熱分解時における各種石炭タール中窒素の挙動[†]

陳 勇・松田仁樹・架谷昌信

名古屋大学工学部 分子化学工学科^{††}

一般に、石炭燃焼によって生じるNOの75%以上は石炭中の窒素分(N)から生成するFuel NOとされている⁵⁾。また、石炭チャーはNOに対して還元作用があるため、チャー中の窒素分(Char-N)のNOへの転換率は低く、Fuel NOの大部分は揮発分中の窒素分(Volatile-N)によるVolatile NOと考えられる。したがって、どのようにしてVolatile-NO生成を抑制するかが石炭燃焼における環境問題解決の重要な課題となっている。上記課題に対する石炭燃焼に伴うNO生成量抑制方法の一つとして、石炭を燃焼に供する前に、石炭中の窒素含有量を低下させようとする事前脱窒素法がある。事前脱窒素法に関してこれまでに、(i) 500°C以下では石炭窒素はほとんどガス相へ移行しない^{7,9)}。(ii) 燃料比の高いものほど、石炭チャー中への窒素残留率が高く、N分の放出率は燃料比と相関される²⁾。(iii) 温度および昇温速度が大きくなるほど窒素分のガス相への移行割合が増加する⁴⁾。(iv) 石炭に含まれる窒素分には低温領域(900°C以下)で放出される窒素と高温領域(900°C以上)で放出される窒素が存在する²⁾、などが明らかにされている。

事前脱窒素法に関連して、付加価値の高い化学原料(多環芳香族物質等)である石炭タールを採取する場合には、Volatile-Nの除去法を考えなければならない。そのため、加熱条件下において、石炭タールおよびタール中の窒素分の挙動をあらかじめ把握しておくことが必要である。そこで、本研究では、燃料比(FR)の広い範囲(FR=0.9~6.6)で異なる石炭を用いて、アルゴン雰囲気での種々の温度において回分熱分解実験を行った。実験結果に基づいてタールの収率、タール中N分の挙動および窒素化合物の組成を調べるとともに、それらに与える温度、燃料比の影響を検討した。

1. 実験

1.1 試料

Table 1に本実験で使用した石炭試料の工業分析値と元素分析値を示す。各種石炭試料は使用に当たってあらかじめ粉碎(63 μm 以下)ふるい分けした後、110°Cで24時間乾燥して熱分解実験に供した。

[†] 1992年9月21日受理；化学工学会第25回秋季大会(東京大学, 1992年9月30日~10月2日)にて発表

^{††} 〒464-01 名古屋市中千種区不老町

1.2 実験装置および方法

Fig. 1に本実験に使用した自由落下型熱分解装置の概略を示す。反応管は内径44mm、高さ640mmの石英ガラス管で、輻射加熱炉により外部から均一に加熱した。反応管内温度は反応管底部よりそれぞれ5mm, 100mm, 300mmの位置に設置した熱電対により測定した。なお、測定位置間にはほとんど温度差のないことを確認している。

実験は、設置した熱電対により反応管内温度を所定の温度(573~1273K)に到達させたのち、反応管上部の石炭ホッパーから石炭粒子約4gを反応管内に迅速供給した。熱分解により生成した揮発分はArガスにより同伴してコンデンサーに導き、コンデンサーのガラス管内表面に凝集させ、石炭タールとして採集した。チャーおよびタール中の窒素分の含有量はCHN-コーダ(MT2 YANACO)によって測定した。ガス中の窒素分の量は初期石炭中の同含有量からチャー、タール中の窒素分を差し引いて求めた。タール中の窒素化合物は高速液体クロマトグラフ(日立L-6200型)によって同定した。

2. 結果および考察

2.1 タールの生成挙動

Figs. 2(a)~2(c)にそれぞれLoy Yang Coal(燃料比FR=0.9), Kaipin Coal(燃料比FR=1.7)およびHongay Coal(燃料比FR=6.6)を例として各熱分解温度でのチャー、タールならびに石炭ガスの生成割合を示す。図より、いずれの石炭も、温度800~1100Kの範囲ではタールの収率は大きく、900~1000Kの間で最大値を示し、1000K以上では減少することがわかる。1000K以上でタールの収率が減少するのは、温度873K以上で、揮発分の滞在時間7秒の条件下においては、温度の上昇とともに、タールの二次分解反応が進む¹⁰⁾ことより説明できるものと思われる。また、タールの収率は燃料比によって異なっている。

タール収率(w)と石炭の燃料比(FR)との関係をFig. 3に示す。図より、タール収率は本実験範囲では燃料比のもっとも小さいLoy Yang Coalについては約22%であるのに対し、燃料比が最大であるHongay Coalについてはわずか5%程度しかないことがわかる。

