石炭の熱分解ガスクロマトグラフィー

(昭和 41 年 11 月 26 日 受理)

玉 杵 滋 富^{*1}・益 子 洋一郎^{*1}・本 田 英 昌^{*2}

本邦産および外国産の 16 種類の石炭について熱分解ガスクロマトグラフィーを行ない、分解生成物中の一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、エタン、エチレンおよび残分について分析して各試料の石炭化度と熱分解生成物の関係を検討した。

本法による結果と質量分析法および赤外吸収スペクトル法などによる結果とは定性的によく一致し、方法の簡便さ等から石炭品位の検定法として本法が有用なものであることがわかった。

1 緒 言

石炭の熱分解はそのコークス化という工業面から詳細な研究がなされている。しかしながら、分解ガスの組成と石炭化度の関係についての研究は比較的少なく、たとえば Fitzgerald^{1,2)} 大内ら^{3,4)}、および藤井ら⁵⁾ のものがある。Fitzgerald は 700°C までの分解ガスについて測定点を細かくとって速度論的解析を試み、大内らは 1000°C まで 100°C 間隔で発生ガスについて質量分析計による分析を行なっている。藤井らは脂肪族 CH 水素量と石炭化度の関係を赤外領域における CH 伸縮振動スペクトルより求めている。いずれの場合も質量分析計や赤外分光計で分析を行なうとか、または従来法による工業分析あるいは元素分析等高度の熟練と多くの時間を必要とする方法を使用している。ガスクロマトグラフィーによるものとしては Weinstein ら⁶⁾ の報告があり、これは真空中窒素および酸素の雰囲気中で中性子照射を行なって石炭を分解し、発生ガスの分析を行なっている例であるが、簡単な熱分解法で精密分析を行なった例はない。

著者らはガスクロマトグラフを使用して、白金フィラメントによる装置内熱分解法および白金ボートによる装置外バイパス熱分解法で石炭を分解し、分解ガスの分析を行なって、分解ガスの組成と石炭化度との関係が簡単、迅速に他の分析法ときわめて近似した結果でえられることがわかった。このことは本研究の結果が従来の分析法の結果を確認したことにとどまらず、実験方法の簡単なガスクロマトグラフ法が石炭分析の分野においても有用なものであることを示したものとして意義あるものと考えてる。

2 実 験

2・1 石炭試料

試料としては本邦炭、外国炭 16 種類を用い、これらを 30～60 メッシュに粉碎し、ベンゼン-四塩化炭素比重液によりビトレイン (vitrain) 部分を濃縮した。これらを石炭化度の順に並べたものが表 1 および 2 である^{*3}。

^{*1} Shigetomi TAMAKI, Yo-ichiro MASHIKO 工業技術院 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

^{*2} Hidemasa HONDA 工業技術院資源技術試験所：川口市寿町。

^{*3} 工業分析、元素分析は石炭技術研究所コークス研究室の分析結果による。

1) D. Fitzgerald, Publ. Instn. Gas Engrs London. No. 516 (1957).

2) D. Fitzgerald, D. W. Vankrevelen, *Fuel*, 38, 17(1959).

3) 大内, 本田, 燃協誌, 40, 845 (1961).

4) 大内, 本田, *Fuel*, 38, 429 (1959).

5) 藤井, 横山, 燃協誌, 37, 643 (1958).

6) A. Weinstein, F. Risinko, P. L. Walker, *Fuel*, 40, 241 (1961).

