論文

石炭液化用高活性リモナイト触媒の開発 (2)

—インドネシア産 Ni 含有リモナイトの性状と液化活性—

— 2001. 1. 16 受理 —

三菱化学株式会社*¹ 兼子 隆雄
 日商岩井株式会社*² 牧野英一郎
 株式会社 神戸製鋼所*³ 杉田 哲, 安室 元晴, 奥山 憲幸
 田村 正明, 嶋崎 勝乗

Agency for the Assessment and
 Application of Technology (BPPT)*⁴ Lambok H. Silalahi

1. 緒 言

アセアン諸国の中で最大の人口を有するインドネシア共和国では、近年の経済成長に伴う石油消費量の増大により、21世紀初頭には石油の純輸入国に転ずるものと予想されており、日本政府に対して自国の豊富な褐炭資源を原料とした石炭液化技術協力の要請がなされている。日本褐炭液化(株)では、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)とインドネシア科学技術応用評価庁(BPPT)間の研究協力覚え書きに基づき、NEDOの委託により褐炭液化BCLプロセスを適用した「インドネシアにおける石炭液化プラントの立地可能性調査(A/S)」を行ってきた^{1)~3)}。

これを受け継ぎ(株)神戸製鋼所では、国際研究協力事業の一環として、「インドネシア炭を対象とした石炭液化技術の事業化可能性調査(F/S)」を中心とする研究協力をインドネシアと共同で実施している。褐炭液化改良BCLプロセスでは、安価で高活性なリモナイト触媒が用いられており、第一報では豪州産ヤンディ・イエローが実用的な液化触媒原料として有望であることを示した。

一方、インドネシア炭の液化には、インドネシアの天然鉱物資源を液化触媒原料として活用することが望まれている。スラベシ島ソロアコ地区のPT.INCO社が経営するNi鉱山では、Ni鉱石の採掘に伴いNiを少量含むリモナイトが年間約1,000万トン程度排出されており、その大部分は用途が無く埋め戻されている。熱帯、亜熱帯気候にあるNi鉱床は、ラテライト化作用によりNiが濃縮されて形成されたものと考えられ⁴⁾、フィリピン、マレーシアなどに産出するラテライト鉱では、酸化鉄系の鉄鉱石や赤泥に比べて高い液化活性を示すことが報告されている⁵⁾。しかしながら、天然鉱物は産地や鉱区などによって物理的・化学的性状が異なるため、金属組成や鉱物の性状が液化活性に与える影響を明らかにする必要がある。

本報では、インドネシア産ソロアコ・リモナイトの性状を豪州産ヤンディ・イエローと比較して調べるとともに、油中粉碎特性および液化触媒活性について比較検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

BPPTおよびPT.INCO社の協力を得て、スラベシ島ソロアコ地区のNi鉱山から3種類のNi含有リモナイト(OB: Over Burden, MGL: Medium Grade Limonite, HGL: High Grade Limonite)、及び異なる鉱区から6種類のサンプル(MGL)を入手し、105℃で真空乾燥後、分析試料として用いた。また、比較の

* 1 科学技術センター

* 2 石炭液化プロジェクト室

* 3 石炭・エネルギープロジェクト室 高砂液化センター

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3の1

* 4 BPPT New Building, JI.M. H. Thamrin No.8, Jakarta 10340, Indonesia

ために、豪州産ヤンディ・イエロー (YY: Yandi Yellow) を使用した。液化反応には、インドネシアのバンコ炭を乾燥後 200mesh 以下に粉碎して用い、溶剤は 0.1t/dBSU (Bench Scale Unit) で循環使用されたプロセス溶剤 (b.p. 300 ~ 420 °C) を使用した⁶⁾。

2.2 油中粉碎試験

乾燥後、100 μ m 以下に粗粉碎したリモナイトを 15g, 液化プロセス溶剤 (b.p. 180 ~ 420 °C) を 45g, および直径 10mm の SUS316 製ボール 50 個を粉碎ポット (内容積: 250ml, SUS316 製) に仕込み、小型遊星ミル (P-5: フリッツ・ジャパン製) を用いて回転数 250rpm で 2 時間微粉碎を行い、粉碎前後のボールの重量変化から摩耗率を求めた。触媒の粒子径分布は、試料をエタノール中に超音波で分散後、島津製 SALD-2000 型粒度分布測定装置を用いてレーザー散乱回折法で測定し、平均粒子径 (Dp50) を求めた。