また、同図にはTyler⁸⁾の8種類の石炭を用いた実験

Table 1 Properties of various coals

Coal	Location	Proximate analysis (dry basis, wt%)				Ultimate analysis (d.a.f. wt%)			
		F.C.	V.M.	Ash	Fuel Ratio	C	H	N	S+O (diff.)
Loy Yang	Australia	46.3	51.3	2.4	0.9	66.1	4.3	0.7	28.9
Kaipin	China	55.1	32.0	13.0	1.7	76.8	4.6	1.0	17.6
Newlands	Australia	59.3	26.5	14.2	2.2	73.0	4.1	1.2	21.7
Kangra	South Africa	68.8	18.3	12.9	3.8	82.3	3.9	2.0	11.8
Hongay	Vietnam	64.3	9.8	25.9	6.6	74.8	2.3	0.9	22.0

Fig. 1 Schematic diagram of free fall pyrolyzer

結果および Kaga ら³⁾の太平洋炭を用いた実験結果もあわせて示した。本図より、彼らの結果は本実験で得られた結果と傾向的に一致していることがわかる。これらのデータを最小自乗法による w vs. FR の相関式で表すと

$$w = \exp[3.48 - 0.32(FR)] \quad (1)$$

となった。

2.2 タール中窒素の挙動

Figs. 4(a)~4(c) に、各温度における N の各石炭のチャー、タールおよびガスへの分配率の変化を示す。本図より以下のことが明らかである。1) 900K 前の温度範囲では、 N が高い速度でチャーから放出されており、タールとガス中の N 含有量は急速に増える。2) 900~1000K の範囲では、 N のタールへの分配率は最大となり、この時、タールに含まれる N は Volatile- N 全体の約 40~50% を占める。3) 1000~1200K の範囲では、タール中の窒素化合物は N_2 , NH_3 などのガスとして放出される¹⁾ため、 N のタールへの分配率は 5% 以下まで減少し、逆に、 N のガスへの分配率は増加する。4) 1200K 以上になると、チャーから難熱分解性窒素成分^{2,6)}が放出しはじめる、その結果、 N のガスへの分配率は大きく増加する。5) 燃料比の増大に伴って、チャー中の N は放出されにくくなり、 N のタールおよびガスへの分配率はいずれも小さくなる。

Fig. 2 Relation between the pyrolysis product distribution and the temperature

Fig. 3 Relation between the maximum yield of tar and the fuel ratio

Fig. 4 Relation between N -content of char (a), tar (b) and gas (c) and the temperature

2.3 タール中の窒素化合物

石炭タールは複雑な化合物であり、その中に含まれる主な窒素化合物はキノリン、イソキノリン、2-メチルキノリン、カルバゾール、インドール、アクリジン、ナフトキノリンなど¹¹⁾である。Fig. 5にKaipin 炭の熱分解生成タール中の窒素化合物を液クロマトグラフによって同定した結果の一例を示す。図からわかるように、本タール試料からはカルバゾール、キノリン、イソキノリン、 α -ナフトキノリンなどが検出されている。なお、熱分解温度が973Kから1173Kまで増加すると、カルバゾールと α -ナフトキノリンが分解するため、それらの吸光度は減少している。一方、973Kで検出されたイソキノリンは1173Kになると検出されず、かわりにキノリンが検出されている。タール中の窒素化合物の含有量が他の成分の1/10以下と少なく¹¹⁾、本実験の条件下では、液クロによる定量化は困難であったため、タール中の各窒素化合物の分解の難易度は検討できなかった。

結 言

本研究で得られた結果は次のように要約される。

1) 900~1000Kの温度の範囲において、タールの収率は最大値を示す。タールの収率は石炭の燃料比によって次式により相関される。

$$w = \exp[3.48 - 0.32(FR)]$$

2) 900~1000Kの温度の範囲において、タール中の窒素分の含有率は最大となり、全 volatile- N 量の40~50%を占める。なお、1000K以上になると、タール中の N の含有率は減少する。

3) 燃料比の増大に伴って、タール中の N 含有量は小さくなる。

Nomenclature

FR = fuel ratio	[-]
N = nitrogen content	[g]
N_0 = nitrogen content in coal	[g]

Fig. 5 Chromatogram of Kaipin Coal tar

T = temperature	[K]
w = yield of tar	[wt%]

