

加圧下における石炭の熱分解 (第2報)*

— 生成タールの滞留時間の影響 —

本 間 恒 行

大 野 美 豊

(昭和40年10月4日受理)

The Carbonization of Coal under Gas Pressure (Part II)

The Effect of Volatile-Residence Time

by Tsuneyuki HOMMA and Yutaka ŌNO

Abstract

The effect of the volatile-residence-time on the pressure carbonization of coal had been studied in this paper.

The volatile-residence-time had an influence in proportion to its length, in respect of the yield of the product on the pressure carbonization of coal. When the volatile-residence-time becomes longer, the produced tar may occur the secondary reaction such as thermal cracking and condensation. But the volatile-residence-time had little influence on the variation of contents of carbon-monooxide, hydrogen and olefinic hydro carbon with increasing pressure.

1. 緒 言

筆者等は、加圧下における石炭の熱分解機構を検討するため、小型のオートクレーブを乾留炉として石炭の熱分解を行ない、その結果として加圧下の石炭熱分解において生成するコークス、ガス、タール等の収率や性状が、常圧の熱分解に比較してどのように変化するかについて、すでに報告した¹⁾。すなわち、窒素加圧下で石炭を熱分解すると、圧力の高い場合ほどコークス、および生成ガスの収率は増加し、タールの収率が減少することを認めた。一定温度の場合乾留時の圧力が高くなると石炭の熱分解による低分子物質の生成は一般に抑制されるものと考えられる。また、圧力が高い場合には、石炭粒子内部で生成した揮発性物質の表面拡散に対する抵抗が大となって、これら揮発性物質が石炭質と接触する時間が長くなる。したがって揮発性生成物と残渣コークスとの接触反応は、常圧の場合より促進されるであろう。これらの原因によって、乾留の際の圧力が高くなると、熱分解生成物の収率や性状が常圧の場合に比較して変化するのは当然考えられることである^{1),2)}。しかし、さきの収率の結果では、生成したタ

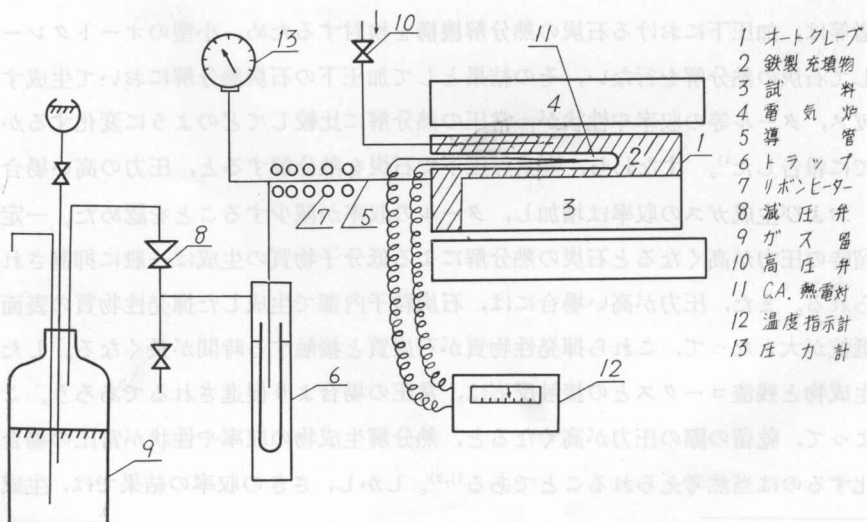
* 第1報 加圧下における石炭の熱分解, 北見工短大研報 (1964).

