超臨界流体を反応溶媒としたピッチからの 触媒水添脱窒素反応[†]

阿尻雅文・中田幸市・小笠原聡・新井邦夫

東北大学工学部 生物化学工学科^{††}

本研究では、NiMo-Al₂O₃ 触媒を用いたコールタールピッチからの触媒水添脱窒素の反応速度を、超臨界相（トルエン/テトラリン）での反応と液相反応（1-メチルナフタレン/テトラリン）とで比較し、超臨界相における反応の特性について検討を行った。固体酸触媒を用いた本実験では、どちらの条件下においても塩基性窒素化合物の方が中性窒素化合物より反応性が高かった。

703 K, 15 MPa, 触媒粒子径 0.11 ~ 0.85 mm で実験を行ない、この条件下では、超臨界相、液相とも粒子内物質移動抵抗が無視できることを確認するとともに、超臨界相での脱窒素反応は液相反応よりも速いことを示した。

緒 言

コールタールピッチは石油系ピッチよりも高い性能を有する電極材料、高温材料、炭素繊維などの炭素材製造原料としてその利用が注目されている。しかし、石炭系ピッチは、石油系ピッチに比較して、窒素、硫黄化合物を多く含み、炭化時にこれらの成分が揮発し、生成する炭素材に空隙が生じ、その結果炭素材の強度が極端に低下することが致命的問題とされている。従って、石炭系ピッチを用いる場合、炭化前に脱窒素、脱硫を行う必要がある。脱硫技術としては、種々の技術開発が進められているが、脱窒素技術はまだ確立されていない。

触媒充填層に熔融ピッチを流し水素気流中で水素化脱窒素する処理法はその手法の一つであるが、熔融ピッチ中の水素の拡散速度が遅いため、反応に長時間を要すること、また、触媒上へのコーク析出²⁾による触媒の劣化が激しいことが問題とされており、新たなプロセスの開発が望まれている。

超臨界流体は、液相と比較して、物質移動速度が速く、また、気相にはない溶解力を有するため、新たな反応溶媒として期待できる^{4~7,9)}。著者ら¹⁾は、超臨界トルエン/テトラリンを反応溶媒として、コールタールピッチからの脱窒素を試みた。その結果、触媒上へのコーク析出を抑制しつつ、速い脱窒素反応速度を達成できることを見いだした。

Subramaniamら⁴⁾は、超臨界流体を反応溶媒とする

固体触媒反応について、触媒素反応速度定数が相の状態によらず一定と仮定し、反応、コーク析出、粒内拡散と抽出を連立させ、速度論的に解析することを試みている。溶媒密度を高くすると、溶解力が大きくなるため、コーク析出を抑制できるが、高すぎると物質移動速度が遅くなるため高い総括反応速度が得られないことを計算により示している。すなわち、超臨界流体を反応溶媒とすることで、コーク析出を抑制しつつ、液体溶媒中と比較して高い反応速度が得られる条件を設定できることを示している。

本研究では、脱窒素反応の反応速度の解析に焦点を置き、コークが析出しない条件下で、主に触媒の粒径を変えた実験を行い、粒子内の物質移動の影響を考慮しつつ超臨界相での反応と液相反応を比較し、超臨界相での反応の特性について検討を行った。

1. 実 験

1.1 試 料

コールタールピッチ（新日鐵化学製、キノリン可溶分）のトルエン可溶分（TS）を試料として用いた。原料のコールタールピッチおよびトルエン可溶分の元素分析値を Table 1 に示す。

本実験では、水素供与源としてテトラリン（ $T_c = 719\text{K}$, $P_c = 3.52\text{ MPa}$ ）を用いた。反応溶媒としては、超臨界相での実験には、トルエン（ $T_c = 592\text{ K}$, $P_c = 4.11\text{ MPa}$ ）/テトラリン混合溶媒を用い、液相では1-メチルナフタレン（ $T_c = 772\text{ K}$, $P_c = 3.57\text{ MPa}$ ）/テトラリン混合溶媒（5 ~ 100 vol%）を用いた。これらの混合溶媒にピッチを6 wt%溶解させ、供給試料溶液とした。

[†] 1994年3月10日受理

^{††} 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

Table 1 Ultimate analysis of pitches (wt %)

	C	H	N	S
Raw pitch	92.0	5.3	1.09	0.39
TS	91.6	5.3	1.04	0.47

触媒は、日本ケッチェン製 γ - Al_2O_3 担体 NiMo 触媒を粉碎し、それぞれ粒径 0.11, 0.45, 0.85 mm にふるい分けしたものを用いた。