表 1 試料炭の工業分析、元素分析結果

石 炭 名	工 業 分 析				元素分析 (d. a. f.)*		
	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	C (%)	H (%)	O+N+S (%)
天 北	12.9	4.7	39.8	42.6	72.6	5.1	22.3
築 別	7.6	3.3	45.0	44.1	76.8	5.8	17.4
太 平 洋	5.5	5.0	48.2	41.3	77.8	6.0	16.2
鹿 島	4.8	4.1	48.0	43.1	78.1	6.0	15.9
高 松	5.6	2.4	40.6	51.4	79.7	5.4	14.9
美 唄	3.2	3.4	44.1	49.3	81.1	6.0	12.9
赤 平	2.5	1.2	43.2	53.1	83.5	6.3	10.2
三 池	1.7	3.6	42.7	52.0	84.5	6.1	9.4
夕 張	1.1	2.4	40.2	56.3	86.2	6.3	7.5
端 島	1.2	2.2	34.4	62.2	87.2	5.8	7.0
大 嶺	2.7	4.0	6.7	86.6	93.1	3.3	3.6
Southern Bell	1.7	1.4	36.1	60.8	86.2	5.7	8.1
Moura	2.1	2.3	28.1	67.5	87.6	5.3	7.1
Michel	1.6	1.8	25.9	70.7	88.4	5.1	6.5
New River	1.8	1.5	24.3	72.4	88.9	5.1	6.0
Itmann	1.1	2.4	18.2	78.3	90.8	4.7	4.5

* dry ash-free basis 無水無灰基を示す。

表 2 石炭の熱分解生成ガスおよび残分割合

石 炭 名	C (d. a. f.) (%)	灰分+* 固定炭素 (%)	熱分解生成ガスピーク面積 (mm ² /mg)					残分 (%)
			CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
天 北	72.6	54.2	184	277	111	27	12	59.0
築 別	76.8	51.4	234	181	87	41	15	49.9
太 平 洋	77.8	49.1	311	217	60	50	43	53.2
鹿 島	78.1	49.6	332	222	43	47	27	51.7
高 松	79.7	56.9	300	229	56	40	30	57.9
美 唄	81.1	54.4	392	180	62	81	60	59.8
赤 平	83.5	55.8	417	158	32	56	65	50.1
三 池	84.5	56.4	435	106	43	112	58	62.3
夕 張	86.2	59.3	503	60	32	90	39	62.5
端 島	87.2	65.4	504	66	32	63	38	73.6
大 嶺	93.1	91.7	65	24	43	38	26	84.3
Southern Bell	86.2	63.7	447	82	42	80	64	62.1
Moura	87.6	70.9	444	66	23	67	58	71.7
Michel	88.4	73.7	458	58	17	40	53	80.8
New River	88.9	75.1	409	47	12	43	43	75.6
Itmann	90.8	82.9	368	26	47	50	41	87.7

* dry basis 無水基

図 1 都市ガスのガスクロマトグラム

Molecular Sieves 5A ϕ 4mm $\times$ 1m, キャリヤーガス: He 40 ml/min, 分離管温度 30°C, 1:メタン 2:一酸化炭素

2・2 基礎実験

石炭の熱分解ガスについての分離条件を求めるため、これに近

図 2 都市ガスのクロマトグラム

活性炭：φ 4 mm×1 m, キャリヤガス：He 80 ml/min, 分離管温度 100℃
1：炭酸ガス 2：エチレン 3：エタン

い組成をもつ都市ガスについて実験を行ない下記の条件を得た。すなわち、石炭の熱分解ガス中のメタンと一酸化炭素の量についての検討を加えるためには、図 1 に示した実験条件でモレキュラーシーブ 5 A を充てんした分離管を使用するのがよいことがわかった。炭酸ガス、エチレンとエタンの量についての検討を加えるためには、図 2 に示した条件で活性炭を充てんした分離管を使用するのがよい。それぞれの場合、都市ガスについて図 1, 2 のようなクロマトグラムを得た。

2.3 フィラメント法による熱分解

基礎実験として定性的な面と再現性を考慮してフィラメント法による熱分解⁷⁾を行なった。すなわち直径 0.5 mm の白金線を籠

図 3 石炭熱分解クロマトグラム

Molecular Sieves 5 A : φ 4 mm×2 m, キャリヤガス：He 40 ml/min
分離管温度 30℃, 熱分解温度：約 550℃, 1：メタン 2：一酸化炭素

図 4 メタン、一酸化炭素のピーク面積比と石炭化度との関係

○：本邦炭 ×：外国炭

7) 益子, 越膳, 仲尾, 工化, 68, 1206 (1965).