ールがオートクレーブ内の自由空間で二次的に熱分解を起すということが、タールを減少し、ガス、コークスの収率を増加させる原因の1つになっているものと推定された。

本報告では、この推定を確認するために、加圧乾留におけるタールの滞留時間の影響を検討し、予期した結果が得られた。

2. 実験方法

石炭を第1図のごとき装置を用いて加圧下熱分解すると、350~450°Cから徐々にガスおよびタール等の揮発性物質が生成し、これらは順次加熱部より押し出され、トラップに至り冷却される。トラップにおいてタール類を分離したガスは減圧弁より加圧系外に出される。しかしガス圧を常圧より高く保つ場合には、加熱されているオートクレーブ内の自由空間に存在し得る揮発性物質の量は、圧力の大きさに比例して大となる。しかるに、一定量の試料から生成される揮発性物質の量は、ガスの圧力が高くなってもそれほど大きな変化はないから、圧力の高い場合には生成した揮発性物質の一部分は、低温のトラップまで送り出されることなく相当長期間加熱部に滞留することとなる。このため、生成したタールの一部は加熱部に滞留して熱による影響を受ける時間が長くなる。したがって、タールは高温のために分解縮合反応をおこす機会が常圧のときに比して多くなる。この結果、タールの収率は減少し、そのかわりにコークスやガスの収率が増加するものと考えられる。このような、影響を少なくするためには、次の2つの方法が考えられる。すなわち、オートクレーブ内を不活性ガス(窒素)でたえず置換するか、またはオートクレーブ内の自由空間の容積をできるだけ小さくして、タールがオートクレーブ内に滞留しないようにしなければならない。前者の方法は Al'tshuler³⁾等が用いている。しかし、装置内を一定の所定圧力に保つためには排出ガスと供給ガスとの割合を適当に調



第1図 装置概略図

節しなければならず、このための装置がかなり複雑になるきらいがある。また、絶えず供給される不活性ガスのために、生成ガスが希釈され、ガス分析が困難となり、かつ、ガス分析値から生成ガスを求めるときに分析誤差の影響が大きくなる。以上のような理由で、不活性ガスを用いてオートクレーブ内を置換する方法はあまり適当でない。本報告の実験では、H.Sustman⁴⁾等と同様に後者の方法を用いることとした。

第1図に示すごとく、オートクレーブ内の自由空間の大部分を占める上部の空間に、鉄製の充填物を入れて、熱分解により生成した揮発性生成物が存在し得る容積をできるだけ小とした。この結果、オートクレーブ内の自由空間の容積は、前報の場合の60 ccに対して約20 ccに減少できた。また、本報告の実験では、生成した揮発性物質の量が多くなり、タールの熱分解による影響が相対的に少なくなるように、できるだけ多量の試料を用い得るようボートは用いず試料を直接オートクレーブに入れた。これにより、試料の量は前報¹⁾の10 grに対して15 grとなった。このようにオートクレーブ内の自由空間の容積を少とし、他方試料の量を多くして実験を行なうことによって、生成したタールがオートクレーブ内自由空間において起るものと想定される熱分解の影響は、前報の場合に比べて非常に少なくなるものと考えてよい。本報告中、自由空間容積60 ccおよび20 ccの実験をそれぞれ実験Lおよび実験Sと記す。

なお、前報においては試料として夕張炭および太平洋炭を用いたが、両炭種共圧力増加に対してほぼ同じように収率、性状が変化をするという結果が得られている。しかし、粘結炭である夕張炭の場合は、加圧にともなって生成コークスがはなはだしい膨脹を示すので、自由空間を小さくして実験すると生成コークスが炉外に押し出されるおそれがある。このため、本報告では試料として太平洋炭のみを用いた。収量の測定およびガス分析については前報の場合と同様に行なった。

3. 実験結果および考察

前記の装置による石炭の加圧下熱分解の結果として、乾留生成物の収率を第1表および第2図に示す。また、生成ガスの組成を第2表および第3図に示す。(本報の実験Lの結果は、前報の場合より試料が約50%多いが、ほぼ同じ結果が得られている) なお、タールは通常ガス

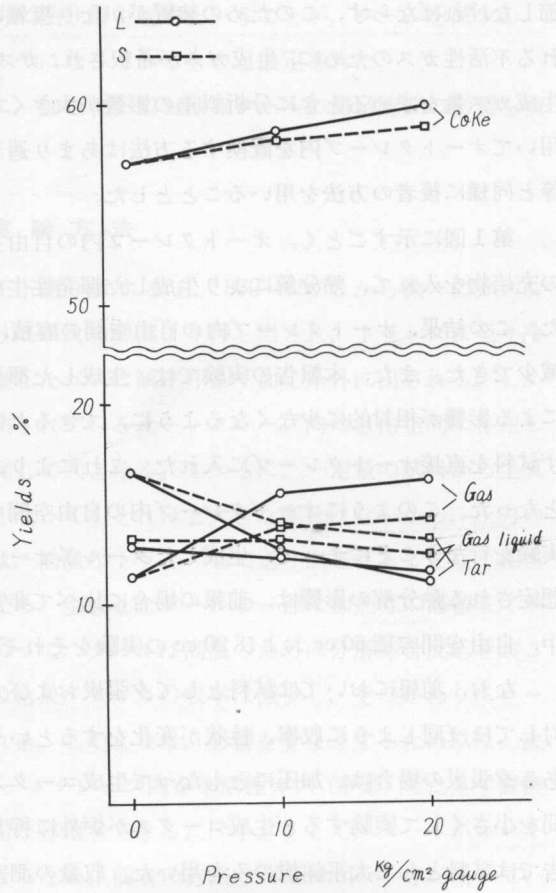
第1表 乾留生成物の収率 (%)

