

加圧下における石炭の熱分解

本 間 恒 行*

大 野 豊*

(昭和 39 年 10 月 19 日受理)

The Carbonization of Coal under Pressure

by Tsuneyuki HOMMA and Yutaka ONO

Abstract

The thermal decomposition of coal under pressure (0, 10 and 20 kg/cm² gauge) was studied, by means of the carbonization apparatus prepared in our laboratory. And these results were compared with the theomograms of coal (cf. the preceding paper) under pressure.

The yields of the semi-coke and the gas increased, while those of the tar decreased comparatively, with increasing pressure. As for the semi-coke obtained in the carbonization, its volatile matter increased according to increasing pressure. In this case, the Yubari coal produced more porous and swollen semi-coke under pressure. The results of the gas analysis were as follows: that is, hydrogen, carbon mono-oxide and olefinic hydrocarbons decreased, while methane, ethane and carbon dioxide increased with increasing pressure; especially the amount of methane conspicuously increased.

The secondary reaction such as thermal cracking of tar can not be disregarded from these experiments.

1. 緒 言

石炭やコークスを加圧下でガス化する方法は、常圧法に比べて生成ガスの組成、精製および遠送などに多くの利点を有するが、石炭を原料とするガス化には必然的に石炭の熱分解が伴う。著者等は加圧下における石炭の熱分解特性を検討するために、加圧下で使用できる熱天秤を試作して¹⁾、石炭の熱分解減量曲線を測定した。この結果、石炭を加圧下で乾留するときには、明らかに熱分解減量の速度が抑制されることを認めた²⁾。しかし石炭の熱分解に対する加圧の効果をいっそう明確にするためには、熱分解の際に生成する生成物の収率、性状を知ることが望ましい。

このような目的のための研究として、N.C.B. Coal Survey Laboratory の研究者³⁻⁴⁾や Gryaznov 等⁵⁾ は窒素加圧下における石炭の熱分解の結果について発表しているが、主として

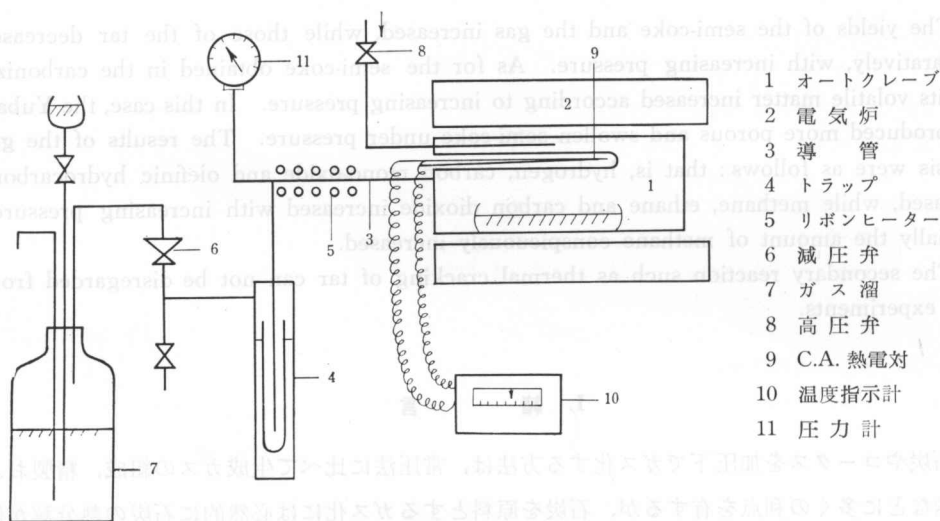
* 北見工業短期大学

生成コークスの性状について述べておのみでタール、ガスなどについては触れていない。H. Sustman 等⁶⁾は生成ガス加圧下で乾留を実施して、乾留生成物の収率性状に対して圧力の影響が認められたと報告している。また、ソ連の研究者等⁷⁻⁹⁾は窒素の他に水素、水蒸気などを用いて加圧下で乾留を行ない、適当な条件下で加圧乾留を行なえばコークス、タール、およびガス等の収率や性状を改善できると発表している。著者等は小型のオートクレーブを乾留炉として石炭を窒素定圧下で乾留し、コークス、タールおよびガス等の収率性状を測定した。この実験の結果と熱分解減量曲線の結果とをあわせ考察して、石炭の熱分解に対する圧力の影響を検討したので報告する。

