱物           | 鉄鉱石の利用<br>ラファイトの利用                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>基礎データの取得</li> </ul>                                           |                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>予熱器スケール防止対策</li> </ul>                             |
|                  | 合成酸化鉄の利用                                   |                                                                                                      |                                                                                              |                                                                                           |

液化触媒まとめ

95.12.20 CCTC

| 区分       | 出発原料                                           | 開発要素                                 | 製造法                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 反応開始時の化学組成／物理性状                                                                                                                                        | 添加時の形態             | 試験規模                              | 備考             |
|----------|------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------|
| (1) 天然鉱物 | 天然パイライト<br>(FeS <sub>2</sub> )                 | ①粉砕技術の改良<br>・微粉砕法、<br>・石炭との共粉砕法      | 湿式粉砕                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | FeS <sub>2</sub> 平均粒径 0.7 μm<br>Fe    43.5 wt%    比表面積 10.5 m <sup>2</sup> /g<br>S     45.3           細孔容積 0.039ml/g                                   | スラリー状<br>触媒濃度60wt% | 250 kg/h粉砕テスト<br>(150 t/d PP用)    |                |
|          |                                                | ②原料粉砕性の改善<br>・ロタイト化の効果               | FeS <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → Fe <sub>1-x</sub> S<br>300-500 °C、PH <sub>2</sub> 0.5-1、1-0.1h                                                                                                                                                                                                           | Fe <sub>1-x</sub> S                                                                                                                                    | スラリー状              |                                   |                |
| (2) 合成品  | 鉄鉱石<br>(Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )       | ①原料粉砕性の改善およびヒータースケールの防止<br>・ロタイト化の効果 | Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> + H <sub>2</sub> + S → Fe <sub>1-x</sub> S                                                                                                                                                                                                                                    | Fe <sub>1-x</sub> S                                                                                                                                    | スラリー状              |                                   |                |
|          | 鉄鉱石、鉄スラッグ<br>(Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ) | ①パイライト合成法<br>・高性能化、コストの低下            | Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → FeSO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O<br>FeSO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O + S → FeS <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub><br>FeS <sub>2</sub> の湿式解砕→                                                                                             | FeS <sub>2</sub> 92 wt%    平均粒径 0.4 μm<br>Fe <sub>1-x</sub> S    3            比表面積 12m <sup>2</sup> /g<br>FeSO <sub>4</sub> 4            細孔容積 0.17ml/g | スラリー状<br>触媒濃度45wt% | 10 kg/h 製造テスト                     |                |
|          |                                                | ②γ-水酸化鉄の開発<br>・高性能化                  | Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → FeSO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O<br>FeSO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → Fe(OH) <sub>3</sub><br>Fe(OH) <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> → FeOOH<br>FeOOHのろ過、乾燥、湿式粉砕 | FeOOH            平均粒径 0.4 μm                                                                                                                           | スラリー状<br>触媒濃度25wt% | ラベスケール                            |                |
|          |                                                | ③付着担持法の開発                            | Fe鉱石 + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → FeSO <sub>4</sub><br>FeSO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> OH → Fe(OH) <sub>3</sub><br>石炭 + Fe(OH) <sub>3</sub> → ろ過、乾燥担持                                                                                                                                              | Fe(OH) <sub>3</sub> 石炭表面へ<br>分子レベルで分散                                                                                                                  | 処理炭の混合             | ラベスケール<br>10 kg/h 製造テスト<br>予定(H8) |                |
| (3) 天然鉱物 | 鉄鉱石<br>パイライト                                   | 基礎データの取得                             | 粉砕調製                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Fe 65、Si 1.9 wt%<br>Fe 55、Si 1.5、Al 2.3、Ni 1.0 wt%                                                                                                     | スラリー状              | ラベスケール                            | 立地サイト<br>資源の利用 |
|          | 鉄鉱石                                            |                                      | 合成酸化鉄                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                         |                    |                                   |                |

目標：鉄系触媒の $\text{P}7\text{f}-\text{P}7\text{f Max}$



1. 液化触媒の特殊性

- ・気泡懸濁相での使用
- ・反応過程における触媒の化学変化

液化油収率は、触媒の活性のほかこれらの要素の和を把握しているもので、この結果に頼った $\gamma$ - $\text{P}$ のみでは触媒性能を向上させる知見は得にくい。  
液化反応過程における触媒成分の変化と作用を理解し、この知見を性能向上に結びつけることが必要。

理解のための要素

- (1) 液化反応過程における触媒成分と石炭粒子の接触状況
- (2) 液化反応過程における触媒前駆体 $\rightarrow$ 触媒成分の化学組成変化
- (3) 触媒成分の活性 (分解、水素化)

II. 最近の研究成果

これまでの知見

(1) 触媒成分の活性

- ・触媒成分がもっている基本活性には差があるが、液化性能と同じ傾向であるとはかぎらない

## (2) 石炭/ 触媒間の接触 ( 資料-1 )

触媒と石炭の接触度を高める方法として、スラリー調製段階においてはつぎの手段が有効

- ・ 触媒粒子を微細化して表面積を増し、スラリー中に分散させる
- ・ 触媒粒子の分散をよくするため、スラリー調製において界面活性剤を利用する
- ・ 石炭粒子表面に触媒成分を付着させ、反応の場まで持ち込む

## (3) 反応過程での化学組成の変化 ( 資料-2、3 )

- ・ 添加した 4 種の触媒成分とも、触媒は反応過程でピロタイトに転換する
- ・ ピロタイトに変化したのち、S/Fe比の変化を伴った結晶成長が見られる
- ・ 硫化後のピロタイト結晶子サイズ が小さいほど液化活性は高い

(結晶の成長はピロタイトが凝集し表面積を減らす作用であり、ピロタイト前駆体を高分散させた効果を相殺すると推測される)

## III. 触媒性能向上のための課題

昇温/ 反応過程における、触媒の物理化学的变化と石炭の変化との関係を理解することが、触媒作用を理解するための基本と考えられる。

反応開始時の触媒成分 ( $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) と

- ・ 昇温～反応過程における石炭との接触状況
- ・ ピロタイトの凝集状況
- ・ ピロタイトの生成状況( 生成温度と石炭分解温度の関係)
- ・ ピロタイトの結晶形態 ( S/Fe比) と物性の変化

および物理的分散と付着処理における上記データのちがい

## (1) 付着炭法の理解と応用( 資料-4)

### 付着炭法

- ・ 石炭の表面に水酸化鉄を分子レベル で付着させ (硫酸鉄/ アンモニア/石炭、の混合で水酸化鉄を合成し乾燥/ 調製する) 反応工程に導入する
- ・ 液化性能は 4 種の触媒のなかでは唯一添加量 1 wt%以下で天然パイライト 3 wt% 添加に匹敵する液化油収率が得られる