バッチ式攪拌ミル (栗本鐵工製: D200 タイプ 6l バッチミル) による試験は、SS400 製ミル (有効容量 6l) に、アルミナ製粉碎ボール (2mm ϕ) 6kg, リモナイト試料 0.67kg および液化溶剤 (180 ~ 420 °C) 1.0kg を仕込み (スラリー濃度 40wt%), 1,130rpm の攪拌回転数で所定時間粉碎を行った。粉碎後の平均粒子径は、マイクロトラック HRA-X100-9320 (日機装製) を用い、超音波ホモジナイザー (300W) で試料をエタノール中で分散後測定した。

2.3 触媒の硫化試験

赤外線イメージ炉を備えた内容積 100ml の急速昇温オートクレーブに、油中粉碎触媒 (Dp50: 0.7 μ m) を鉄換算で 0.0325g, 固体硫黄を 0.0373g (S/Fe 原子比: 2.0), および液化溶剤 11.375g を仕込み、水素初圧 10MPa, 昇温速度 100 °C/min で昇温した (石炭は無添加)。所定の温度に到達後、オートクレーブを急冷して触媒を取り出し (保持時間 0min), THF で洗浄後真空乾燥して硫化触媒の性状を調べた。

2.4 液化反応試験

内容積 3l のオートクレーブに、バンコ炭を無水無灰炭基準 (daf) で 176g, 油中粉碎触媒を鉄基準で 1wt%daf, 硫黄を S/Fe 原子比として 2.0, および液化溶剤を石炭 (daf) に対して 2 倍量仕込み、水素初圧 12MPa で 450 °C, 120 分間液化反応を行った。液化反応後の生成物はコルベン蒸留にて水, 液化油 (C₅ ~ 420 °C 留分) 及び CLB (420 °C⁺) に分別し、ガス成

分は GC により定量した。

次に、内容積 5l の水素流通式オートクレーブにバンコ炭 200gdaf, 油中粉碎触媒, 硫黄, および溶剤 400g を仕込み、全圧 14.7MPa で H₂S を 1vol% 含む水素ガスの流通下, 450 °C, 60 分間液化反応を行い、触媒添加量の影響を調べた。油中粉碎触媒は鉄基準で 0.6 ~ 6.0wt%daf 添加し、助触媒として硫黄を S/Fe 原子比として 2.0 加えた。溶剤はバンコ炭液化由来の重質溶剤 (300 ~ 420 °C) を用いた。液化反応後の生成物はコルベン蒸留にて水, 液化油 (C₅ ~ 420 °C 留分) 及び CLB (420 °C⁺) に分別し、ガス成分は GC により定量した。

2.5 鉄鉱石および触媒の分析

リモナイト試料の性状は、金属分析、粉末 X 線回折、及び TEM 観察を行うことにより調べた。

Fe, Ca, Mg, Na, K, P, Ni, Co, Cr, Cu の金属分析は、リモナイト試料を塩酸および純水を用いて加熱溶解し、原子吸光法で各金属を定量した。Al と Si は、炭酸ナトリウムを用いて加熱融解したリモナイト試料を、塩酸および純水を用いて加熱溶解し、原子吸光法で定量した。Cl は、リモナイト試料を石英管内にて 1,350 °C で燃焼後、燃焼ガスを純水に吸収させ、吸収液および灰化試料の洗浄液をイオンクロマト法により定量した。S は、リモナイト試料を空気中で電磁加熱し、発生した硫黄酸化物を赤外線吸収法で定量して求めた。