1.2 実験方法

本実験に用いた装置の概略は Fig. 1 に示す。触媒を約 2～18 g, ステンレス製管型反応器 (67.5 cm³) に充填し、触媒層前後にはガラスビーズを充填した。H₂S (10%) / H₂ (90%) ガスを圧力 0.5 MPa, 流量 10 cm³/s で室温下 10 分間流通させた後、0.17 K/s で 673 K まで昇温し、1 時間予備硫化した。予備実験の結果、本実験条件下ではこの処理により、反応開始 30 分後から 50 時間位まで触媒活性は、ほとんど変化しないことを確認した。硫化処理後、流通ガスを窒素ガスに切り替え、反応器を室温まで冷却し、さらに、炭酸ガスにより系内のガスを置換した。

試料溶液を約 0.1 cm³/s で供給し、系内を反応圧力 (15 MPa) まで昇圧した後、反応温度 (703 K) まで昇温した。反応器内温度は、層内に挿入した熱電対により測定した。本実験条件下では触媒層内の温度分布は、1～2 K 以下であり無視できることを確認した。また、前報の研究¹⁾によれば、この条件下ではコークの析出量は小さく、コーク析出による反応速度の低下の影響は無視できる。

脱窒素反応は、触媒が無ければ生じないことを予め確認してあるので、本実験では溶液と触媒との接触時間を実験条件の操作因子とした。接触時間 τ は、以下のように評価した。

$$\tau = \frac{W_{cat} \rho_s}{F \rho_{cat} \rho_f} \quad (1)$$

ここで、 F [cm³/s] は室温における溶液流量、 W_{cat} [g] は触媒充填量、 ρ_{cat} [g/cm³] は触媒見かけ密度、 ρ_f [g/cm³] は室温下における溶媒密度、そして ρ_s [g/cm³] は反応器の温度、圧力における溶媒密度であり、Peng-Robinson 式³⁾により推算した。本実験では溶液流量 F [0.01～0.05 cm³/s] と触媒充填量 W_{cat} [1.79～17.9 g] を変えることによって接触時間 τ を 1～20 分の範囲に調節した。

試料溶液を 1 時間流通させ系内を安定させた後、約 1 時間反応器出口から生成ガスおよび液を回収した。回収液は、蒸留により溶媒とピッチとを完全に分離した。回収溶媒については GC-FID (HEWLETT PACKARD

Fig. 1 Experimental apparatus

社製 5890 SERIES II) で定量し、ピッチは元素分析装置 (住友化学製 NC-80) により窒素濃度を測定し、THF に可溶な軽質分については、GC-MS (日本電子製 AUTO MASS 20) により成分同定、GC-FID により定量を行った。

1.3 脱窒素率の計算

脱窒素率は次式に定義する。

$$X_N = \frac{N_0 - N(1 - X_p)}{N_0} \quad (2)$$

ここで、 N [wt%] および N_0 [wt%] はそれぞれ回収ピッチおよび供給ピッチ中の窒素濃度である。 X_p はピッチの転化率である。

$$X_p = 1 - \frac{W}{Fct} \quad (3)$$

ここで、 c [g/cm³] は試料溶液中のピッチ濃度、 F [cm³/s] は試料溶液の流量、 t [s] はサンプリング時間、そして W [g] は回収ピッチ重量である。

2. 結果と考察

2.1 テトラリン濃度の影響

Fig. 2 に、粒径 0.11 mm の触媒を用い、反応温度 703 K, 圧力 15 MPa とし、テトラリン濃度を幅広く変えたときの脱窒素率を示す。なお、超臨界混合溶媒相について、本実験条件の還元温度 T_r を推算したところ $T_r = 1.03 \sim 1.18$ であった。また、同図中に、供給ピッチ 1 g あたりの H₂ 発生量を示す。ここでテトラリンからの水素発生量は、出口のナフタレンとテトラリン濃度から評価した。

いずれのテトラリン濃度においても、H₂ 量は超臨界相と液相とで差がほとんど無いが、それにもかかわらず、脱窒素率は、特に、溶媒の影響が大きく現れる低テトラリン濃度領域で、超臨界相の方が液相より高い値を示した。また、超臨界相反応では極めて少量の水素で高い脱

Fig. 2 Effect of tetralin content in solvent on the degree of nitrogen removal and on the amount of hydrogen produced from tetralin

Fig. 3 Effect of contact time on the degree of nitrogen removal in SCF phase and in liquid phase