触媒成分をスラリー中に物理的に分散させるよりも、石炭表面へ分子レベル で付着させ予熱～液化反応条件下でピロタイトを生成させて高分散を果たすことが石炭との接触度を増し液化性能を高めることができる、と推測される。

⇒微粉碎触媒であっても反応過程における石炭との接触はなお不足している( 触媒=ス の高い状況が生じている)

### 本法の課題

- 石炭／溶剤スラリー調製段階および反応過程における触媒成分と石炭の接触状況の把握
- ピロタイト結晶の成長／凝集状況（物理的に分散させた場合とのちがい）
- 部分処理が全量処理と同じ効果を示す理由

### (2) 昇温⇒反応過程における石炭と触媒成分の挙動を理解するための研究

#### ①要因

- 温度、時間
- 添加触媒の種類と粒径
- 褐炭、瀝青炭

#### ②検討項目

- 昇温過程における石炭分解温度とピロタイト生成温度（域）の関係
- ピロタイトの分散（石炭との接触）状況、これらと石炭分解との関係

#### ③目標

- 炭種、触媒ごとの最適昇温パターンの設計
- 鉄系触媒の液化パフォーマンス Max を実現するパターンの設計

石炭／触媒粒子存在割合のイメージ

量比：触媒 3 wt%添加として、

石炭        A g、密度 1.2、粒子径100  $\mu\text{m}$

触媒 0.03A g、    " 3.5、    " 50、5、0.5、0.05  $\mu\text{m}$  のケースを検討

粒子はすべて球体と仮定

粒子の体積     $V = \frac{4}{3} \times \pi r^3$

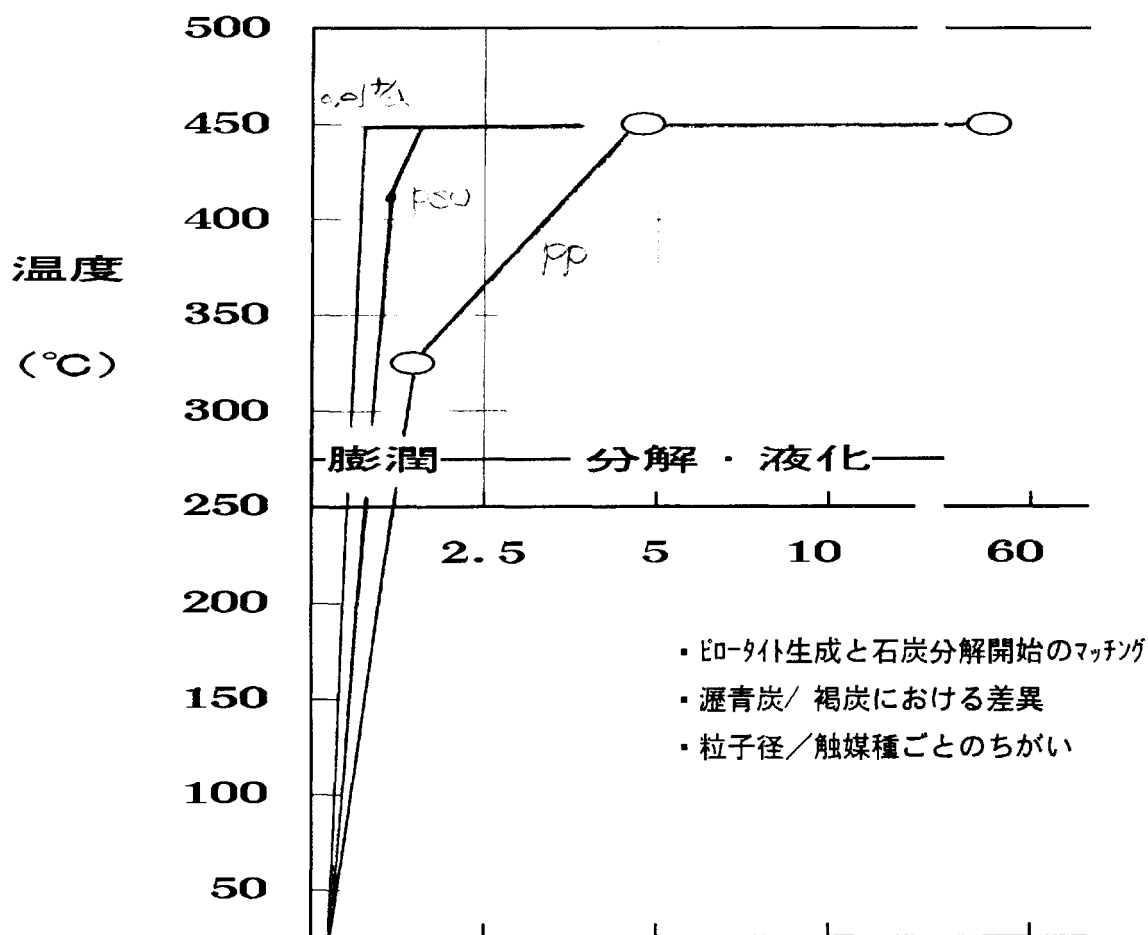
" の表面積     $S = 4 \times \pi r^2$

" の断面積     $S_d = \pi r^2$

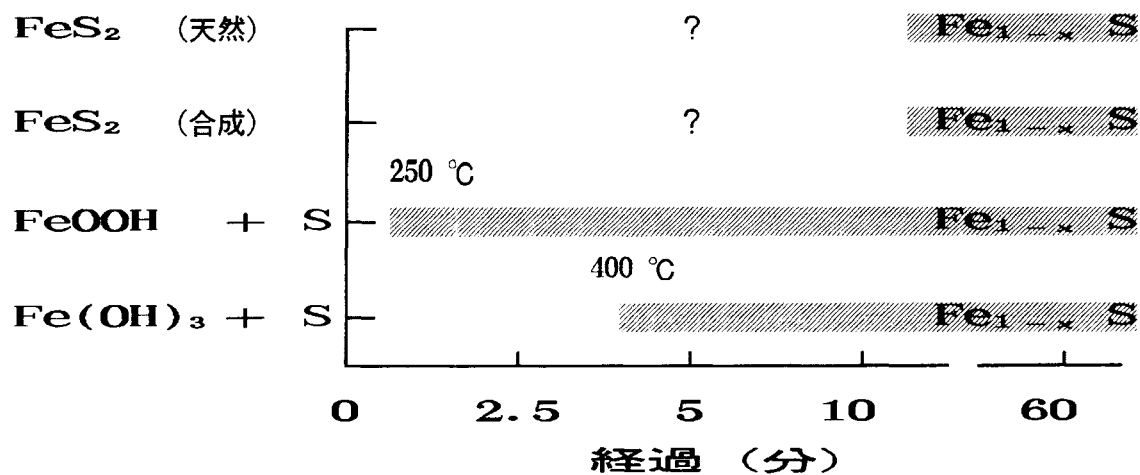
計算結果

| 計算結果              | 50                    | 粒子径( $\mu\text{m}$ )  |                 |                  | 0.05 |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|------------------|------|
|                   |                       | 5                     | 0.5             |                  |      |
| <u>触媒粒子の個数の和</u>  | $8 \times 10^{-2}$    | $8 \times 10$         | $8 \times 10^4$ | $8 \times 10^7$  |      |
| 石炭粒子の個数の和         |                       |                       |                 |                  |      |
| <u>触媒粒子の表面積の和</u> | $2 \times 10^{-2}$    | $2 \times 10^{-1}$    | 2               | $2 \times 10$    |      |
| 石炭粒子の表面積の和        |                       |                       |                 |                  |      |
| <u>触媒粒子の断面積の和</u> | $0.52 \times 10^{-2}$ | $0.52 \times 10^{-1}$ | 0.52            | $0.52 \times 10$ |      |
| 石炭粒子の表面積の和        |                       |                       |                 |                  |      |

(1) 予熱⇒反応器昇温曲線



(2) 触媒⇒ピロタイトの生成



反応過程における触媒形態の変化

95.11.28 CCTC

(1) 第32回 石炭学会議発表論文より19 $\mu$ -タフトの結晶子サイズと液化反応活性(NBCL)

①  $\gamma$ -FeOOH は 250℃で $\mu$ -タフトへと転換する。結晶形態の推定： $\text{Fe}_7\text{S}_8 \sim \text{Fe}_9\text{S}_{10}$   
 反応後(450℃、60分)、結晶の成長を観察。結晶形態の推定： $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ より低硫黄  
 結晶成長とともにS/Feは低下すると考えられる。

② 硫化後の結晶子サイズが小さいほど液化活性は高い(HS大、THFI少)。

しかし反応後のサイズは200 Åとほぼ同一であった。

温度： $\gamma$ -FeOOH 250℃  
 形態： $\gamma$ -FeOOH  $\rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{S} \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{S}$   
 S/Fe: 1.14 ~ 1.11 < 1.09

③ 液化反応が活発におこる温度域で存在する $\mu$ -タフトの形態が液化反応を決定づけていると見られる。