粉末 X 線回折測定は、リガク電機製 RINT-1500 型を用いて、加速電圧 40kV, 200mA, 測定範囲 5 ~ 70 ° (2 θ) で測定を行った。液化反応に用いる触媒の粒子径分布は、試料をエタノール中に超音波で分散後、島津製 SALD-2000 型粒度分布測定装置を用いてレーザー散乱回折法で測定し、平均粒子径 (Dp50) を求めた。触媒の比表面積は、窒素吸着により BET 法で求めた。油中粉碎触媒、硫化触媒及び液化反応後の触媒は、THF で洗浄し 100 °C で真空乾燥後分析に用いた。液化反応後触媒の結晶子サイズは、粉末 X 線回折におけるピロータイトピーク (200) の半価幅から、Sherrer 式により求めた。

X 線光電子分光法 (XPS) による分析は、パーキン・エルマー社製 PH-15400MC 型 X 線光電子分光装置を用い、MgK α を線源として 400W (15kV, 26.7A) で行った。光電子分光スペクトルは、触媒試料を 2 分間 Ar⁺ スパッタリング (40 Å/min: SiO₂ 換算) した後測定し、帯電による補正には C_{1s} の束縛エネルギー

(284.7eV) を用いた。

透過電子顕微鏡 (TEM) による形態観察は、分散法により試料調製後、日立製作所製 H-800 型透過電子顕微鏡を用いて、加速電圧 200kV で行った。また、堀場製作所製 EMAX-2200 エネルギー分散型 X 線検出器 (EDX) を用いて TEM 観察試料の局所定性分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 ソロアコ・リモナイトの金属組成

Table 1 に、本実験に用いたインドネシア産ソロアコ・リモナイトの金属分析値を示す。ソロアコ・リモナイトは Ni 鉱床の上層部にあり、HGL, MGL, OB の 3 種類に大別されるが、HGL と MGL の区別は明確にされていない。また、少量の Ni 及び Cr を含んでいるのが特徴的であり、豪州産ヤンディ・イエローに比べると、全体的に Al 量が多く Fe 量は少ない。種々の鉱区から採取された MGL 試料 (S1 から S6) では、Al 含有量のバラツキが比較的大きく、Al 量が少なくなるにつれて Fe 量が増加する傾向が認められる。

Fig. 1 に、MGL の粉末 X 線回折パターンを示す。X 線回折では、 α -FeOOH の他に Fe_3O_4 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ に相当するピークが観察されるが、 Fe_3O_4 中の Fe の一部が Ni^{2+} あるいは Cr^{3+} で置換されたスピネル構造を持つ NiFe_2O_4 や FeCr_2O_4 の存在も考えられる。Fig. 2 には、TEM 写真観察及び EDX による局所分析結果を示すが、 α -FeOOH に相当する針状の結晶が観察されるとともに、一部では Fe と Ni あるいは Cr が共存

していることがわかった。この結果は、ソロアコ・リモナイト中の Ni あるいは Cr が、 NiFe_2O_4 や FeCr_2O_4 の形態で存在することを支持している。

Fig. 3 に、リモナイト試料を He 気流中 5 °C/min の速度で昇温した際の重量減少 (TG) 曲線を示す。MGL では、前報で示したヤンディ・イエローに比べて、低温から比較的大きな重量減少が認められる。この 120 ~ 400 °C にかけての重量減少は、次式に示すようにソロアコ・リモナイト中に含まれる α -FeOOH 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ の脱水反応によるものと考えられる。

Fig. 4 に、Fe と Al 量から (1) 及び (2) 式により計算された水の生成量の合計と TG 分析による重量減少量の関係を示す。MGL 試料では、Al 量が増加すると相対的に Fe 量が減少しており (Table 1), (1) 及び (2) 式により計算された水の生成量は Al 量が多い試料ほど増加する。したがって、実測値と計算値が比較的良好一

Fig. 1 XRD spectrum of Soroako limonite (MGL)