2. 実 験

2-1 実 験 装 置

実験装置の概略図は第1図に示すとおりである。試料加熱用オートクレーブ(1)は外径50 mm、内径25 mm、長さ150 mm、内容積約60 ccのステンレス鋼製で、耐圧は800°Cにて50 atmである。試料は銅製ポート上に採取してオートクレーブ内に水平に入れる。オートク



第1図 装置概略図

レーブを加熱するための環状電気炉(2)は100 V、1 kWである。試料の加熱によって生成した揮発性物質は導管(3)を通過してトラップ(4)に入る。導管(3)は途中の管壁にタール類が凝縮しないようリボンヒーター(5)を用いて保温してある。トラップは内径20 mm、高さ150 mmの耐圧容器中に試験管を入れたもので、凝縮分離されたタール類はこの試験管中に捕集されるようになっている。外部からの熱伝導をよくするためとトラップの内容積をできるだけ小さくするために、試験管はグリセリン水溶液(氷結防止液)に浮かせてある。タール類を分離されたガスは減圧弁(6)を通じてガスだめ(7)に入る。加圧用ガスは高圧弁(8)を通じてオー

トクレープに入る。温度測定用熱電対(9)はクロメル・アルメル熱電対, 温度指示計(10)は千野製作所製 E 560 を用いた。

2-2 実験方法

試料約 10 g を銅製ボートに精秤してオートクレープ内に入れ, 全装置をセットし, 窒素で加圧してガス漏れのないことを確認した後, 窒素(酸素濃度 0.1% 以下)の充填(5 kg/cm² まで)と放出を 3 回繰返して装置内の空気をほぼ完全に置換してから, 所定圧力まで窒素で加圧して加熱を始める。昇温速度は 5°C/min, 最高到達温度は 600°C である。最高温度に達した後約 40 分間その温度に保持するとガスの発生がほとんどなくなるので電気炉を切って放置冷却する。加熱中は温度上昇による加圧ガスの熱膨脹と試料の熱分解によるガス生成のため装置内の圧力が高くなるから, 加熱実験中を通じて装置内の圧力が常に所定圧力を保つように減圧弁から徐々にガスを抜きながらガスだめに導いた。ガスだめに捕集されたガスの体積は温度 20°C 上昇毎に記録した。この捕集ガスは試料の熱分解によって生成するガスのほかに加圧ガスの熱膨脹によって押し出されるガスの体積が加わったものである。したがって, α -アルミナを試料として用いたブランクテストにおいて各温度までに押し出されるガス量を別に求めて, 石炭を試料として加熱したときの捕集量からブランクテストの際の捕集量をそれぞれ差引いたものを各温度までに生成するガスの体積とした。電気炉を切って加熱を中止したら直ちに装置内圧力が常圧になるまでガスを抜き出し, 最後に装置内に残留したガスは装置内体積の約 3 倍量(450 cc)の窒素を徐々に通して置換しガスだめに導入して分析試料とした。ただし, 石炭の熱分解では約 300°C までの温度範囲では熱分解によるガスの生成がないことは明らかであるから, 加熱の初期に装置外に押し出されてガスだめに導入されるガスは, トラップ, 減圧弁および導管等に最初から存在していたガスであるからほとんど窒素であると推定される。このガス量は圧力が高い場合ほど多く, 20 kg/cm² の場合では約 3000 cc にも達するので, 試料の熱分解によって生成するガス(1000~1500 cc)をうすめることとなる。生成ガスをうすめる程度が大きくなると後に述べる生成ガス量の計算において分析誤差の影響が大きくひびくこととなる。このような誤差をできるだけ小さくするため, 加熱の初期にガスだめに捕集したガスは各圧力について一定量(第 1 表に示す)だけ廃棄して残部を分析試料とした。なお, ガスクロマトグラフを用い

