

褐炭・バイオマス由来の低分子量成分と低品位鉄鉱石のコプロセッシング法の検討

(京都大)○長井 英基、蘆田 隆一、三浦 孝一

Co-processing of low rank coal/biomass-derived low-molecular-weight compounds and low-grade iron ore

○Eiki NAGAI, Ryuichi ASHIDA, Kouichi MIURA
(Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

SYNOPSIS: We have recently succeeded in recovering a large amount of low-molecular-weight compounds having a peak around 300 in molecular weight, which we call “Soluble”, by treating of brown coals and/or biomass wastes in non-polar solvent such as 1-methylnaphthalene around 350°C. In this study co-processing of the Soluble and a low-grade iron ore which contains a large amount of FeO(OH) was proposed to produce both light oil and a raw material for iron making called “iron ore/carbon composite (IOC)”. When the mixture of Soluble and the low-grade iron ore was heated up to 300°C, Soluble filled up the layered pore space of 0.8 nm wide which was formed by the dehydration of FeO(OH). When the mixture was further heated over 400°C, the Soluble in the pore space was catalytically cracked to produce light oil in high yield. The low-grade iron ore particles now consisting of Fe₂O₃ and containing high molecular-weight compounds, coke, in the pore space, was expected to be utilized as a high quality IOC.

1. 緒言

褐炭等の低品位炭は豊富であり、将来有望なエネルギー源として期待されている。本研究では、褐炭やバイオマスを無極性溶媒中で 350°C 程度で処理することにより、分子量 300 付近にピークを有する低分子量成分 (Soluble と呼ぶ) を大量に回収することに成功した [1, 2]。Soluble は灰分を含まず、原料とは異なる化学的、物理的性質を有している。Soluble の元素組成は C = 80–83 wt%, H = 6–7 wt%, O = 7–11 wt% と高品位炭並みであり、また Soluble は 100°C 程度で軟化溶解する。このような Soluble のユニークな性状は原料種に依らないため、性状の安定した中間生成物としてさらに化学原料、液体燃料、炭素材料などへと転換されることが期待される。

本研究では、Fig. 1 に示すように、Soluble と FeO(OH) を多量に含む低品位鉄鉱石のコプロセッシングを行うことで軽質油、並びに鉄鋼原料である “iron ore/carbon composite (IOC)” を生産する方法を提案した。Soluble と低品位鉄鉱石の混合物を 300°C まで加熱すると、FeO(OH) の脱水反応により低品位鉄鉱石に形成される 0.8 nm の層状の細孔を Soluble が満たす。その混合物を 400°C 以上に加熱すると、Soluble が制限された細孔空間内でクラッキングを起こし、バルクとは異なる反応により高収率で軽質油を得ることが期待される。また、細孔内に炭素に富む高分子量化合物が残った Fe₂O₃ を主成分とする低品位鉄鉱石粒子は鉄鉱石と炭材の接触が著しく良

好なため、炭材による鉄鉱石の還元が高速に進む良質の IOC として利用できることが期待される [3]。

2. 実験

試料として、オーストラリア産の褐炭である Loy yang (LY) 炭から既報 [1, 2] に報告した工程で作製した Soluble を用いた。また、低品位鉄鉱石として Robe River (RR) を用いた。Table 1 に LY 炭とその Soluble の元素分析値を示す。

Soluble の分解実験に先立ち、RR を 0.8 nm の細孔を発達させるため、窒素流通下で 5K/min の昇温速度で 300°C まで昇温し、0.5 h 保持した。約 0.5 g の Soluble と 0 g、1.25 g、あるいは 2.0 g の前処理を行った RR を 1/2 インチの SUS 管で作った内容積 6 mL の反応管に充填した。これらをそれぞれ “RR(0)/Soluble”, “RR(2.5)/Soluble”, “RR(4)/Soluble” と呼ぶ。それぞれ、窒素を用いて十分にパージした後、300°C に保持された砂浴に浸した。反応管を 5 K/min で 400°C、420°C まで昇温し、砂浴中で 0.5 時間保持した。その後、反応管を水で室温まで素早く冷却した。ガス成分はガスバッグにて回収し、ガスクロにより定量分析を行った。また、固液残渣を回収し、各種分析に供した。