Table 1 Metal composition of Soroako limonite in Indonesia

Limonite ore	Metal composition (wt% dry)									
	Total-Fe	Si	Al	Ni	Co	Cr	Ca	Mg	Na	S
Soroako										
HGL	45.4	0.60	7.08	0.88	0.02	1.38	<0.01	0.33	<0.01	0.16
MGL	45.5	0.78	5.95	1.33	0.09	1.16	0.05	0.15	<0.01	0.25
Over burden	41.4	1.68	6.06	1.65	0.08	1.45	<0.01	0.33	<0.01	0.13
Spot samples										
S1-MGL	44.1	1.49	6.06	1.48	0.08	1.21	<0.01	0.76	<0.01	0.04
S2-MGL	45.1	0.92	6.34	1.56	0.10	1.35	<0.01	0.28	<0.01	0.15
S3-MGL	45.7	4.23	3.48	1.38	0.05	1.38	<0.01	0.60	<0.01	0.01
S4-MGL	49.4	0.98	2.27	1.14	0.14	1.00	<0.01	0.59	<0.01	<0.01
S5-MGL	50.9	1.36	2.27	1.28	0.05	0.72	<0.01	0.44	<0.01	0.17
S6-MGL	52.5	0.86	1.99	0.60	0.02	0.66	<0.01	0.44	<0.01	0.15
(r.f.)										
Yandi Yellow	55.6	2.32	1.41	<0.01	<0.01	<0.01	0.24	0.12	<0.01	0.01

Fig. 2 TEM photograph and EDX analysis for Soroako limonite (MGL)

Fig. 3 Weight loss of limonite ore in TGA at 5 °C/min

Fig. 4 Correlation of weight loss between experimental values in TGA and calculated values based on the dehydration reactions (1) for FeOOH and (2) for $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Soroako limonite (MGL)

致することは、ソロアコ・リモナイト中の Al の大部分は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の形態で存在していることを示している。Table 2 には、金属分析値、粉末 X 線回折、及び TG 分析値から推定されたソロアコ・リモナイトの金属組成を示す。なおヤンディ・イエローの粉末 X 線回折では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ のピークは認められず、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ハロイサイト) のピークが認められており、ソロアコ・リモナイトとは Al の存在形態が異なることがわかる。

3.2 油中粉碎触媒の性状と液化活性

Table 3 に、小型遊星ミルを用いて 2 時間油中粉碎した際の平均粒子径と粉碎ボールの摩耗率、及び触媒の物性を示す。ソロアコ・リモナイトでは、ヤンディ・イエローと同様に、 $1\mu\text{m}$ 以下まで微粉碎が可能でボールの摩耗率も小さい。また、油中粉碎ソロアコ・リモナイト触媒の比表面積は約 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、粉末 X 線回折ピークの半価幅から求めた $\alpha\text{-FeOOH}$ の結晶子サイズは約 12nm であり、ヤンディ・イエローに比べて結晶子サイズが小さく、大きな比表面積を持つことがわかる。Fig.5 には、内容積 5l の攪拌型ビーズミル (栗本鐵工製) を用いて油中粉碎した際の粉碎挙動を示す。ソロアコ・リモナイトは、ヤンディ・イエローと同様の粉碎挙動を示しており、工業的に短時間で平

均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下にまで微粉碎が可能である。

Table 4 に、触媒添加量を変えた際の油中粉碎触媒 ($\text{Dp}50: 0.7\mu\text{m}$) の液化活性 (450°C , 60min) を示す。無触媒の場合には、石炭転化率 93.1% 、液化油収率 $12.6\text{wt}\%$ 、CLB 収率 $56.4\text{wt}\%$ 、炭化水素ガス収率 $15.0\text{wt}\%$ で、水素消費量は $2.9\text{wt}\%$ であった。CO + CO_2 収率及び H_2O 収率は触媒添加の有無に関わらず

Fig. 5 Effect of the pulverizing time on the average particle size using an agitated beads mill with process solvent. Average particle size was measured using HRA-X100-9320 with a laser diffraction method

Table 2 Metal composition of Soroako limonite calculated by the weight loss in TG and XRD analysis

Limonite	Weight loss (wt%)		Calculated composition (wt%)				
	120-400 $^\circ\text{C}$	400-700 $^\circ\text{C}$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	SiO_2	NiFe_2O_4	FeCr_2O_4
HGL	12.3	1.0	70.9	20.5	1.3	3.5	2.9
MGL	10.7	1.1	68.9	17.5	1.7	5.3	2.5
O B	12.2	1.4	64.5	17.2	3.6	6.6	3.1
r.f.				$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$			
Yandi Yellow	10.7	0.9	91.6	5.5	1.9	-	-