圧力 (kg/cm ² G)	0		10		20		
	L	S	L	S	L	S	
コークス	57.1	57.0	58.8	58.5	59.9	58.9	
タール	I	16.6	16.8	12.8	13.9	11.0	11.6
	II	0	0	0	0.1	0	1.6
ガス液	12.8	13.3	12.2	13.4	11.6	12.6	
ガス	11.3	11.4	15.5	13.8	16.1	14.3	
損失	2.2	1.5	1.2	0.3	1.4	0.1	

液と共に2層(上層タール)に分れて
 トラップ内の試験管中に得られるが、
 実験Sの10および20kg/cm²Gにおい
 ては、ガス液の上層に得られるだけで
 なく、ガス液の下層にも得られた。ガ
 ス液の上層に得られたものをタールI、
 ガス液の下層に得られたものをタール
 IIとして第1表中に示した。第2図に
 はタールIとタールIIの和を図示した。

第3図の結果より明らかなごとく、
 石炭の熱分解においては、窒素ガスの
 圧力が高い場合ほどコークスと生成ガ
 スの収率は増加し、タールの収率が減
 少しており、前報と同じような変化の
 傾向が認められた。しかし、それぞ
 れの収率の増加および減少の割合は、い
 ずれについても実験Lに比して実験S
 では小さくなっている。このことは、
 生成したタールの滞留時間が圧力増加
 とともに長くなるために、タールが2
 次的な熱分解反応を起すという影響が、
 全体の収率変化に大きな役割を果しているという推定を裏づけるものであろう。

第1表中のタールIIは、実験Sの場合のみ得られるが、10kg/cm²Gで0.1%、20kg/cm²G
 で1.6%となっており、乾留時の圧力が高いほどタールIIの収率は急激に増加する。実験Lで



第2図 乾留生成物の収率

第2表 各成分のガスの収量 (cc/g coal)

圧力 (kg/cm ² G)	0		10		20	
	L	S	L	S	L	S
CO ₂	21.0	22.7	32.6	31.6	34.2	33.8
CmHn	4.9	5.0	3.3	3.1	2.4	3.1
CO	14.3	14.2	8.6	8.5	7.3	5.6
H ₂	26.1	24.8	15.5	13.3	13.3	9.1
CH ₄	42.6	40.8	78.7	56.9	79.2	61.6
C ₂ H ₆	18.1	17.5	28.4	24.9	28.8	24.9
Total	127.0	125.0	167.1	138.0	170.2	138.1

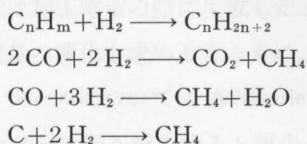
第3表 タールの比重

圧力 (kg/cm ² G)	0		10		20	
	L	S	L	S	L	S
タール { I II	0.925	0.925	0.945	0.950	0.950	0.950
	—	—	—	—	—	1.050

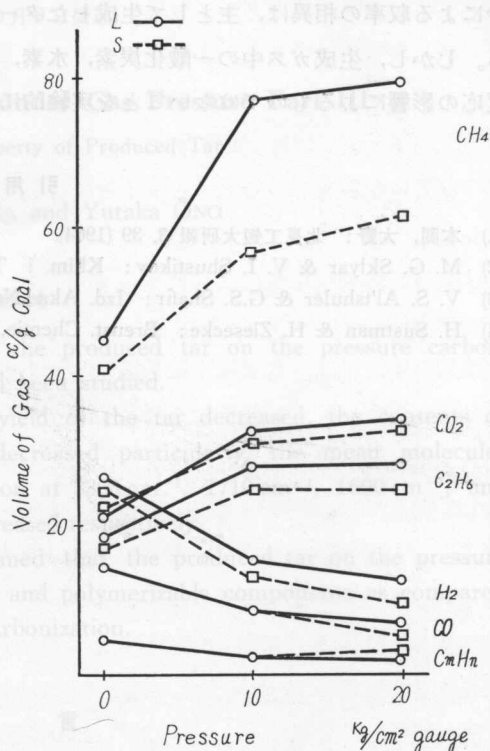
は全く認められなかったタール II が、実験 S でのみ得られるという理由は確かめられていないが、実験 L では生成したタールの二次的な熱分解の影響が大きいために、圧力による影響が直接的に現われないためであろう。しかし、熱分解の結果生成するタール I とタール II とは本質的に異なるものではない。つまり、第3表の比重と照合すると、圧力の高い場合ほど重いタールが多く生成するためと考えられる。