Table 1 Ultimate analyses of LY coal and its Soluble

	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]						Ash (wt% d.b.)	Moisture (wt% a.r.)
	C	H	N	O (diff.)	H/C	O/C		
LY-coal	66.7	4.7	0.9	27.7	0.85	0.31	1.5	57.8
LY-soluble	82.7	6.8	0.5	10.0	0.99	0.09	0	0

3. 結果と考察

Fig. 2 に RR と RR(2.5)/Soluble を 380°C まで加熱後急冷した試料の窒素吸着等温線を示す。RR の BET 表面積は 69 m²/g にも達していることが確認できる。RR(2.5)/Soluble の表面積はほぼ 0 であり、全ての細孔が Soluble で満たされていることを示している。このことから、380°C において、Soluble が実際に RR の細孔内に挿入されていることが確認できた。

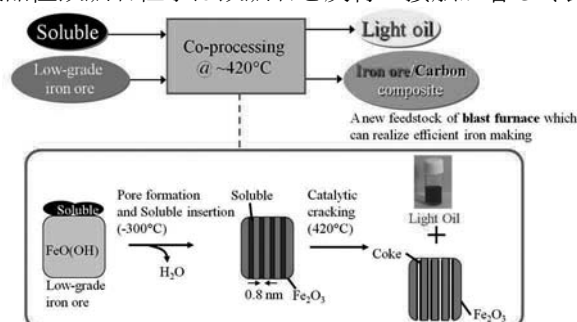


Fig.1 Concept of the proposed co-processing method

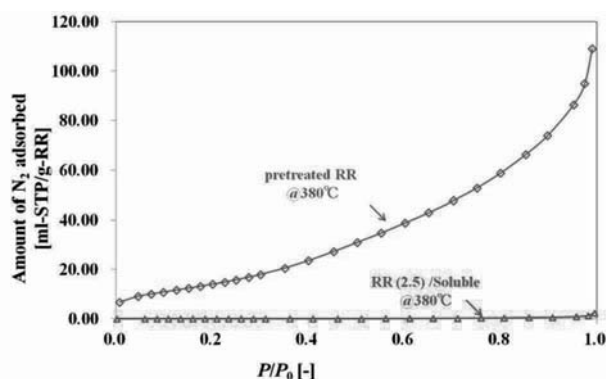


Fig.2 N₂ adsorption isotherms of RR and RR(2.5)/Soluble heated to 380°C

種々の温度で行った分解実験により得られた生成物の収率を Fig. 3 に、油成分の沸点分布を Fig. 4 に示す。400°C 420°C のどちらの温度でも RR を使用した場合に Naphtha (b.p.: 30–180°C) の収率の増加、並びに Kerosene と VGO (b.p.: 180–525°C) の収率の減少が確認できる。これは、RR を用いた接触分解が Soluble の分解に有効であることを示している。最も重質な成分 (b.p.: 525°C–) の収率も RR の使用によって増加しているが、提案法では、この成分は鉄鉱石を高速に還元できる IOC の炭材として有効利用される。

RR/Soluble の比が生成物の収率と油成分の沸点分布に与える影響をそれぞれ Figs. 5, 6 に示す。最も重質な成分 (b.p.: 525°C–) の収率は RR/Soluble 比が増えるに従い少量増加していることが確認できる。しかしながら、RR(2.5)/Soluble と RR(4)/Soluble の間で油成分の沸点分布にはあまり差がないことが確認できる。これは、生成物の分布に大きな影響を与えることなく RR/Soluble の比を 2.5 まで下げることができることを示唆している。

以上より、RR とのコプロセッシングにより Soluble からの naphtha 収率を効率的に増加させることが示された。この結果は細孔内に予め挿入された Soluble が、Fe₂O₃ との良好な接触していることに加え、制限された細孔空間でバルクとは異なる分解反応を起こしたことによると考えられる。