Table 3 Physical properties of finely pulverized Soroako limonite catalyst by using a planetary mill

Limonite	Pulverization by a planetary mill ^{*1}		Characterization of pulverized catalyst	
	Particle size $\text{Dp}50, (\mu\text{m})$	Abraision ^{*2} (wt%)	Surface area BET, (m^2/g)	Crystalite size of $\alpha\text{-FeOOH}$ from peak(101) in XRD (nm)
HGL	0.62	0.06	58.1	12.5
MGL	0.72	0.06	54.7	11.3
O B	0.92	0.03	61.1	8.3
r.f.				
Yandi Yellow	0.66	0.03	39.2	21.5

* 1 Limonite ore was finely pulverized by using a planetary mill at 250rpm for 2h with 15g limonite and 45g decalin

* 2 Abraision was determined by the weight loss of medium ball after the pulverization for 2h

ほぼ一定の値を示しているが、炭化水素ガス収率は触媒添加により12～13wt%に減少していることがわかる。触媒添加により、CLB収率が著しく減少し液化油(Distillate)収率が増加するが、触媒添加量が多い場合には、ソロアコ・リモナイト(MGL)触媒の方がヤンディ・イエロー触媒に比べてCLB収率が低く、高い液化油収率が得られている。

水素消費量は液化油収率が大きくなるほど増加するが、ソロアコ・リモナイト触媒では、ヤンディ・イエロー触媒に比べて、少ない消費量で高い液化油収率が得られる傾向が認められた。一方、炭化水素ガスの収率は、無触媒の場合に高く触媒の添加によって減少するが、両触媒とも触媒添加量によらずほぼ同等の値で

あった。

Fig. 6には、油中粉碎ソロアコ・リモナイト触媒と γ -FeOOH触媒の液化油収率を比較した結果(450℃, 120min, 触媒添加量1wt%daf)を示す。ソロアコ・リモナイト触媒の液化活性は、MGLが最も高く、次いでHGL, OBの順であった。MGL及びHGLでは、 γ -FeOOH触媒を上回る液化油収率が得られている。

これらの結果から、ソロアコ・リモナイトは油中粉碎が容易であるとともに、豪州産ヤンディ・イエローや合成 γ -FeOOHを上回る液化活性を持つことが明らかにされた。また、コスト面や入手の容易さの点からも優位であり、インドネシアにおける商業化プラントの液化触媒原料として極めて有望であると考えられる。

Fig. 6 Comparison of oil yields among γ -FeOOH, Yandi Yellow and Soroako limonite catalysts in the liquefaction of Banko coal at 12MPa of H_2 and 450℃ for 120min

3.3 ピロータイトの生成挙動

これまでに著者らは、種々の鉄化合物についてピロータイトの生成挙動を調べ、天然パイライトからは結晶子サイズの大きなピロータイトが生成すること、層状構造を持つ γ -FeOOHでは250℃付近から微粒子のピロータイトが生成し α -FeOOHに比べて結晶子サイズの増加が小さいこと等を報告してきた^{7)~9)}。ここでは、これまでと同様に、油中粉碎触媒に固体硫黄(S/Fe: 2.0)を添加して各温度(保持時間: 0min)で硫化反応を行い、リモナイト触媒からのピロータイトの生成挙動を調べた。粉末X線回折ピークの変化から、リモナイト中の鉄の大部分は300℃付近で微粒子のピロータイトに転換されることが確認された。

Fig.7に、ピロータイトの結晶子サイズの変化を示す。ソロアコ・リモナイトから生成したピロータイトの結晶子サイズは、硫化温度300℃で13nm, 400℃で21nm, 450℃で27nmとなり、ヤンディ・イエロー