第2表および第3図に示した生成ガスの組成についても、さきの収率の結果と同様の傾向が認められた。すなわち、最も著しい収量の変化を示したメタンを例にとると、実験 L では、43 cc/g coal (常圧) から 79 cc/g coal (20 kg/cm² G) に増加したのに比べて、実験 S では 41 cc/g coal (常圧) から 62 cc/g coal (20 kg/cm² G) に増加したにとどまる。圧力増加

に伴う生成ガス中のメタン、エタン等の増加は、主としてタールの二次的熱分解に関係があるものと考えられる。一方乾留時の圧力がかわっても、一酸化炭素、水素、不飽和炭化水素類の収量の変化については、実験 L と実験 S とではあまりかわらない。これら生成ガスの生成量が変化するのは



等の反応が加圧によって促進されることによるものと考えられ、タールの二次的熱分解の影響は少ないものと推定された。



第3図 各成分のガスの量

4. む す び

石炭を加圧下で熱分解させる場合、コークス、タール、ガス等の収率は常圧の場合に比べて変化する。しかし、この変化は圧力増加による石炭質の熱分解反応の差異の他に、加熱部での揮発性生成物の滞留時間の多少によっても影響をうけることは明らかである。滞留時間の多少による収率の相異は、主として生成したタールが2次的に分解縮合することによるものである。しかし、生成ガス中の一酸化炭素、水素、不飽和炭化水素等の減少は、タールの2次的な反応の影響によるものではないことを実験的に推定した。

引用文献

- 1) 本間, 大野: 北見工短大研報 3, 39 (1964).
- 2) M. G. Sklyar & V. I. Shustikov: Khim. i Tekh. Topлива i Masel 7, No. 8, 39-42 (1962).
- 3) V. S. Al'tshuler & G.S. Shafrir: Izd. Akad.Nauk. S. S. S. R. 76-86 (1957).
- 4) H. Sustman & H. Ziesecke: Brenst. Chemie, 21, 3742 (1940).

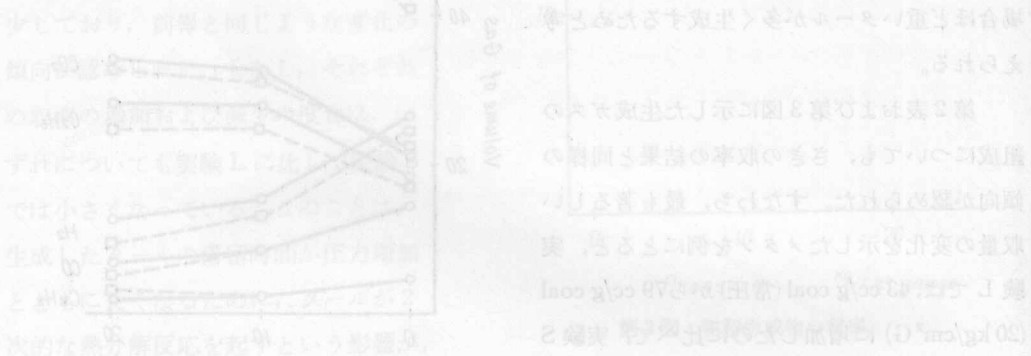


図1 圧力増加による生成物の収率の変化 (原料: 石炭, 温度: 450°C, 滞留時間: 10分)

圧力 (kg/cm² G)	L	S	L	S	L	10
CO ₂	21.0	22.7	32.5	34.2	45.8	47.5
CmHn	9.9	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CO	14.3	14.2	15.0	15.0	15.0	15.0
H ₂	25.1	24.8	25.5	25.5	25.5	25.5
CH ₄	42.6	41.8	78.7	78.7	78.7	78.7
C ₂ H ₆	18.1	17.5	1.0	1.0	1.0	1.0
Total	127.0	125.0	167.1	167.1	167.1	167.1