型に 7~8 回巻き, その中に 30~60 メッシュに調製した試料を数 mg 採取して, He 気流中で約 550℃ で熱分解を行なった。熱分解生成ガスを前述のモレキュラーシーブ 5 A の分離管で分析し, 各種の石炭試料についての図 3 に示すようなクロマトグラムから, それぞれの試料におけるメタンと一酸化炭素のピーク面積比を求めた。

この面積比と各試料の炭素含有量との間の関係を求めてみると図 4 に示すような結果が得られた。これによれば本邦炭では C 85~87% の間で, また外国炭では C 87~90% の間でメタンの発生量は最大値を示している。このことは以下ポート法の項でのべるように, 従来の研究結果と一致したものである。

フィラメント法は再現性がよいばかりでなく, ガスクロマトグラフ装置内で熱分解を行なうので遊び空間が小さいために, クロマトグラムのピークの拡がりも小さく定性的利用に有用である。しかしながらフィラメント法では試料量を正確に求めることが困難で, 熱分解残分についても知見を得るために下記のポート法により実験を行なった。

2.4 ポート法による熱分解

実験装置は図 5 に示すような石英製の簡単なものであり, 厚さ 0.1 mm の白金板で 3×3×8 mm のポートをつくり, 試料を約 2 mg 精秤してこれにのせ, まず鉄片 1 を A の部分まで磁石で送り込み, つぎに, ポートおよび鉄片 2 を装置内に入れる。コックの操作により装置内の空気を, ヘリウムキャリアガスで置換し, ニクロム線に電流を通じ約 1 分間加熱し, 石英管内部の温度が約 550℃ で平衡に達してから速やかに鉄片 2 を磁石で動かしポートを熱分解部に送り込む。石炭は瞬間的に分解を始める。約 20 秒間熱分解を行ない, 通電を止めてコックを開き, キャリヤガスで分解ガスを分離管に送り込む。モレキュラーシーブおよび活性炭分離管および実験条件についてはすでにのべたとおりである。

いずれの実験も分析に要する時間は約 10 分位である。試料は

図 5 ポート法熱分解装置

図 6 石炭熱分解クロマトグラム

活性炭：φ 4 mm×1 m, キャリヤガス：He 80 ml/min,
分離管温度 100℃, 熱分解温度：約 550℃
1：炭酸ガス 2：エチレン 3：エタン

30~60 メッシュに調製したものを使用した。図6は活性炭分離管による石炭の熱分解ガスクロマトグラムの一例である。

3 実験結果

3.1 灰分+固定炭素と熱分解残分との関係

表2に石炭化度の異なる本邦炭 11 種類、外国炭 5 種類の熱分解ガスクロマトグラフィーによるメタン、一酸化炭素、炭酸ガス、エチレン、エタンなどの生成ガス割合（ピーク面積）および重量百分率による熱分解残分割合を示す。無水基（dry basis）の灰分+固定炭素と熱分解残分とを石炭化度に対してグラフ表示したものを図7に示す。この図でわかるように、灰分+固定炭素と熱分解残分の値は近似しており、またその石炭化度に対する傾向もほとんど同じである。

図7 熱分解法と工業分析法の比較

熱分解法 { ○: 熱分解残分 本邦炭
 { ×: " 外国炭
工業分析法 { ⊙: 灰分+固定炭素 本邦炭
 { △: " 外国炭

白金ボートで石炭の熱分解を行なうことは、石炭のルツボ試験におけるコークス化の状態と似ている。すなわち、石炭を急激に加熱すると石炭の一部が熔融してこれが熔融しない部分を結合させ、さらに温度が上昇したとき発生ガスによりふくれあがって、コークスができるが、このコークス状のものがボートの中にこのる。この場合ふくれあがる度合いが大きいと、ときには残分の一部が熱分解管の壁に付着することがある。また激しく熱分解をおこすものでは試料の一部分が飛散することもある。熱分解残分についてはやや正確を欠くおそれもあるので実験には十分注意が必要である。