22石炭付着型鉄系液化触媒の反応機構の検討(三造)

① 水酸化鉄を $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気、400℃、60分で処理した硫化物の形態は $\mu$ -タフトであった。

| 出発物質                          | $\mu$ -タフト形態                         | 結晶径Å | 粒子径 $\mu\text{m}$ |
|-------------------------------|--------------------------------------|------|-------------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ AWIP | $\text{Fe}_{0.91}\text{S}$ S/Fe=1.10 | 270  | 0.1               |
| ” CB担持AWIP                    | $\text{Fe}_{0.90}\text{S}$ =1.11     | 270  | 0.05              |
| $\text{FeS}_2$ SIS            | —                                    | 1000 | 0.3               |

② 1-x が小さいほど(S/Feが大きいほど)液化活性は高かった。

③ 液化性能の高い要因として、担持による高分散効果のほか、硫化物の形態による可能性がある。

(2) 「酸化鉄触媒による予熱器へのスケール付着とその防止の可能性」(液化触媒検討会7月度 NCOL)① 観察結果

・ 高温下で酸化鉄は中間体を経て $\mu$ -タフトにまで変化する。生成した微細な $\mu$ -タフトは短時間で0.1 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  の粗大結晶に成長する。

② 以上より予熱域におけるスケール生成メカニズムをつぎのように推定

- ・ 酸化鉄と硫黄を含む石炭スラリーは、加熱によって中間体を経て $\mu$ -タフト結晶を生成する。
- ・ この $\mu$ -タフト結晶は、予熱炉の高温部(400℃)において粗大結晶に成長する。
- ・ この過程で石炭微粒子や無機質粒子を巻き込んでスケールとして沈着する。
- ・ しかし活性な $\mu$ -タフト結晶の周囲に十分な石炭分子があると、結晶の粗大化が妨げられる。

③ スケール生成の抑制策

- ・ 予熱温度を400℃以下に保持する。
- ・ 石炭に触媒を含浸担持しておき、予熱ゾーンで活性な $\mu$ -タフト結晶の周囲に石炭分子の壁をつくり、粗大化を防ぐ。

PETCにおける含浸（付着）処理に関する研究

## ・ Effect of catalyst dispersion on coal liquefaction with iron catalysts

A.V.Cugini, et al. Energy & Fuels 1994, 8, 83-87

鉄系触媒を使う場合、触媒前駆体と活性種のちがいを理解する必要がある。

触媒前駆体を含浸処理（impregnation）することにより、微粒子を物理的に混合する方法よりも高い転化率を得た。これは含浸処理が、①触媒前駆体を石炭上に高分散させるとともに、②その状態を前駆体が活性種に転換するまで維持する、働きを示すからと考えられる。前駆体を物理的に分散させた場合、粒子の凝集がおこりうる。

## ・ Method for dispersing catalyst onto particulate material

B.R.Utz, et al. Mar. 17, 1992

触媒前駆体の微粒子を石炭や微粒子物質上に分散させる方法

まず石炭や微粒子状物質と金属塩の混合物をつくる。ここに例えばアンモニアを加えれば石炭表面上に触媒前駆体である水酸化物を沈殿させることができ、これらは硫化物へと転換することにより触媒として活性化することができる。

## ・ Development of a dispersed iron catalyst for first stage coal liquefaction

A.V.Cugini, et al. Catalyst Today 19(1994) 395-408

PETCによる液化用微粒子触媒の調製法、二つのステップからなる

①石炭へ硝酸鉄水溶液を含浸（つづいてアンモニアと接触させ水酸化鉄へ転換させる）させる工程

② $H_2/H_2S$  雰囲気下で、適当な予備処理（時間、温度）によりピロ-タイトを生成させる工程

リノ炭の場合、予備処理は275 °C、0.33h が適当

以上により、Mo触媒に匹敵する性能の活性をもつ高分散鉄触媒を調製することができた。

## 液化残渣からのパイライト分離法（オイルアグロメレーション、フローテーション法）

石炭液化残渣中に含まれるパイライトを選鉱選炭の技術を応用して分離回収する可能性について検討してみる。この検討は別添文献を参考にしているが、基本的考え方を整理してみたい。

### １．分離方式について

#### （１）浮遊選別法（カラムフローテーションを含む）

残渣を微粉碎又は微粒化（ $-10\mu\text{m}$ 程度）して水スラリーとし、パイライトを優先選別する。金属鉱山ではパイライト、ガレナ（方鉛鉱）、スファレライト（亜鉛鉱）（いずれも鉱化鉱）を $-200$ メッシュ程度で浮遊選鉱している。（日鉱豊羽）