Table 4 Liquefaction activity of finely pulverized limonite catalysts*

Catalyst	Non	Soroako (MGL)					Yandi Yellow			
Loading (wt%daf as Fe)	0	0.6	1	3	6	0.6	1	3	6	
ΔH_2 (wt%daf)	-2.9	-4.4	-4.9	-5.3	-5.9	-4.9	-4.9	-6.1	-5.5	
C_1 - C_4	15.0	12.1	12.1	12.1	12.2	13.2	13.0	12.1	11.7	
CO+CO ₂	8.4	8.0	7.6	8.1	7.1	7.6	7.3	7.8	7.1	
H ₂ O	10.6	10.8	11.3	10.9	10.9	10.7	11.6	11.9	12.0	
Distillate	12.6	33.9	38.5	43.6	51.0	34.1	35.8	42.9	46.3	
CLB	56.4	39.7	35.5	30.6	24.7	39.4	37.2	31.4	28.5	
THFI conv. (wt%)	93.1	98.4	98.6	98.0	97.8	98.6	98.8	98.8	98.3	

* Liquefaction of Banko coal at 15MPa, 450℃, 60min and 2.0 of atomic ratio of sulfur to iron (S/Fe)

ーに比べて高温での結晶子サイズの増加が小さいことがわかる。また、450℃で30分硫化した場合の結晶子サイズは34nmで、これは合成 γ -FeOOHと同程度の値であり、ヤンディ・イエローを用いた場合(45nm)に比べて結晶子サイズの小さいピロータイトが生成している。

これらの結果は、ソロアコ・リモナイト触媒では液化反応中に結晶子サイズの小さいピロータイトが生成し、高い液化活性が発現されることを示唆している。これまでに、FeOOHの表面OH基を有機酸や数モル%のSiやAlの化合物で修飾することにより、鉄微粒子の凝集が抑制され液化活性が向上することが報告されており^{10) 11)}、 α -FeOOHと $\text{Al}(\text{OH})_3$ を主成分とす

るソロアコ・リモナイト触媒では、Fe-O-Al結合などにより鉄微粒子の凝集が抑制され結晶子サイズの小さいピロータイトが生成するものと推察される。また、反応後触媒のX線回折では Al_2O_3 のピークが認められないことから、高温では $\text{Al}(\text{OH})_3$ はアモルファスの Al_2O_3 に変化し、ピロータイトの凝集や結晶成長の抑制に寄与している可能性が考えられる。

Fig.8には、各温度で硫化したソロアコ・リモナイトのXPSスペクトルの変化を示す。 S_{2p} 狭域スペクトルでは、161～163eVの結合エネルギーに鉄の硫化物に該当する2つのピークが認められる。FeSと FeS_2 の間に存在するピークは Fe_{1-x}S に相当するものと考えられるが、硫化温度400℃で最大となっている。硫化温度450℃では、 S_{2p} スペクトルは高結合エネルギー側へシフトし、FeSの代わりに FeS_2 に相当するピークが認められる。

XPSを用いた鉄系触媒の硫化挙動の研究では、FeOOHは150～320℃の硫化温度で触媒表面上に FeS_2 が生成され、パイライトを中間体としてピロータイトが形成されること、また鉄カルボニルでは FeS_2 の生成が認められないこと等が報告されている¹²⁾。このように、鉄化合物の種類によって活性なピロータイトへの硫化過程が異なることは興味深い³⁾、ピロータイトの表面性状は硫化水素分圧などの反応条件によっても変化し易く、液化反応条件下で活性な表面状態を明らかにするにはまだ多くの問題点が残されている。

一方、 $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ 狭域スペクトルでは852～853eVに金

Fig. 7 Change in crystallite size of pyrrhotites (Fe_{1-x}S) transformed from iron based catalyst by the addition of elemental sulfur at 2.0 of S/Fe atom-ratio

Fig. 8 Change in XPS spectra of S_{2p} and $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ with sulfiding of Soroako limonite (MGL) catalyst

Fig. 9 TEM photographs and EDX analysis for the used catalyst (CLB-THFI) in the liquefaction of Banko coal with Soroako limonite (MGL) catalyst

属 Ni に相当するピークが認められ、触媒表面上の Ni の大部分は Ni (0 価) として存在していることが示唆される。この Ni ピークは、硫化温度が高くなるにしたがい高結合エネルギー側へシフトする傾向にあり、硫化に伴い Ni の結合状態が変化していることがわかった。しかしながら、X 線回折ピーク (Fig.1) から推定された NiFe_2O_4 に相当するピークは弱く、また硫化温度 450 °C でも NiS に相当するピークが明瞭に認められないことなど、触媒中の Ni の存在形態には不明な点が多く残されている。