3.2 メタン、一酸化炭素、炭酸ガス、エチレン、エタン量と石炭化度との関係

モレキュラーシーブ分離管によるメタンと一酸化炭素、活性炭分離管による炭酸ガス、エチレンおよびエタンについて、それぞれ試料 1 mg あたりのピーク面積と石炭化度との関係を求め、これを他の方法による結果との比較を図8~12に示した。いずれの場合でも他の方法による結果と同一、または同じ傾向を示し、本法が有効なものであることがわかる。以下それぞれの場合について概略をのべる。

3.2.1 メタン 図8aより本邦産低石炭化度炭ではメタンの発生量が少なく、石炭化度が進み C 85~87% 位のところでメタ

図8a メタン量と石炭化度との関係
熱分解ガスクロマトグラフ法 ○: 本邦炭, ×: 外国炭

図8b メタン量と石炭化度との関係
○: 大内ら^{3,4)}の測定値 ×: Fitzgerald^{1,2)}の測定値

図8c 脂肪酸 CH 水素量と石炭化度との関係
藤井ら⁷⁾の測定値

ンの発生量は最大値を示し、それ以上石炭化度がすすむと発生量は急激に減少を示す。また外国炭ではメタンの発生量は C 88~89% 位のところで最大値を示している。

図8bよりわかるように本邦炭の場合に、大内ら^{3,4)}は熱分解ガスを質量分析計で分析し、メタンの発生量は C 85~86% で最

図 9 a 一酸化炭素量と石炭化度との関係

○：本邦炭 ×：外国炭

図 9 b 一酸化炭素と石炭化度との関係

○：大内ら^{3,4)}の測定値 ×：Fitzgerald^{1,2)}の測定値

図 10 a 炭酸ガス量と石炭化度との関係

○：本邦炭 ×：外国炭

図 10 b 炭酸ガス量と石炭化度との関係

○：大内ら^{3,4)}の測定値 ×：Fitzgerald^{1,2)}の測定値

図 11 a エチレン量と石炭化度との関係

○：本邦炭 ×：外国炭

図 11 b エチレン量と石炭化度との関係

○：大内ら^{3,4)}の測定値 ×：Fitzgerald^{1,2)}の測定値

図 12 a エタン量と石炭化度との関係

○：本邦炭 ×：外国炭

図 12 b メタン量と石炭化度との関係

○：大内ら^{3,4)}の測定値 ×：Fitzgerald^{1,2)}の測定値

大値を示す結果を得ており、外国炭の場合では Fitzgerald^{1,2)} の分析結果でも C 88~89% のところでメタンの発生量は最大値を示している。また藤井ら⁵⁾ は図 8 C のように脂肪族 CH 水素量と炭素含量 (石炭化度) との関係を示す結果を得ており、外国炭の場合では Fitzgerald^{1,2)} の分析結果でも C 88~89% のところでメタンの発生量は最大値を示している。また藤井ら⁵⁾ は図 8 C のように脂肪族 CH 水素量と炭素含量 (石炭化度) との関係を示す結果を得ており、外国炭の場合では Fitzgerald^{1,2)} の分析結果でも C 88~89% のところでメタンの発生量は最大値を示している。

よって測定しているが、脂肪族 CH 水素量は C 84.5% 近くが最大であるといっている。これらの結果との比較より熱分解ガスクロマトグラフィーの結果は妥当なものであることがわかる。

3・2・2 一酸化炭素 図 9 a に示すように、一酸化炭素の発生量は低石炭化度炭のほうが大で、石炭化度がすすむにつれて減少を示している。ただし C 78~80% 付近で不規則性が見られる。このような現象は図 9 b に示すように大内ら^{3,4)}の質量分析計での測定結果でも大体同一の傾向が見られる。これは石炭試料の選定が悪かったのか(大内らおよび本報の試料は同一ではない)、石炭のもつ本質的なものかは明らかでない。