#### （２）オイルアグロメレーション法（コンバートル法）

別添CANMETの文献参照

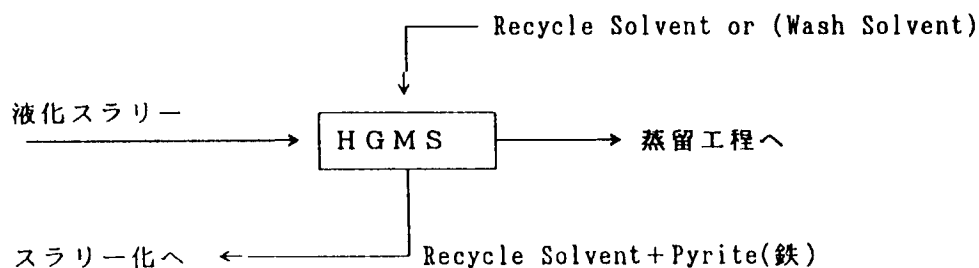
#### （３）磁力選別法（HGMS）

##### ①基本技術と考え方

HGMS法は粘土から鉄分（酸化鉄）を除去する方法等として開発されている。

粘土を水でスラリーとしHGMSで微量成分である鉄を除去する方法である。この方法を応用する。

##### （a）石炭液化工程の液化スラリーをHGMSにて分離する方式



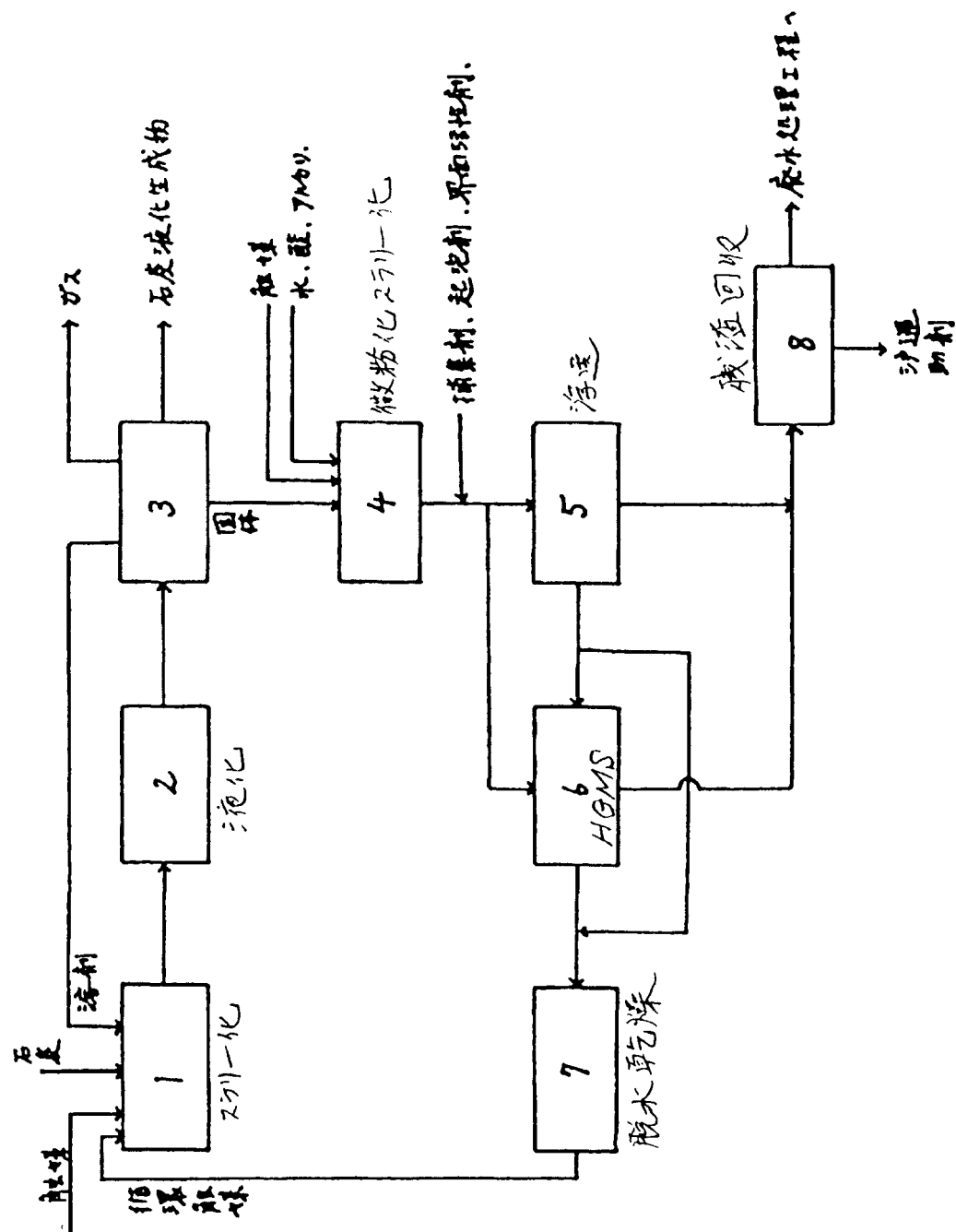
この方式が成立するための条件

液化スラリー中でパイライトの相当量が単体分離していること



図中：1…第1スラリー化工程、2…水素化溶解工程、3…ガス、液体、固体分離工程、4…第2スラリー化工程、5…浮遊分離機、6…磁力分離機、7…脱水乾燥機、8…浮遊補助剤回収機。

第 1 図



## Beneficiation of coal-heavy oil coprocessing residue by oil-phase agglomeration\*

Abdul Majid, R. D. Coleman, F. Toll, G. Pleizier, Y. Deslandes and M. Ikura†

*Institute for Environmental Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R9*

† *CANMET, Natural Resources Canada, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0G1*

*(Received 22 September 1994)*

Surface characterization techniques (scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy) were used to examine toluene-insoluble solids from coprocessing of coal and heavy oil in order to evaluate their physical separation potential. Washability studies, using float-sink tests, were also carried out to provide an empirical estimate of the ash separation attainable. On the basis of the results, agglomeration tests were performed in an attempt to optimize the beneficiation of the organic matter in the residue pitch. Ash rejection in these tests ranged from 30 to 40%. Analysis of the ash from the agglomerated and reject fractions suggested that most of the iron was retained in the agglomerates.