第 1 表 装置の体積および廃棄した窒素ガス

装置の全内容積 cc	150		
オートクレープの内容積 cc	60		
圧力 kg/cm ² ゲージ	0	10	20
最初に装置内に存在するガス cc	150	1600	3060
300°C までに装置外押し出されるガス cc	30	400	750
廃棄したガス cc	60	1200	2200

ただし表中のガスの体積はいずれも常圧における体積

て炭酸ガスおよび水素を定性分析し、廃棄ガス中に石炭ガスが含まれていないことは確認しておいた。オートクレーブは翌日まで放置冷却してから残渣コークス、タールおよびガス液を取出して秤量し、各々の収率を求めた。ガス液とタールはトラップ内の試験管中で上下2層に分れて得られるから、毛細管を用いて下層のガス液のみを吸い出して分離した。

得られた残渣コークスは常法により工業分析を行なった。また、常圧熱天秤（島津製作所製 DT-10 型）を用いて 950°C（昇温速度 10°C/min）までの加熱減量曲線を求めて工業分析値中の揮発分の値と比較した。さらに真比重と着火温度を求めた。真比重はメタノール中で測定し着火温度は空気流（400 cc/min）の中の重量減少法で求めた。

生成ガスの分析にはヘンベル法を採用したが、水素はパラジウム燃焼管による分別燃焼法によって単独に測定し、爆発法によって燃焼するものはメタンおよびエタンであるとして、次式を用いて求めた。

$$y = -\frac{2}{3}(A-2B)$$

$$x = B-2y$$

ここで、 x および y はそれぞれメタンおよびエタンの体積 cc、 A は爆発減量 cc、 B は爆発により生成した二酸化炭素の体積 cc である。以上のべたガス分析の結果から、分析試料ガス中のそれぞれの成分ガスの体積を求め、酸素および窒素を除いたガス量の和を生成ガスの体積とした。また、それぞれの成分ガスの体積を重量に換算して和を求め試料に対する生成ガスの収率とした。

2-3 実験結果

本実験において試料として用いられた石炭は夕張炭（粘結炭）および太平洋炭（非粘結炭）である。これら試料炭の性状は第2表に示す通りである。

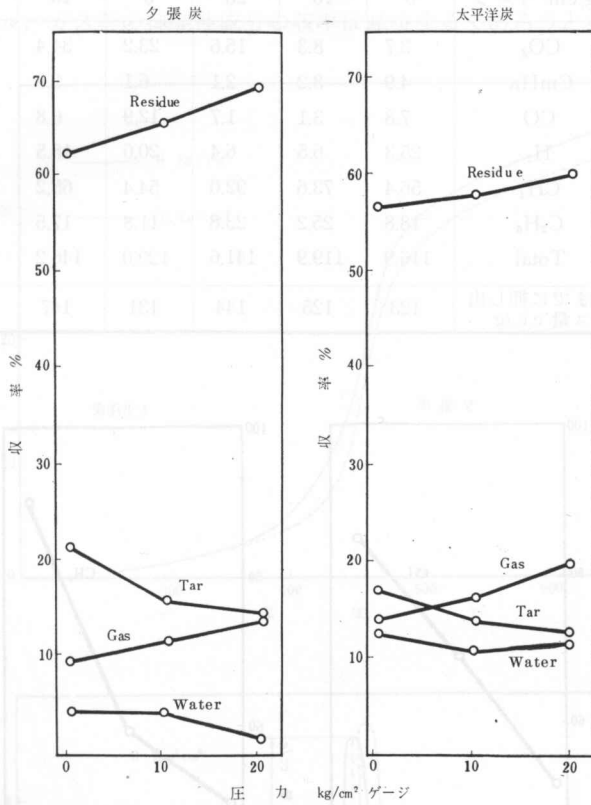
第2表 試料炭の性状

	工業分析 (%)				真比重	着火温度 (°C)
	水分	灰分	揮発分	固定炭素		
夕張炭	1.3	6.3	41.8	50.6	1.48	410
太平洋炭	5.1	8.7	47.7	38.5	1.49	365