3・2・3 炭酸ガス 炭酸ガスの発生量は図 10 a に示すとおり特殊な大嶺炭を除いては、一酸化炭素の発生量と同じように低石炭化度炭のほうが発生量が多く、石炭化度が進むにつれて減少を示している。図 10 b に質量分析計での測定結果を比較のために示す。図 10 a の実験結果のバラツキの原因は考察の部に記す。外国炭では Itmann 炭を除いては直線的に急な下降線を示している。Fitzgerald の測定結果では直線的にゆるやかな下降線を示している。

3・2・4 エチレン エチレンについての熱分解ガスクロマトグラフィーでの結果では、その発生量が少ないために図 11 a にみられるように測定値にバラツキが多い。エチレンの発生量の最も多い本邦炭は C 84.5% 付近のものであった。図 11 b は質量分析計での測定値で、同様に C 84~86.5% の間でエチレン発生量は最大値を示している。外国炭の測定では C 80% 付近の試料がないためその傾向は明確に判定できないが、C 86.2% の石炭がエチレンの発生量の最大値とみうけられた。Fitzgerald の測定値では C 84~86.5% の間で最大値を示している。

3・2・5 エタン エタンはエチレンの場合と同じようにその発生量の少ないため図 12 a に示すとおり測定値にバラツキが多い。エタンの発生量は C 80% 付近から大となり、C 83.5% 付近で最高に達している。質量分析計の測定値では図 12 b のように C 80 % 付近で大となり、C 84~85% 付近で最大値を示している。著者らの実験結果はやや正確度を欠くがその傾向は大体一致しているといえよう。外国炭については C 86.2% 以下の試料がないが、この石炭のエタン発生量を最大値とすると Fitzgerald の測定値の傾向と一致している。

4 考 察

熱分解ガスクロマトグラフィーによる実験において、その結果

に信頼のおけるものと、そうでないものについて二、三検討してみる。

4・1 メタンはその発生量が大であって、またいずれの石炭においても分解極大点が 500°C 付近であり、この実験における熱分解温度も約 550°C で行なったので、実験結果にもバラツキが少なくかなり正確なデータが得られた。

4・2 一酸化炭素については発生極大点が二つあるため実験も困難であろうと思われたが、石炭化度に関係なく大体 600~700 °C の間に最大発生量を示すためと、またその発生量が多いためとでバラツキの少ない結果が得られたものと考えられる。

4・3 炭酸ガスはその発生量は割合に多いのであるが、発生極大点が二つあり、しかもその極大点が石炭化度により異なっているために、当然バラツキが生じるのであろう。この点を解決するには熱分解温度を 3 点または 4 点位としてその平均値をとるべきではないかと考えられる。

4・4 エチレン エタンについてはその発生量が少ないことと、また図 6 よりわかるようにこれらの保持時間が大であるために、ピークの幅が広がり面積の計算に誤差ができる。この点については試料量を増すこと、キャリアーガスの流速を大にすること、または分離管温度を高くすることにより解決できよう。さらに昇温ガスクロマトグラフを使用すればエチレン、エタン等はより正確に測定できるものと考えられる。

分離管に活性炭を使用する場合には活性炭の吸着能力が非常に高いため、高沸点分が霧状になって分離管に入ると十数回の熱分解実験で活性度を失い、その除去または付活には単に分離管を高温にしてキャリアーガスを流しても困難である。これを防ぐためには熱分解室の後にグラスウールをつめてタール分等を除去してやる必要がある。

本研究の一部(メタン、一酸化炭素、熱分解残分)は日本化学会 18 年会で発表済みである。

おわりに種々研究の便宜を与えられた東京工業試験所横竹太郎第一部長(現日本電子(株))ならびに本実験に助言をいただいた富田弘、竹田一郎両技官に謝意を表する。