(Keywords: coal-oil coprocessing; residues; oil-phase agglomeration)

The liquid-phase agglomeration technique developed at the National Research Council of Canada can play a major role in the beneficiation of finely divided carbonaceous solids<sup>1-4</sup>. The principle of selective liquid-phase agglomeration is the preferential wetting of a specific solid component in liquid suspension, by a second, immiscible liquid. The amount of second, or bridging liquid, controls the formation and growth of agglomerates formed from the selected component. Surface tension forces in the capillaries between the agglomerated particles bind them together. This technique as the advantage of rejecting non-wetted solid impurities while maintaining high recovery of combustible carbonaceous material.

The work described here concerns the beneficiation of the solid residue from a coal-heavy oil coprocessor. In the coprocessing reactor an iron sulfate catalyst precursor is eventually converted to pyrite or pyrrhotite under severe hydrogenation conditions. Iron sulfides cannot be readily separated from a hydrophobic matrix, owing to their hydrophobic character<sup>5</sup>. This fact may be utilized advantageously in de-ashing of vacuum pitch, where it is beneficial to leave the iron compounds in the cleaned oil, thereby reducing catalyst makeup requirements. Surface chemical characteristics play an important role in the selective separation of one component from a complex mixture such as coprocessing residue<sup>3</sup>. In this work, the surface characteristics of toluene-extracted solids from coprocessing residue were studied, using SEM

and XPS, to evaluate the potential for their separation by means of oil phase agglomeration.

Ash dissemination, size and degree of liberation are also primary determinants for separation. The degree to which a carbonaceous material can be beneficiated by agglomeration is limited by the extent to which the ash can be liberated from the material<sup>5</sup>. Washability characteristics derived from float-sink analysis and specific gravity fractionation<sup>6</sup> usually provide a good measure of the degree of dissemination of the ash associated with coal. In this investigation, float-sink tests on the toluene-extracted solids from coprocessing residue provided an empirical measure of ash separation attainable. The selective de-ashing of pitch residue from a coprocessing reactor was attempted by selectively agglomerating the hydrocarbon-rich fraction, using a suitable oil as the bridging liquid. A number of conditioning treatments to improve ash removal were also examined.

### EXPERIMENTAL

#### Materials

The vacuum residue was obtained from a CANMET bench-scale coal-oil coprocessor. The composition of this test sample is reported in *Table 1*. Pitch samples (100 g) were dispersed in distilled water (500 ml) and ground using 2 kg of 6 mm zirconia balls in a 25 cm porcelain ball mill. The average particle size of the ground material was  $9.8 \pm 1.4 \mu\text{m}$  as measured with a Malvern particle sizer.

\* Presented in part at the 205th National Meeting of the American Chemical Society, Denver, CO, April 1993. RCC No. 37590

### Surface analysis

Scanning electron micrographs were recorded using samples coated with a thin carbon layer to impart conductivity. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with monochromatic Al K $\alpha$  radiation and dry samples pressed into indium foil. Survey spectra were collected using a pass energy of 188 eV, and high-resolution spectra were recorded with a 22 eV pass energy. An electron flood gun was used to neutralize the charge during the experiment. Bonding energies were referenced to the carbon-carbon bond, which was assigned a bonding energy of 284.6 eV. Atomic compositions were estimated using standard programs provided with the instrument. During analysis, the pressure inside the instrument was always  $< 5 \times 10^{-9}$  torr ( $0.67 \times 10^{-6}$  Pa).

### Float-sink tests

Triplicate samples of ground coprocessing residue were extracted with toluene in a Soxhlet apparatus. Each sample was wrapped in three layers of Whatman No. 2 filter paper to ensure that no solids were lost into the toluene. The toluene extract was diluted and centrifuged to ensure that no solids were lost during extraction. Three separate extractions with fresh solvent were made on each sample to ensure removal of all soluble organic material.

Float-sink tests on the extracted solids were carried out using Certigrav liquids having specific gravities of 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.8, 2.0 and 2.2. Each separated fraction was analysed for ash using a Leco proximate analyser. Size analyses were conducted on the extracted residue and on the specific gravity fractions using a Malvern particle sizer.

### Agglomeration

A slurry containing 10–20 g of ground pitch was first conditioned with an appropriate reagent by agitation in

a blender at  $250 \text{ rev s}^{-1}$  for 1 min; thereafter the agitation rate was reduced to  $150 \text{ rev s}^{-1}$ . Bridging liquid was then added dropwise, with mixing, until discrete agglomerates formed. At this stage the blending rate was increased to  $200 \text{ rev s}^{-1}$  for 2–3 min to facilitate ash liberation. The pitch agglomerates were then separated from the suspending aqueous phase by screening on a  $149 \mu\text{m}$  sieve. The product was washed several times with distilled water, dried at  $100^\circ\text{C}$  and then ashed to determine the degree of beneficiation. The aqueous phase ( $< 149 \mu\text{m}$  fraction) was returned to the blender and the residual carbon was floated using a frother. The froth was carefully removed, dried and designated as secondary product. The remaining aqueous phase was transferred to a preweighed glass beaker and the contents were dried in an oven at  $110 \pm 10^\circ\text{C}$  to constant weight. The difference between the final and initial weights of the beaker was taken as the amount of aqueous-phase ash.

## RESULTS AND DISCUSSION

Washability studies using float-sink tests are routinely used to determine the relative ease of separation of coal from refuse<sup>6</sup>. These studies are usually helpful in determining the efficiency of a separation process or what might be done to improve its performance. The authors' experience with coal beneficiation using oil-phase agglomeration is also consistent with the usefulness of these tests in determining the suitability of this technology for cleaning different types of coals.

### Float-sink tests

The float-sink process can be subdivided into two processes involving ash liberation and coal cleaning<sup>6</sup>. In the liberation process, the bonds between coal and impurities are fractured. In the separation process, the resulting liberated particles are sorted using a dense medium. One fraction is a float product rich in coal; the other is a high-ash reject. These tests provide information on the theoretically attainable separation. However, in actual coal cleaning processes the separation may be incomplete; some sink material always reports to the clean coal product and some float material to the refuse<sup>7</sup>.