第3表 乾留生成物の収率

圧力 kg/cm ²	夕張炭			太平洋炭		
	0	10	20	0	10	20
収率 %						
残 渣	61.8	65.2	69.3	56.5	58.0	59.7
ガ ス 液	4.3	4.4	1.6	12.6	10.4	11.1
タ ー ル	21.4	16.7	14.2	16.9	13.7	11.8
ガ ス	9.7	11.9	14.3	13.5	16.3	19.4
(除灰分) 損 失	2.8	2.8	0.6	0.5	1.6	-2.0

ゲージ圧がそれぞれ 0, 10 および 20 kg/cm² の各定圧下で石炭を乾留して得られた生成物の収率の結果を第 3 表および第 2 図に示す。収率は灰分を除いた試料に対して求めてある。得られた残渣コークスの外観は熱天秤を用いて乾留した場合²⁾ とほぼ同じであった。すなわち夕張炭では圧力の高いものほど膨脹して多孔質のものが得られ、太平洋炭は粘結しないが、圧力の高い場合に得られたものは、常圧のものとは比べると僅かながら固まったものとなっていた。



第 2 図 乾溜生成物の収率

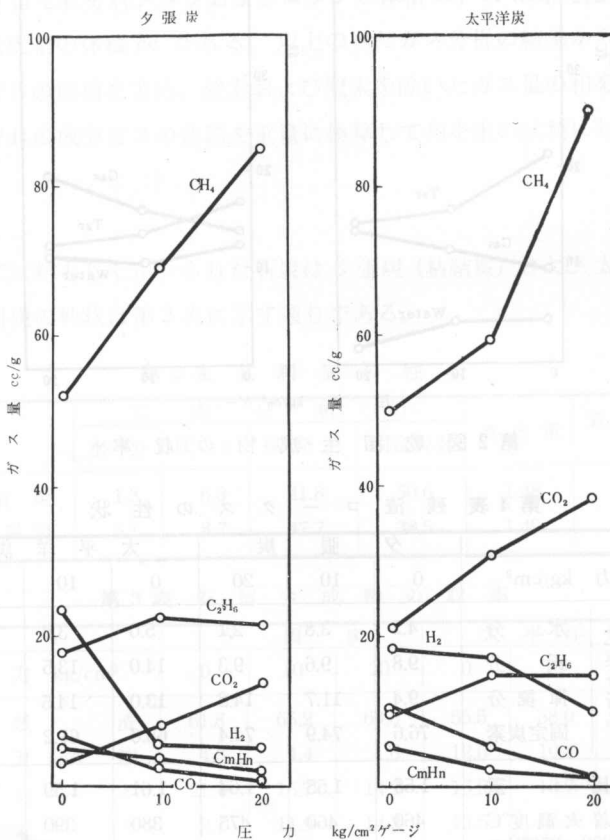
第 4 表 残渣コークスの性状

圧力 kg/cm ²		夕張炭			太平洋炭		
		0	10	20	0	10	20
残	工業分析%						
	水分	4.2	3.8	2.1	5.0	3.8	3.3
	灰分	9.8	9.6	9.3	14.0	13.5	12.6
	揮発分	9.4	11.7	14.2	13.0	14.5	16.0
	固定炭素	76.6	74.9	74.4	68.0	61.2	68.1
渣	比重	1.55	1.55	1.64	1.61	1.59	1.62
	着火温度°C	460	460	475	380	390	385
	200~950°Cの加熱減量%	8.8	8.4	7.2	9.9	8.8	8.6

残渣コークスの工業分析値、真比重、着火温度および950°Cまでの加熱減量(水分の放出と考えられる200°Cまでの加熱減量を差引いた値)の測定結果を第4表に示す。生成ガスの各成分の収量を、第5表および第3図に示す。いずれも灰分を除いた試料1g当たり生成したcc数で