Fig. 9 に、ソロアコ・リモナイト触媒 (MGL) を用いたバンコ炭の液化反応で得られた CLB-THFI の TEM-EDX 分析結果を示す。TEM 写真中、白っぽい部分は有機残渣であり、黒色部分は鉄の硫化物を主体とした部分である。EDX による局所分析の結果から、Fe と S と Ni、場合により Cr が同時に検知されることがわかり、ピロータイトの近傍に Ni が存在していることが示唆される。

Fe 化合物に Ni 化合物を添加することにより液化活性が向上することはよく知られているが、Ni の効果

については不明な点が多く残されている^{13)~15)}。本報では、ソロアコ・リモナイト中の Ni 含有量が少ないため明確ではないが、XPS の結果を併せて考えると、ピロータイト中に Ni の一部が取り込まれ液化活性の向上に寄与している可能性が考えられる¹³⁾。

4. まとめ

インドネシア・スラベシ島ソロアコ地区の Ni 鉱山から排出されるソロアコ・リモナイトの性状を豪州産ヤンディ・イエローと比較して調べるとともに、油中粉碎特性および液化活性について比較検討した。

ソロアコ・リモナイトは、ヤンディ・イエローに比べると全体的に Al 量が多く Fe 量は少ないが、少量の Ni 及び Cr などが含まれている。金属分析値、粉末 X 線回折、及び TG 分析から、ソロアコ・リモナイトは主に $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ から構成され、ヤンディ・イエローとは Al の存在形態が異なることが明らかにされた。ソロアコ・リモナイトはヤンディ・イエローと同様に油中粉碎が容易で、MGL や HGL では合成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 触媒を上回る液化油収率が得られる。

またヤンディ・イエローと比べて、比較的少ない水素消費量で高い液化油収率が得られる傾向が認められた。

昇温過程におけるピロータイトの生成挙動を調べた結果、ソロアコ・リモナイト中の FeOOH は 300°C 付近で微粒子のピロータイトに転換し、 450°C でも結晶子サイズが比較的小さく保たれていることがわかった。 FeOOH は $\text{Al}(\text{OH})_3$ と OH 基を介して相互作用しており、 Al-O-Fe 結合などの生成によりピロータイトの凝集や結晶成長が抑制され、高い液化活性が発現されるものと推察される。また、XPSやTEM-EDX分析結果から、Niはピロータイトの近傍に存在し、液化活性の向上に寄与するものと考えられた。

ソロアコ・リモナイトは油中粉碎が容易であるとともに、豪州産ヤンディ・イエローや合成 $\gamma\text{-FeOOH}$ を上回る液化活性を持つことがわかり、コスト面や入手の容易さを含めて、インドネシアにおける商業化プラントの液化触媒原料として有望であると考えられる。最近、原油の減圧残渣やオイルサンドなどの超重質油の水素化処理にも石炭液化用に開発されたリモナイト触媒が適用できることが報告されており¹⁶⁾、本報で得られた知見が有効に活用されることを期待する。