Table 2 summarizes the float-sink analysis data for the toluene-extracted solids from coprocessing residue. No material floated at  $< 1.4$  specific gravity. As the specific gravity was increased from 1.5 to 2.2, successive samples of float material, with increasing ash contents, were removed from the starting material. The quality of these separated fractions was very different from that of

**Table 1** Composition (wt%) of CANMET coprocessing residue

|                                                |                   |
|------------------------------------------------|-------------------|
| C                                              | 77.5              |
| H                                              | 6.2               |
| N                                              | 1.2               |
| S                                              | 4.4               |
| Al                                             | 4.3 <sup>a</sup>  |
| e                                              | 20.5 <sup>a</sup> |
| Si                                             | 3.0 <sup>a</sup>  |
| Toluene-extracted solids (TES)                 | $29.7 \pm 1.3$    |
| Ash at $600^\circ\text{C}$ (feed)              | 11.8              |
| Ash at $600^\circ\text{C}$ (TES)               | 37.3              |
| Average particle size of ash ( $\mu\text{m}$ ) | 10                |

<sup>a</sup> Ash basis

**Table 2** Float-sink data (wt%) for toluene-extracted solids from coprocessing residue

| Specific gravity (1)   | Individual fractions |         |       | Cumulative floats |         |       | Cumulative sinks |         |        | Ordinate Z (11) |
|------------------------|----------------------|---------|-------|-------------------|---------|-------|------------------|---------|--------|-----------------|
|                        | Yield (2)            | Ash (3) | C (4) | Yield (5)         | Ash (6) | C (7) | Yield (8)        | Ash (9) | C (10) |                 |
| 1.4 $\times$ 1.5 float | 12.3                 | 3.1     | 19.1  | 12.3              | 3.1     | 19.1  | 100              | 37.3    | 100    | 6.2             |
| 1.5 $\times$ 1.6       | 1.5                  | 10.1    | 2.1   | 13.8              | 3.9     | 21.2  | 87.7             | 42.1    | 80.9   | 13.1            |
| 1.6 $\times$ 1.8       | 8.3                  | 19.0    | 10.7  | 22.1              | 9.5     | 31.9  | 86.2             | 42.7    | 78.8   | 18.0            |
| 1.8 $\times$ 2.0       | 17.8                 | 26.0    | 21.0  | 39.9              | 16.9    | 52.9  | 77.9             | 45.2    | 68.1   | 31.0            |
| 2.0 $\times$ 2.2       | 25.7                 | 39.4    | 24.8  | 65.6              | 25.7    | 77.7  | 60.1             | 50.8    | 47.1   | 52.8            |
| Sink 2.2               | 34.4                 | 59.4    | 22.3  | 100               | 37.3    | 100   | 34.4             | 59.4    | 22.3   | 82.8            |

**Table 3** Comparison of float-sink data for toluene-extracted solids (TES) from coprocessing residue and unreacted feed coal

| Specific gravity | Yield (wt%) |           | Ash (wt%) |           | Carbon (wt%) |           | Carbon:ash ratio |           |
|------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|--------------|-----------|------------------|-----------|
|                  | TES         | Feed coal | TES       | Feed coal | TES          | Feed coal | TES              | Feed coal |
| 1.4 × 1.5 float  | 12.3        | 50        | 3.1       | 12.0      | 30.6         | 53.4      | 9.9              | 4.5       |
| 1.5 × 1.6        | 1.5         | 40.3      | 10.1      | 18.9      | 27.6         | 39.6      | 2.7              | 2.1       |
| 1.6 × 1.8        | 8.3         | 4.6       | 19.0      | 23.7      | 25.4         | 4.3       | 1.3              | 0.18      |
| 1.8 × 2.0        | 17.8        | 3.1       | 26.0      | 44.0      | 23.2         | 2.1       | 0.9              | 0.05      |
| 2.0 × 2.2        | 25.7        | 0.5       | 39.4      | 64.2      | 19.0         | 0.2       | 0.48             | 0.003     |
| Sink 2.2         | 34.4        | 1.5       | 59.4      | 80.4      | 7.4          | 0.4       | 0.21             | 0.005     |

**Table 4** Representative properties of coal lithotypes\*

| Lithotype | General appearance                        | Specific gravity         | Ash (wt%)                 |
|-----------|-------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Vitrain   | Uniform shiny black                       | 1.3                      | 0.5-1 (mainly plant ash)  |
| Clarain   | Laminated, composed of shiny & dull bands | 1.3                      | 0.5-2.0                   |
| Durain    | Dull, nonreflecting, poorly laminated     | 1.25-1.45                | 1-5 (much extraneous ash) |
| Fusain    | Charcoal-like fragments                   | Soft 1.35-1.45, hard 1.6 | 5-10                      |

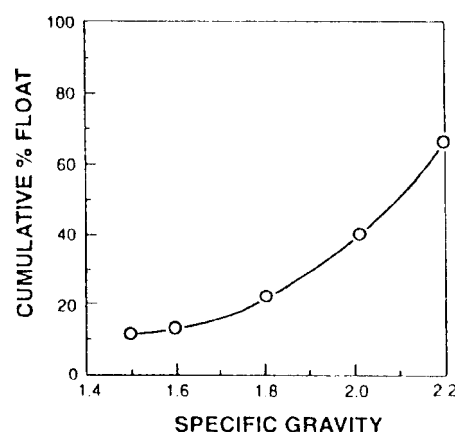
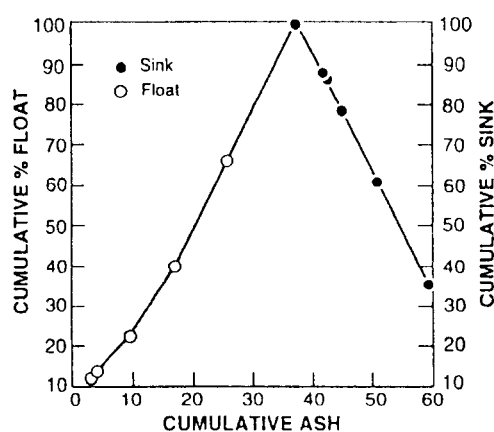
\* Ref. 9

typical coprocessing feed coals. In all cases, the ash content of the material separated at any specific gravity was much less than that of typical unreacted coal separated at the same specific gravity.

The data for toluene-extracted solids (TES) from coprocessing residue and unreacted feed coal are compared in *Table 3*. Float fractions separated from TES at specific gravity 1.4-1.6 appear to be unreacted coal. A comparison of the ash content of these fractions with that of coal lithotypes<sup>9</sup>, *Table 4*, suggests that these fractions are unreacted durain and fusain from the feed coal. The higher carbon content of the remaining fractions from TES, compared with the corresponding fractions from feed coal, suggests that during treatment in the coprocessor the ash liberated is coated with layers of carbonaceous material. This is consistent with the results of SEM surface analysis, which clearly demonstrate that the solid particles of the residue are more or less coated with carbonaceous material.

Experience with oil agglomeration has shown that particles of specific gravity > 2 are too hydrophilic to be oil-wetted and collected as agglomerates. If it is assumed that the particles in the coprocessing residue behave similarly, then it should be possible to predict the amount of coprocessing residue solids that can be selectively separated from the oil phase. The data from the float-sink tests are plotted in *Figures 1* to *3* as washability curves. *Figure 1*, cumulative weight per cent floats against specific gravity fraction (*Table 2*: column 5 vs. 1), shows the theoretical yield of washed product from the toluene-extracted solids for any specific gravity of separation. It is evident from this curve that a maximum of 60 wt% of the solids has a specific gravity > 2 and therefore may be rejected to the aqueous phase during agglomeration.