第5表 各成分ガスの収量(灰分を除いた試料1g当たり生成するガスのcc数)

圧力 kg/cm ² ゲージ	夕張炭			太平洋炭			
	0	10	20	0	10	20	
生成 ガス cc/g	CO ₂	3.7	8.3	15.6	23.2	34.4	41.6
	CmHn	4.9	3.2	2.1	6.1	3.8	3.1
	CO	7.8	3.1	1.7	12.9	6.8	3.1
	H ₂	25.3	6.5	6.4	20.6	18.5	11.2
	CH ₄	56.4	73.6	92.0	54.4	65.2	98.7
	C ₂ H ₆	18.8	25.2	23.8	11.8	17.5	15.4
	Total	116.9	119.9	141.6	129.0	146.2	173.1
加熱終了までに押し出されたガス量 c.c./g	123	125	144	131	147	161	

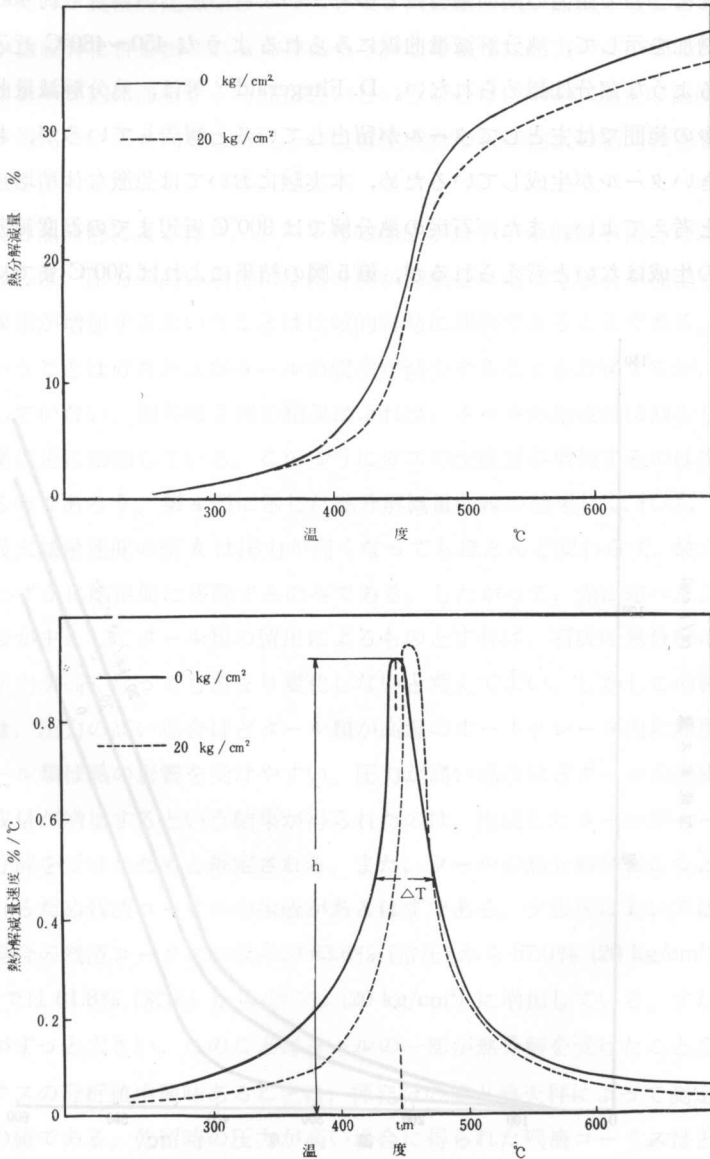


第3図 各成分ガスの収量

表わしてある。加熱終了までに装置外に押し出されたガス量から求めた生成ガス量の値を同じ第5表に示したが、ガス分析の結果から求めた生成ガス量とよい一致を示している。

3 考 察

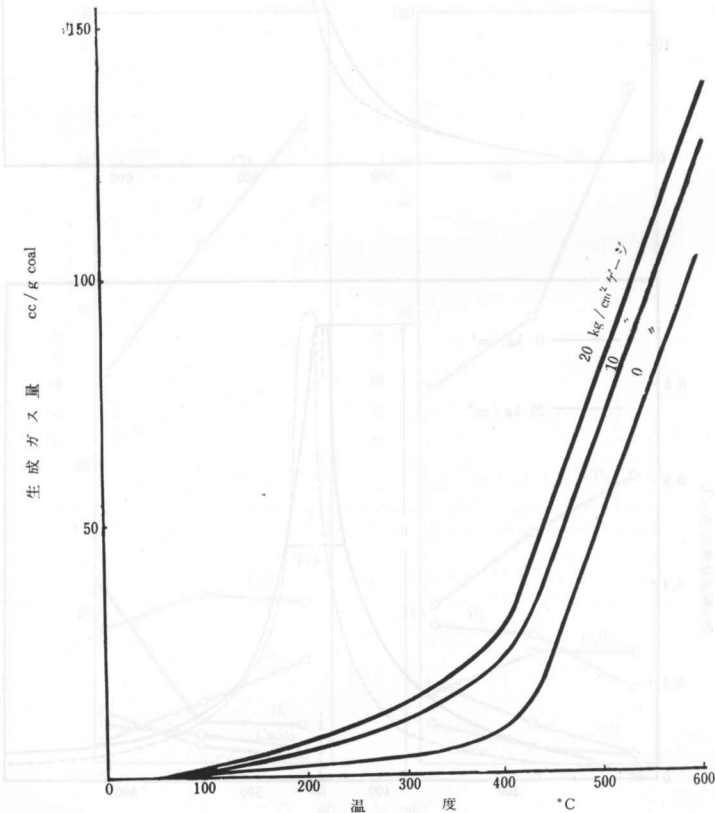
窒素加圧下で石炭を乾留した場合に得られる各生成物の収率は、加圧熱天秤を用いて測定した熱分解減量曲線の結果²⁾(第4図)から考えると乾留時の圧力が高いほど残渣コークスの収率は増加し、タール、ガス等の揮発性成分の収率は減少するであろうと推定された。しかし、