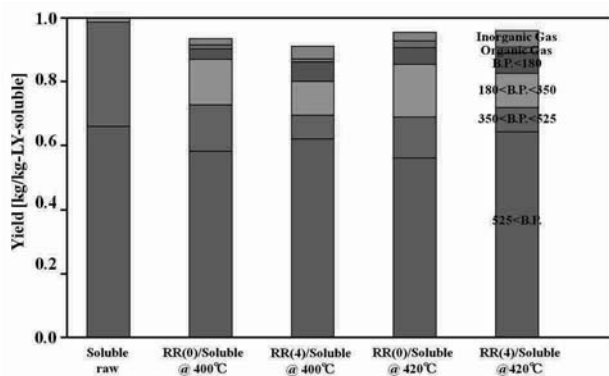


Fig. 3 Product yields for the decomposition experiments performed at 400°C and 420°C

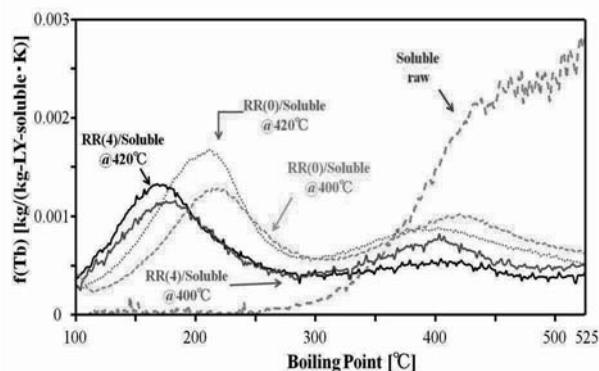


Fig.4 Boiling point distributions of oil products (b.p. < 525°C) for the decomposition experiments performed at 400°C and 420°C

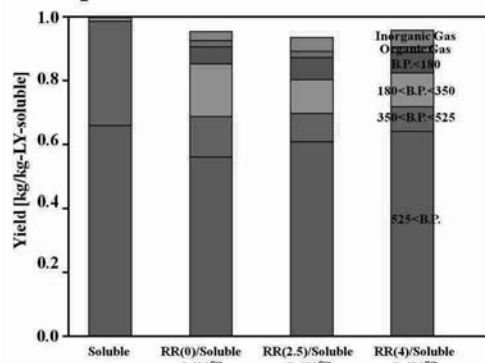


Fig.5 Effect of RR/Soluble ratio on the product yields

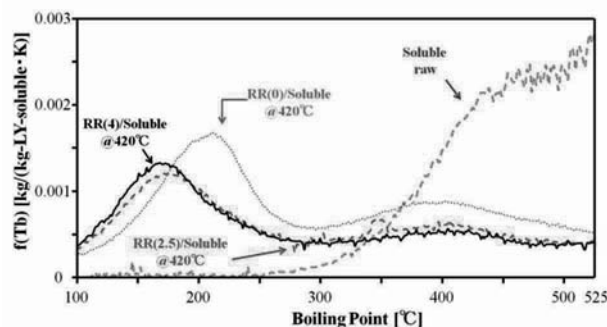


Fig.6 Effect of RR/Soluble ratio on the boiling point distributions of oil products (b.p. < 525°C)

4. 結言

低品位炭もしくはバイオマス由来の低分子量成分である Soluble と FeO(OH) を多く含む低品位鉄鉱石のコプロセッシングを行うことで、高収率で軽質油を得ると同時に良質の鉄鋼原料である iron ore/carbon composite を効率的に生産できることを示した。

【参考文献】

- [1] R. Ashida, S. Umemoto, Y. Hasegawa, K. Miura, K. Kato, K. Saito, and S. Nomura, *26th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, (2009), 5-1.
- [2] J. Wannapeera, X. Li, N. Worasuwannarak, R. Ashida, K. Miura, *Energy & Fuels*, **26** (2012), 4521-4531.
- [3] Miura, K.; Miyabayashi, K.; Kawanari, M.; Ashida, R. *ISIJ International* 2011, 51, 1234.