窒素反応率が得られることがわかった。

2.2 接触時間の影響

テトラリン濃度を 30 vol% で一定とし、反応温度 703 K、圧力 15 MPa において接触時間を変えた実験を行った。なお、ピッチの処理時間の影響を小さくするため、本実験に限り、触媒は予め約 50 時間使用したものをを用いた。

Fig. 3 に、脱窒素率と接触時間の関係を示す。脱窒素率は接触時間 1 分程度で急激に増大した後、接触時間とともに緩やかに増大した。短い接触時間での脱窒素率は液相反応、超臨界相反応ともほとんど差は無かった。接触時間が長くなるにしたがい、超臨界相反応での脱窒素率は、液相反応より大きくなった。接触時間ともなう脱窒素率の変化の度合いがこのように大きく変わるの、ピッチ中に活性が異なる様々な窒素化合物が含まれているためと考えられ、超臨界相と液相での反応の差異と併せて次にその点について検討を行なった。

① Benzo(f)quinoline		content (wt%) 0.134
② Carbazole		0.668
③ Indeno(1,2,3-ij)isoquinoline		0.384
④ 9H-Fluorene-2-carbonitrile		0.205
⑤ Benzo(a)acridine		0.284
⑥ Benzo(c)carbazole		0.395

Fig. 4 GC-FID chromatogram of sample pitch

2.3 ピッチ中の窒素化合物の消失速度

Fig. 4 に、試料ピッチの THF 可溶分について GC-MS, GC-FID 分析を行った結果を示す。①～⑥の 6 本のピークについて窒素化合物を同定できた。このうち、ベンゾキノリン、ベンゾアクリジン、インデノイソキノリンは塩基性化合物であり、カルバゾール、ベンゾカルバゾール、フルオレンカルボニトリルは中性化合物である。なお、この 6 つの窒素化合物は、ピッチ中の全窒素量の約 20 wt% を占める。残りの 80 wt% の窒素化合物については、GC-MS では検出できなかったが、堀田ら²⁾の同系ピッチについての分析結果によると、アザベンザアントラセン、アザベリレン等多環の類似化合物であると推察される。Fig. 5 に、塩基性窒素化合物であるベンゾアクリジンの反応率と接触時間の関係を示す。超臨界相、液相ともに接触時間 1 分で約半分消失し、5 分以上では完全に消失した。塩基性窒素化合物であるベンゾキノリンとインデノイソキノリンについても同様な結果が得られた。

Fig. 5 Relation between conversion of benzo(f) acridine (BA) and contact time in SCF phase and in liquid phase

Fig. 6 Relation between conversion of benzo(c) carbazole (BCA) and contact time in SCF phase and in liquid phase

中性窒素化合物については接触時間と共に徐々に反応が進んだ。Fig. 6 に、中性化合物であるベンゾカルバゾールの反応率と接触時間の関係を示す。液相においては、ほとんど消失しない一方、超臨界相では、接触時間が長くなるにしたがい、徐々に消失した。

塩基性窒素化合物が高い反応活性を示したのは、本実験で使用した触媒が、固体酸触媒であり、優先的に触媒活性点に吸着するためであると考えられる。

2.4 触媒粒径の影響

超臨界相が液相での反応速度より高い一因として触媒粒子内の物質移動の速さが考えられる⁴⁾。そこで物質移動速度の影響を解析するため、703 K, 15 MPa, テトラリン濃度を 30 vol%と一定として、粒径を変えた実験を行った。Fig. 7 に示すように、超臨界相と液相ともに粒径によるピッチの脱窒素率の差異はほとんどなかった。Fig. 8 にカルバゾール、Fig. 9 にフルオレンカルボニト

Fig. 7 Effect of catalyst particle size on the degree of nitrogen removal from pitch in SCF phase and in liquid phase

Fig. 8 Effect of catalyst particle size on the conversion of carbazole (CA) in SCF phase and in liquid phase

リルの反応率と触媒粒径の関係を示す。各成分についての測定誤差はかなり大きく、データもばらついてはいるが、いずれの窒素化合物も粒径に依らず反応率はほぼ一定の傾向がみられた。すなわち、Fig. 7～Fig. 9の結果は、本実験条件下では両溶媒とも粒内拡散抵抗は小さく、反応が律速であることを示している。

超臨界流体中では、液体溶媒中に比較して分子運動が激しいため、高密度下での反応におけるかご効果が抑制され、反応が促進されるとの報告がある^{8,10)}。ここで得られた超臨界相中でのピッチの脱窒素反応速度の促進の一つの原因としてかご効果の抑制も考えられるが、その他溶媒相と活性点上の反応物（生成物）との相互作用の違い等、多くの因子が関与していると考えられ、今後、溶媒種や超臨界相の圧力を変えた実験等により、その点を検討していく必要があると考える。