第4図 石炭の熱分解減量曲線

第3表の結果に示すように本実験においては残渣コークスおよび生成ガスの収率は増加し、タールおよびガス液の収率は減少している。したがって、常圧で乾留した場合にタールやガス液として得られる成分の一部は、圧力が高い場合には残渣またはガスとして得られるものと推定される。

ガスの生成速度について、横軸に温度、縦軸にその温度までに生成したガスによりガスだめに導入されたガス量をプロットして、第5図に示した。第5図の結果は夕張炭のものであるが太平洋炭についてもほぼ同じ傾向が認められている。第5図の結果によれば、生成ガスの量はそれぞれの温度について圧力の高い場合ほど多く、いずれの圧力の場合も約400°Cから600°Cまで直線的な増加を示して、熱分解減量曲線にみられるような450~480°C近辺の急激な減量速度に相当するような部分は認められない。D. Fitzgerald¹⁰⁾等は、熱分解減量曲線にみられる急激な重量減少の範囲では主としてタールが留出していると報告しているが、もしそうであれば分子量の大きいタールが生成しているため、本実験においては急激な体積増加を示す部分が認められないと考えてよい。また、石炭の熱分解では300°C近辺までの温度範囲においては分解によるガスの生成はないと考えられるが、第5図の結果によれば300°Cまでに相当量のガス



第5図 温度と生成ガス量の関係 (夕張炭)