*Figure 2* shows two curves of cumulative ash in the float product (*Table 2*: columns 5 vs. 6) and the sink

**Figure 1** Washability curve, showing yield of float product separable at different specific gravities**Figure 2** Washability curve, showing cumulative ash in the float and sink specific gravity fractions

fraction (*Table 2*: column 8 vs. 9). These curves give the theoretical percentage ash of the washed product and sink fractions at any given yield of washed product. These plots suggest that ~50 wt% of the total ash is contained in the 60 wt% float product separated at specific gravity > 2. These results also suggest that theoretically it might be possible to reduce the ash content of the pitch by 50%, provided that the sample is ground to the ash liberation size.

The plot shown in *Figure 3*, known as the elementary ash curve<sup>6</sup>, is a derivative of the cumulative percentage

**Table 5** Concentrations (at.%) of elements by XPS

|    | 1.5 Floats | 2.2 Sinks  |
|----|------------|------------|
| C  | 91.5 ± 0.5 | 85.2 ± 0.5 |
| O  | 3.9 ± 0.2  | 8.7 ± 0.4  |
| N  | 3.6 ± 0.3  | 3.9 ± 0.3  |
| S  | 1.0 ± 0.1  | 1.7 ± 0.2  |
| Ca | <0.05      | 0.5 ± 0.1  |

The combination of SEM and XPS data provides information that allows speculation on the structure of the samples. XPS provides information on the topmost 10 nm layer of the particle. The fact that no Fe, Cu, Al or Si is seen in the XPS spectra for either sample suggests that the particles are covered with a layer of organic material. This organic layer consists mostly of carbon atoms with small amounts of O, N and S, suggesting that functionalities such as C-OH, C=O, HO-C=O, C-NH<sub>2</sub> and C-SH could be present. The high-resolution spectra of the carbon peak also suggest the presence of some functionalities. In the 2.2 sinks some calcium was detected in association with a higher oxygen concentration, suggesting the presence of CaCO<sub>3</sub> or oxides of calcium. The fact that Ca is observed at all suggests that the organic layer covering these particles is thinner, or less uniform (patchy), in the 2.2 sinks. These results indicate that the sink fraction is more hydrophilic than the float material, making a separation based on surface selectivity possible.

#### Beneficiation by oil-phase agglomeration

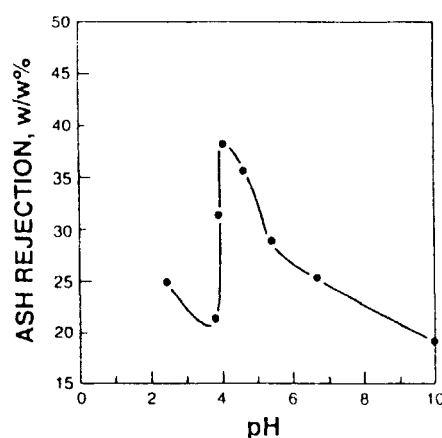
The results from the washability studies, as well as the surface analysis data, suggest that components in the pitch ash are finely disseminated. Spherical agglomeration techniques are well suited to handle solids in such a finely divided state<sup>5,9</sup>. Several tests were carried out to agglomerate the carbon from a wet, ground pitch sample (average particle size  $9.8 \pm 1.4 \mu\text{m}$ ) slurried in water, using Stoddard solvent, no. 4 fuel oil or dodecane as bridging liquids. Conditioning agents added to render the surface of the ash particles more hydrophilic included tannic acid, sodium silicate, sodium hydroxide, sodium oxalate, hydrogen peroxide, copper nitrate, iron sulfate and aluminium nitrate. Other variables investigated included slurry pH and the amount and type of collector oil.

**Effect of pH.** One objective was to explore the possibility of selective separation of the carbon and iron compounds from the siliceous solids. This would allow a reduction in overall catalyst use if the pitch was recycled. Previous work<sup>1</sup> demonstrated that pH has a significant effect on the selective agglomeration of iron in the presence of siliceous matter, provided that the siliceous matter is liberated. Several tests were performed to investigate the effect of pH on the beneficiation of coprocessing residue by oil-phase agglomeration. The pH of the slurry was adjusted by HCl or NH<sub>4</sub>OH. The results are summarized in Figure 6, which shows weight per cent ash rejection as a function of the pH of the slurry. A dramatic effect of pH was observed. Best ash rejection was achieved at pH 4–5. This improvement in ash rejection may be related to the point of zero charge<sup>10</sup>, at which there is in theory no ionized charge at the surface of the particles and therefore a maximum carbon

hydrophobicity should appear<sup>11</sup>. This should lead to higher carbon recovery by oil-phase agglomeration. The point of zero charge for coals varies between pH 2 and pH 7 depending on rank, degree of oxidation etc.<sup>12</sup>. The clay minerals illite, montmorillonite and kaolinite, which are usually the major ash constituents of coals, are expected to be negatively charged in this pH range<sup>13</sup>, and therefore should remain dispersed in the aqueous phase; this would account for the steep rise in ash rejection seen in Figure 6.

**Effect of conditioning agents.** The effects of various conditioning agents on ash separation are demonstrated in Table 6; the results are compared with blanks at the same pH. None of the additives gave results better than that achieved at pH 4–5.

**Effect of oil characteristics.** The type of oil used as the bridging agent is as important as its concentration in the agglomeration of hydrophobic materials<sup>5</sup>. Lighter, more refined oils, having a high alkane content, are usually more efficient for selective agglomeration, especially when the rejection of siliceous material is an important consideration. In addition to their more

**Figure 6** Effect of pH on beneficiation**Table 6** Effect of conditioning agents on the beneficiation of pitch

| Test no. | Conditioning agent <sup>a</sup> | pH  | Ash rejection <sup>b</sup> (wt%) |
|----------|---------------------------------|-----|----------------------------------|
| 1a       | Blank                           | 6.7 | 25.4                             |
| 1b       | Blank                           | 4.2 | 39.0                             |
| 2        | Tannic acid (16)                | 6.7 | 21.2 (25.4)                      |
| 3        | Tannic acid (30)                | 6.7 | 35.3 (25.4)                      |
| 4        | Tannic acid (20)                | 4.0 | 33.9 (22.5)                      |
| 5        | Tannic acid (30)                | 8.0 | 36.2 (23.0)                      |
| 6        | Sodium silicate                 | 7.0 | 34.7 (25.0)                      |
| 7        | Triethylamine                   | 7.0 | 27.1 (25.0)                      |
| 8        | Sodium oxalate (4)              | –   | 22.9                             |
| 9        | Hydrogen peroxide               | –   | 30.5                             |
| 10       | Copper nitrate (3.8)            | –   | 23.7                             |
| 11       | Ferric sulfate (5.4)            | –   | 23.7                             |
| 12       | Aluminium sulfate (4.3)         | –   | 28.0                             |