Fig. 9 Effect of catalyst particle size on the conversion of 9H-fluorene-2-carbonitrile (FCN) in SCF phase and in liquid phase

結 言

NiMo/Al₂O₃ 触媒を用いたコールタールピッチからの触媒水添脱窒素反応の速度を、超臨界相（トルエン/テトラリン）と液相反応（1-メチルナフタレン/テトラリン）とで比較し、超臨界相での反応の特性について検討を行った。広いテトラリン濃度で実験を行ったが、いずれの濃度においても超臨界相の方が液相と比較して高い脱窒素率が得られた。反応時間を幅広く変えた実験を行い、処理後のピッチ中の各窒素化合物量の変化を解析した。塩基性窒素化合物は、超臨界相反応、液相反応ともに短時間のうちに消失したが、中性窒素化合物の反応は緩やかに進んだ。塩基性化合物の方が反応性が高いのは本実験で用いた触媒が固体酸触媒であるため、中性化合物と比較して優先的に活性点に吸着したためと考えている。

また、テトラリン濃度を 30 vol%，温度を 703 K、圧力を 15 MPa と一定とし、触媒粒子径を 0.11 mm から 0.85 mm まで変えて実験を行なった結果、脱窒素率の粒径依存性はみられず、この条件下では超臨界相、液相ともに、粒内拡散抵抗が小さいことを確認するとともに、超臨界相の反応速度が液相より速いことが明かとなった。

Nomenclature

c	= pitch content in solution	[g/cm ³]
F	= flow rate of solution	[cm ³ /s]
N	= nitrogen content in recovered pitch	[wt%]
N_0	= nitrogen content in fed pitch	[wt%]
P_c	= critical pressure	[MPa]
T_c	= critical temperature	[K]
T_r	= reduced temperature	[-]
t	= sampling time	[s]
W	= weight of recovered pitch	[g]
W_{cat}	= weight of catalyst	[g]
X_N	= degree of nitrogen removal	[-]
X_P	= pitch conversion	[-]
ρ_{cat}	= catalyst apparent density	[g/cm ³]
ρ_f	= solvent density at room temperature	[g/cm ³]
ρ_s	= solvent density under reaction condition	[g/cm ³]
τ	= contact time	[s]

Literature cited

- 1) Adschiri, T., T. Suzuki and K. Arai: *Fuel*, **70**, 1483-1484 (1991)
- 2) Horita, Y., O. Togari, T. Komoto and M. Nakamura, H. Tanji: *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, 94-100 (1987)
- 3) Peng, D.-Y. and D.B. Robinson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64 (1976)
- 4) Subramaniam, B. and B. Sarah: *AIChE J.*, **38**, 1027-1037 (1992)
- 5) Tiltscher, H. and H. Hofman: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 959-977 (1987)
- 6) Tiltscher, H., H. Wolf and J. Schelchshorn: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 892-894 (1981)
- 7) Tiltscher, H., H. Wolf and J. Schelchshorn: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 897-900 (1984)
- 8) Wu, B.C., M.T.K. Stantlay and I. Sandler: *Energy Fuels*, **5**, 453-458 (1991)
- 9) Yokota, K. and K. Fujimoto: *Fuel*, **68**, 255-256 (1989)
- 10) idem: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 95-100 (1991)

Catalytic Hydrotreating for Nitrogen Removal from Coal Tar Pitch in Supercritical Fluid

Tadafumi Adschiri, Kouichi Nakada,
Satoshi Ogasawara and Kunio Arai

Department of Biochemistry and Chemical Engineering,
Tohoku University, Sendai 980

Key Words : Chemical Reaction, Energy, High Pressure, Supercritical Fluid, Catalyst, Coal Tar Pitch, Denitrogenation

Specific features of solid catalyzed reaction in supercritical fluid were discussed through the comparison of denitrogenation of coal tar pitch by using NiMo-Al₂O₃ catalyst in supercritical fluid (toluene/tetralin mixture) and in liquid (1-methylnaphthalene/tetralin mixture). Basic nitrogen compounds reacted faster than neutral nitrogen compounds on the solid-acid-catalyst in both cases. At 703 K and 15 MPa, and in the range of particle sizes from 0.11 to 0.85 mm where denitrogenation proceeded under chemical reaction control, the reaction rate in supercritical fluid was higher than that in the liquid.

~~~~~