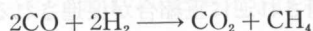
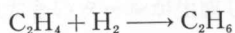
が装置外に押し出されており、しかもその量は圧力の高い場合ほど多い。この温度範囲までに生成するガスは石炭分子に吸蔵されていた比較的小分子のガスの脱着であるといわれているが、この脱着量が圧力の高い場合ほど多いということは考えにくい。それにもかかわらずこのような実験結果が得られたのは、おそらく石炭からの水分の放出が関係しているであろう。すなわち石炭中の水分は $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で放出されるであろうが、この放出水分の量は圧力に関係なくほぼ同量であると考えられる。生成した水蒸気は圧力が低い場合にはすぐにトラップに移動してそこで凝縮して液体となるが、圧力の高い場合にはオートクレーブに入り得るガス量が多いため、比較的長時間オートクレーブ内に水蒸気が滞留することとなり、その分だけ加圧ガスが装置外に押し出されるのであろう。このように圧力の高い場合ほど生成した水蒸気がオートクレーブ内に滞留する時間が長いということは、 400°C 以上の温度範囲で生成するガス、タール等についても同様と考えられ乾留生成物の収率性状の結果に影響を与えているものと推定される。

さて、石炭の熱分解によるガス、タール等の生成が分子中の側鎖や結合の弱い部分の切断と考えてよいならば、圧力の高い場合には熱分解が抑制され逆に重縮合が促進される結果、残渣コークスの収率が増加するということは比較的容易に理解できることである。しかし分解が抑制されるということはガスおよびタルの収率が減少することを意味するが、本実験の結果はこれを支持していない。即ち第2図の結果によれば、タルの生成量は減少しているけれどもガスの生成量は逆に増加している。このようにガスの生成量が増加するのは生成したタルの熱分解によるのであろう。第4図に示した熱分解減量曲線の結果によれば、 $450\sim 480^{\circ}\text{C}$ 近辺にみられる最大減量速度の値 h は圧力が高くなってもほとんど変わらず、最大減量速度を示す温度 T_m がわずかに高温側に移動するのみである。したがって、先に述べたようにこの温度付近の重量減少が主としてタル類の留出によるものとすれば、石炭の熱分解の際に生成するタルの量は圧力が高くなってもあまり変化しないと考えてよい。しかしこの報告で用いられた実験方法では、圧力の高い場合ほどタル類が高温のオートクレーブ内に滞留している時間が長いからタル類は熱の影響を受けやすい。圧力が高い場合ほどタルの生成量が大幅に減少しガスの生成量が増加するという結果が得られたのは、生成したタルがオートクレーブ内で2次的な熱分解を受けたためと推定される。また、タルの熱分解がおこるとすれば一部重縮合が行なわれるため残渣コークスの生成があるはずである。夕張炭においては、熱天秤を用いて乾留した場合の残渣コークスの収率が63.6% (常圧) から67.0% (20 kg/cm^2) に増加したのに比べ、本実験では61.8% (常圧) から69.3% (20 kg/cm^2) に増加している。すなわち増加の割合は後者の方がずっと大きい。このことはタルの一部が熱分解を受けたことを示唆している。

残渣コークスの分析値中興味あることは、揮発分の値と熱天秤によって測定した 950°C までの加熱減量の値である。乾留時の圧力が高い場合に得られた残渣コークスほど、常法の工業分析による揮発分の値は増加しているが、窒素中で 950°C まで加熱したときの加熱減量の値は

逆に減少している。ほぼ比例して変化すると考えられる2つの測定の結果が、逆の傾向として得られるのが何故であるかは現在のところ未解決であるが、残渣コークスの反応性等に関連して今後の研究課題であろう。反応性を検討する1つの指針として残渣コークスの着火温度を測定したが、第4表の結果に示す通り、着火温度は圧力の高い場合に得られたものも常圧のものとはほとんど変わらない値を示している。

生成ガスの各成分毎の収量は、第3図に明らかなように乾留時の圧力が高い場合ほど水素一酸化炭素および重炭化水素は減少し、メタン、エタンおよび二酸化炭素は増加している。特にメタンの増加が著しい。乾留の際の圧力が高いほど水素、一酸化炭素および重炭化水素が減少する理由を理解することは比較的容易である。即ち次に示される反応はいずれも500~600°Cにおける自由エネルギーの値が負であり、かつ、加圧により促進される反応である。また、圧力の高い場合ほど生成物が高温部に滞留する時間が長いから充分起り得る反応である。