<sup>a</sup> Values in parentheses represent amount of additive in milligrams per gram of pitch; all tests were carried out using Stoddard solvent as bridging liquid

<sup>b</sup> Values in parentheses are data from Figure 6 at various pH values for tests without conditioning

**Table 7** Ash and iron contents of various fractions of pitch under best separation conditions

| Sample                                  | Yield <sup>a</sup><br>(wt%) | Ash <sup>b</sup><br>(wt%) | Iron content<br>of ash <sup>c</sup><br>(wt%) |
|-----------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| Feed                                    | 100                         | 11.8                      | 24 ± 1 (100)                                 |
| Agglomerated product <sup>d</sup>       | 90                          | 6.9 (57)                  | 29 (77)                                      |
| Secondary product                       | 8                           | 34.1 (25)                 | 19 (23)                                      |
| Aqueous phase ash from<br>agglomeration | 2                           | 100 (18)                  | 0 (0)                                        |

<sup>a</sup> Calculated on the basis of the total of the three products — agglomerates, secondary products and aqueous-phase ash — recovered

<sup>b</sup> Values in parentheses are percentages of total ash

<sup>c</sup> Values in parentheses are percentages of total iron

<sup>d</sup> > 149 µm product

desirable wetting properties, these lighter oils achieve efficient and economical coating of the organic particles during mixing. Denser, more viscous oils are generally less selective for the rejection of siliceous compounds. However, heavier oils, despite their poor selectivity, are usually a good compromise for the beneficiation of oxidized materials because of their ability to condition surfaces, rendering them hydrophobic. Most of the tests were done using Stoddard solvent, a reference oil normally used for comparison purposes<sup>5</sup>. However, tests were also made with dodecane and no. 4 fuel oil. The best results were obtained with no. 4 fuel oil, with which an ash rejection of 43 wt% was achieved. This compares with the 50% ash rejection predicted using float-sink tests. Ash rejection levels with Stoddard solvent and dodecane, under similar experimental conditions, were 30 and 36 wt% respectively.

#### *Distribution of iron in reject and agglomerated fractions*

The quantitative distributions of ash and iron in the feed and various fractions obtained from beneficiation by agglomeration are listed in *Table 7*. Agglomeration under optimum conditions resulted in an ash rejection of up to 43 wt%. ICP-AES analysis of the ash indicated that 77% of the total iron was retained in the agglomerates and 23% lost to the reject. These results suggest that two types of iron species are associated with the pitch. One, derived from iron sulfate catalyst added to the coprocessor and adsorbed at the coal surface, would be expected to remain associated with the coke on the surface of the particles. The other, originating from the mineral matter in the feed coal, would most probably be chemically bound with the inorganic solids. On treatment, the catalytic iron species are more likely to be collected with the agglomerates, whereas the species from the original coal feed would tend to remain with the ash-rich rejects. This is consistent with previous experience of the separation of pyritic sulfur from coal; such sulfur is difficult to separate from the hydrophobic coal matrix because it is itself hydrophobic<sup>14,15</sup>. Preferential collection of catalytic iron with the organic concentrate is beneficial because it could reduce catalyst makeup requirements during pitch recycling, as long as it is available at the particle surfaces.

*Sulfate?*

## CONCLUSIONS

The results of washability studies suggest that the ash particles associated with coprocessing residue pitch are finely disseminated and that the ash liberation size is < 10 µm. The data also predict a theoretical ash reduction of ~50 wt%, provided that the sample is ground to liberation size; grinding to finer sizes could produce better results. SEM and XPS results for the gravity-separated fractions suggest that the solids have an external coating consisting mostly of organic carbon. The lower-specific-gravity fractions have a thicker layer of carbon coating than do the heavier fractions. Liquid-phase agglomeration techniques applied to the coprocessing residue pitch for the selective separation of carbonaceous matter achieved >40 wt% ash rejection. Analysis of the ash from the agglomerated product and the reject material suggests that most of the iron from the added catalyst is retained in the agglomerates. Analysis of the ashed agglomerates showed an iron content of 29 wt%, representing 77 wt% of the total iron in the feed. This would be beneficial, as it could reduce catalyst makeup requirements if the pitch were recycled, provided that it occurs at the particle surfaces. The results also show that, compared with the feed material, the cleaned pitch is considerably poorer in siliceous matter.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Dr C. E. Capes for reading the manuscript and making several valuable comments.

## REFERENCES

- 1 Sirianni, A. F., Capes, C. E. and Puddington, I. E. *Can. J. Chem. Eng.* 1969, **47**, 166
- 2 Puddington, I. E. and Sparks, B. D. *Minerals Sci. Eng.* 1975, **78**, 282
- 3 Capes, C. E., McIlhinney, A. E. and Sirianni, A. F. In 'Agglomeration 77' (Ed. K. V. S. Sastry), AIME, New York, 1977, p. 910
- 4 Sparks, B. D., Farnand, J. R. and Capes, C. E. *J. Sep. Process Technol.* 1982, **3**, 1
- 5 Capes, C. E. and Germain, R. J. In 'Physical Cleaning of Coal — Present and Developing Methods' (Ed. Y. A. Riu), Marcel Dekker, New York, 1982, p. 293
- 6 Corriveau, M. P. and Scharpiro, N. In 'Coal Preparation' (Ed. J. W. Leonard), AIME, New York, 1979, Ch. 4
- 7 Peng, F. F., Walters, A. D., Geer, M. R. and Leonard, J. W. In 'Coal Preparation' (Ed. J. W. Leonard), AIME, New York, 1979, Chapter 18
- 8 McClung, J. D. and Geer, M. R. In 'Coal Preparation' (Ed. J. W. Leonard), AIME, New York, 1979, pp. 1–14
- 9 Capes, C. E. *Can. J. Chem. Eng.* 1976, **54**, 3
- 10 Sirianni, A. F., Coleman, R. D., Goodhue, E. C. and Puddington, I. E. *Can. Min. Met. Bull.* 1968, **61**, 731
- 11 Garcia, A. B., Moineiro, S. R., Martinez-Tarazona, M. R. and Tascon, M. D. *Fuel* 1991, **70**, 1391
- 12 Arnold, B. J. and Alpan, F. *Int. J. Miner. Process.* 1986, **17**, 243
- 13 Mishra, S. K. In 'Fine Coal Processing' (Eds S. K. Mishra and R. R. Klimpel), Noyes, Park Ridge, NJ, 1987, pp. 110–135
- 14 Winschel, R. A. and Burke, F. P. *Fuel* 1987, **66**, 851
- 15 Capes, C. E., McIlhinney, A. E., Sirianni, A. F. and Puddington, I. E. In Proceedings of the 12th Biennial Conference, Institute for Briquetting and Agglomeration, 1971, p. 53