Literature cited

- 1) Arai, N.: Advances in Chemical Engineering (13), 178-210 (1979)
- 2) Chen, Y., H. Matsuda and M. Hasatani: *Journal of the Japan Institute of Energy*, **71**, No.8, 766-771 (1992)
- 3) Kaga, H., K. Kitano and S. Takeda: *Journal of the Fuel Society of Japan*, **66**, No.3, 224-230 (1987)
- 4) Lyalyuk, V.S. et al.: *Coke and Chemistry, USSR*, No.9, 10-17 (1972)
- 5) Pershing, D.W. and J.O.L. Wendt: 16th Symp. (Int.) Combust., 389-399 (1976)
- 6) Pohl, J.H. and A.F. Sarofin: 16th Symp. (Int.) Combust., 491-501 (1977)
- 7) Solomon, P.R. and M.B. Colket: *Fuel*, **57**, 749-755 (1978)
- 8) Tyler, R.J.: *Fuel*, **59**, 218-226 (1980)
- 9) Vogt, R.A. et al.: *Fuel*, **57**, 232-234 (1978)
- 10) Xu, W.C. and A. Tomita: "Coal Science and Technology, Vol.11", Elsevier, Amsterdam, 629-637 (1987)
- 11) Xu, W.C. and A. Tomita: *Journal of the Fuel Society of Japan*, **67**, No.1, 14-27 (1988)

Behavior of Coal Tar-*N* Formed in Coal Pyrolysis

Yong Chen, Hitoki Matsuda and Masanobu Hasatani

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464

Key Words : Coal Tar, Coal Pyrolysis, Fuel Ratio, Volatile-*N*, Tar-*N*

The behavior of coal tar-*N* was studied by pyrolyzing five different coals of which the fuel ratio ranged from 0.9 to 6.6, at various temperatures in Ar atmosphere. The following results were recognized.

(1) In a temperature range of 900~1000K, the yield of coal tar attains an maximum. The relationship between the yield *w*, of coal tar and the fuel ratio, *FR* were expressed as

$$w = \exp [3.48 - 0.32(FR)]$$

(2) In the temperature range of 900~1000K, *N*-content in tar attains a maximum and is about 40~50% of the total *N*-content in volatile. When the temperature reaches about 1000K, the *N*-content starts to decrease.

(3) The *N*-content in tar decreases with an increase in fuel ratio.

各種石炭の熱分解過程における粒子形状変化[†]

陳 勇・松田仁樹・架谷昌信

名古屋大学工学部 分子化学工学科^{††}

一般に、ガス化、燃焼に伴う石炭の物理、化学変化は石炭粒子の表面ならびに気孔内表面において起こり、しかも熱分解過程において石炭は粒子形状変化を呈する。従来より、熱分解における石炭の気孔生成、気孔の形状変化に関する研究が数多く行われてきた。Stubington⁵⁾等は3種類のオーストラリア炭を用いた熱分解実験結果より、各石炭の揮発分の放出時間の違いは石炭気孔の構造の相異による輻射伝熱速度の差に起因すると指摘している。そのほか、石炭粒子に対する微細的な観察結果から、(i)熱分解過程において、石炭粒子は軟化、膨張するとともに数多くの気孔を発生する^{1,2,6)}、(ii)加熱された石炭粒子の粒径は原炭より10%程度増大する^{1,3,6)}、(iii)熱分解の際に生じる気孔はおよそ、帯状、気泡状とC-状の3種類の形態で存在する¹⁾ことが明らかにされている。Can⁴⁾は石炭粒子の気孔はおよそ、ミクロ気孔(<0.0012 μm)、中間気孔(0.0012~0.03 μm)、マクロ気孔(>0.03 μm)として存在することを明らかにした。しかしながら、

彼らの研究では、試料としてれき青炭のみを用いており、また、石炭比表面積の温度による変化は検討されていない。

そこで、本研究では、褐炭、れき青炭および無煙炭に属する3種類の石炭を用いて、熱分解実験を行い、その結果に基づいて、各石炭の粒子径、表面形状および比表面積の熱分解温度依存性について炭種ごとに検討を行った。

1. 実験

1.1 試料

Table 1 に実験に用いた Loy Yang (褐炭), Kaipin (れき青炭), Hongay (無煙炭) の工業分析値、元素分析値および比表面積を示す。これらの石炭試料はあらかじめ粉碎(63 μm 以下)、ふるい分けした後、110°C で24時間乾燥して熱分解実験に供した。

1.2 実験装置および方法

Fig. 1 に本実験に使用した試作自由落下型熱分解装置の概略を示す。反応管は内径44mm、高さ640mmの石英ガラス管で、輻射加熱炉により外部から均一加熱する。反応管内温度は反応管底部からそれぞれ5mm、100mm、

† 1992年12月2日受理；化学工学会浜松大会（浜松，1992年11月21，22日）にて発表

†† 〒464-01 名古屋市中種区不老町