謝 辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されたものであり、発表許可を頂いたNEDOに感謝致します。リモナイト試料の入手にあたっては、BPPTはじめインドネシア政府機関、PT.INCO社、日商岩井(株)など多くの皆様の協力を得ました。誌面を借りて、厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 嶋崎勝乗, 田村正明, 日エネ誌, 78, 807 (1999)
- 2) 渡辺 孝, 上杉研二, 牧野英一郎, 田村正明, 第35回石炭科学会議発表論文集, p.225 (1998)
- 3) Yanai, S., Watanabe, T., Tamura, M., Shimasaki, K., Proceedings of 7th International Pittsburgh Coal Conference, No.14-7, (2000)
- 4) 日本化学会編, 土の化学, 化学総説 No. 4 (学会出版センター), p.27 (1989)
- 5) 岡田敏彦, 福山辰夫, 竹川東明, 松原健次, 燃料協会誌, 63, 853 (1984)
- 6) 兼子隆雄, 田澤和治, 小山 徹, 佐藤光一, 奥山憲幸, 矢内俊一, 嶋崎勝乗, 日エネ誌, 78, 416 (1999)
- 7) Kaneko, T., Tazawa, K., Okuyama, N., Tamura, M., Shimasaki, K., *Fuel*, 79, 263 (2000)
- 8) Kaneko, T., Tazawa, K., Koyama, T., Satou, K., Shimasaki, K., Kageyama, Y., *Energy & Fuels*, 12, 897 (1998)
- 9) 兼子隆雄, 小山 徹, 田澤和治, 進藤照浩, 嶋崎勝乗, 蔭山陽一, 日エネ誌, 77, 313 (1998)
- 10) Zhao, J., Feng, Z., Huggins, F.E., Huffman, G.P., *Energy & Fuels*, 8, 1152 (1994)
- 11) Zhao, J., Feng, Z., Huggins, F.E., Huffman, G.P., *Energy & Fuels*, 8, 38 (1994)
- 12) Ikenaga, N., Taniguchi, H., Watanabe, A., Suzuki, T., *Fuel*, 79, 273 (2000)
- 13) Dadyburjor, D. B., Stiller, A. H., Stinespring, C. D., Zondlo, J. W., Wann, J. P., Sharma, R. K., Tian, D., Agarwal, S., Chandha, A., *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 39, 1088 (1994)
- 14) Mochida, I., Sakanishi, K., *Fuel*, 79, 221 (2000)
- 15) Murakami, K., Shirato, H., Hanada, N., Nishiyama, Y., *Energy & Fuels*, 12, 843 (1998)
- 16) 奥山憲幸, 小松信行, 安室元晴, 田村正明, 嶋崎勝乗, 第29回石油・石油化学討論会講演要旨集, p.65 (1999)

Development of Limonite Catalyst for Direct Coal Liquefaction (2) — Properties and Liquefaction Activities of Nickel Containing Limonite Ores in Indonesia —

Takao KANEKO^{*1}, Eiichiro MAKINO^{*2}, Satoru SUGITA^{*3},
Motoharu YASUMURO^{*3}, Noriyuki OKUYAMA^{*3}, Masaaki TAMURA^{*3},
Katsunori SHIMASAKI^{*3}, and Lambok H. SILALAH^{*4}

- * 1 Mitsubishi Chemical Corp., Takasago Coal Liquefaction Center
- * 2 NISSHOW IWAI CORP., Coal Liquefaction Project Div.
- * 3 Kobe Steel Ltd., Coal & Energy Project Dep.
- * 4 Agency for the Assessment and Application Technology (BPPT),
Jakarta, Indonesia

SYNOPSIS : — Properties and liquefaction activities of Ni containing Soroako limonite ores, deposited in the upper layers of nickel mine, Sulawesi Island in Indonesia, were examined by comparing with those of Yandi Yellow limonite in Australia. It was found that Soroako limonite consisted of mainly α -FeOOH and $\text{Al}(\text{OH})_3$, containing 1.0-2.0wt% of Ni, Cr, Si and a small amount of Mg and Co on the dry basis. Results of the wet pulverization test with a process solvent by using an agitated mill showed that Soroako limonite could be easily pulverized to sub-micron particle size as well as Yandi Yellow. The finely pulverized Soroako limonite catalyst exhibited a high liquefaction activity in the liquefaction of Indonesian Banko coal, compared to Yandi Yellow catalyst. It appeared that Soroako limonite could be transformed into smaller crystallite size of pyrrhotites (Fe_{1-x}S) by the addition of elemental sulfur, leading to high catalytic activity. The agglomeration or crystal growth of pyrrhotites may be suppressed by Al-O-Fe strong interaction between FeOOH and $\text{Al}(\text{OH})_3$. Results of TEM-EDX analysis indicated that Ni could be coexisted with Fe and S in the used catalyst. It suggested that Ni could be located near the Fe_{1-x}S structure, leading to the promotion effect on the liquefaction activity. Soroako limonite can be used advantageously in a commercial plant as a catalyst raw material for the liquefaction of brown coal in Indonesia.

Key Words

Coal liquefaction, Catalyst, Indonesia, Ni containing limonite, Pyrrhotite