等の諸反応が圧力の高くなるほど促進される結果、水素、一酸化炭素および重炭化水素が減少しメタン、エタンおよび二酸化炭素が生成するものと推定される。しかしこれらの諸反応はいずれもガスの体積を減ずる反応であり、また水素および一酸化炭素の減少から見込まれるメタンおよび二酸化炭素の増加より実際に増加した量ははるかに多い。したがって上記の諸反応のみでガスの全体積の増加とガス成分の変化とを説明することは困難である。メタンおよび二酸化炭素の増加を説明するものはタール、ガス液等の2次的な熱反応である。前述のように、分解生成物が高温部に滞留する時間は圧力の高い場合ほど長いから、圧力の高い場合にはタールの熱分解が多く起り、その結果メタンおよび二酸化炭素が増加するのであろう。この結果生成ガスの全体積も増加するのであろうと推定される。ガス液も生成ガスの成分変化にいくらか関係しているだろう。

4 結 び

以上窒素加圧下で本邦炭を乾留した場合に、熱分解生成物の収率および性状に対して圧力が大きな影響を与えることが認められた。考察の項で述べたように、本実験の結果には生成したタールの熱分解等2次的な反応も影響していると推定される。石炭の熱分解に対する圧力の影響を検討するためには、今後2次的な反応が併行しないように実験を実施することも必要であるが、実際の加圧乾留または、ガス化の装置においては類似の2次的な反応が起ると考えられる。

今回の報告ではタール、ガス液等についてはそれらの性状の検討を行なわなかったが、これらについては次の機会に発表する予定である。

この研究に対し御指導御助力下さいました北大工学部の武谷愿工学博士ならびに牧野和夫氏に厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 武谷愿, 牧野和夫, 本間恒行: 高压ガス, **1**, No. 2, 81-86 (1964)
- 2) 武谷愿, 牧野和夫, 本間恒行: 高压ガス, **1**, No. 2, 87-90 (1964)
- 3) N. C. B. Coal Sorvey Confidential Report DD/OR 2181 S. (1955).
- 4) Ibid. D 6 E 6/OR, 2329 S. (1956).
- 5) N. S. Gryaznov and V. K. Petrov: Coke & Chem., 27-32 (1960).
- 6) H. Sustman & K. H. Ziesecke: Brenst. Chemie, **21**, 3742 (1940).
- 7) V. S. Al'tshuler & G. S. Shafir: Khim. i Tekhnol, No. 10, 45-55 (1956).
- 8) " " : Izd. Akad. Nauk S.S.S.R. 76-86 (1957).
- 9) A. B. Chernyshev, V. S. Al'tshuler & G. S. Shefir: Izvest, Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Tekh. Nauk, 1393-1400 (1953).
- 10) D. Fitzgerald: Coke and Gas, 60 (1958).

1. 結 語

本研究は、種々の形状の電極について、電極間に電圧が印加されるまでの電流-電圧特性を測定し、特に大電流と種々の電極形状との関係が注目される。実験結果から、電極間距離が一定で電極面積が異なる場合、電極面積の増加に伴って電流-電圧特性は顕著に変化する。これは電極間の電極面積の増加に伴って電極間の電極面積が増加するからである。そこで種々の電極形状について電極間の電極面積の増加に伴って電流-電圧特性がどのように変化するかを検討する。

2. 理 論

単一電極の電極抵抗の算式は既述のように示され、その電極面積が一定の場合、電極面積を考慮して次のように仮定する。すなわち電極面積は電極間距離が一定の場合、電極面積の増加に伴って電流-電圧特性は顕著に変化する。これは電極間の電極面積の増加に伴って電極間の電極面積が増加するからである。そこで種々の電極形状について電極間の電極面積の増加に伴って電流-電圧特性がどのように変化するかを検討する。