

加圧下における石炭の熱分解 (第3報)

— タールの性質の変化について —

本 間 恒 行
大 野 豊

(昭和40年10月9日受理)

The Carbonization of Coal under Gas Pressure Part III

The Difference of Property of Produced Tar

by Tsuneyuki HOMMA and Yutaka ŌNO

Abstract

Measuring the difference of property of the produced tar on the pressure carbonization of coal, the influences of pressure had been studied.

According to increasing pressure, the yield of the tar decreased, the contents of acidic and neutral components in the tar decreased particularly, the mean molecular weight of the tar increased, and the adsorption at 3300 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , and 1380 cm^{-1} of infra-red spectra of the tar decreased respectively.

Judging from these results, it is assumed that the produced tar on the pressure carbonization is formed of more condensable and polymerizable components as compared with the produced tar on the atmospheric carbonization.

1. 緒 言

窒素加圧下において石炭を熱分解させる場合の反応条件と生成物の関係については、前報^{1)~3)}に述べた通りである。すなわち、石炭を 600°C で低温乾留すると、生成コークスの収率は常圧の場合に比較して増加し、生成コークスの揮発分、比重等も若干の変化を示した。生成ガスの収率もコークスと同様増加し、特にメタンの増加が著るしかつた。なお、生成タールについては加圧乾留の結果収率が減少することがわかつた。

本報告では加圧乾留の際に生成したタールを中性、塩基性、酸性等の各成分に分離してこれら成分の収量の変化を求めるとともに、平均分子量の測定、赤外線吸収スペクトルの測定をおこなつた。タールについては Al'tshuler 等⁴⁾が、乾留時の圧力が高くなるとアスファルトが増加し、フェノール類が減少すると報告している。これに対し Kokurin 等⁵⁾は低炭化度炭を 550°C で加圧乾留し、 10 atm でフェノール類の収率が最高を示したと報告している。筆者等は、タール中の酸性成分については、圧力の増加にともなつて収率が減少するという結果を得た。

2. 実 験

生成タールの性状の変化を検討するために試料として用いたタールは、前報³⁾に述べた方法により石炭を加圧下 (0, 10, 20 kg/cm²G) で乾留して得られたものである。乾留の際のそれぞれの圧力に対する試料タールの収率を原炭に対して表わしたものを第1表に示した。なお、オートクレーブ内でのタールの滞留時間の長い場合を実験L、滞留時間の短い場合を実験Sとして第1表に示してある。タールIとタールIIは、それぞれガス液の上層および下層に得られたタールを示す。タールIIは、実験Sでのみ生成したが、その収量は微量であるためタールIと混合して試料とした。

試料タールの比重は、手製のピクノメーター (内容積約0.2 cc) を用いて測定した。また平均分子量の測定には、氷点降下法を採用した。氷点は銅コンスタン熱電対と μ V記録計 (フルスケール200 μ V) を用い、第1図に示す結線として測定した。溶媒はジメチルスルフォオキサイド ($K=250 \mu\text{V kg/mol}$) 約2gを用いた。

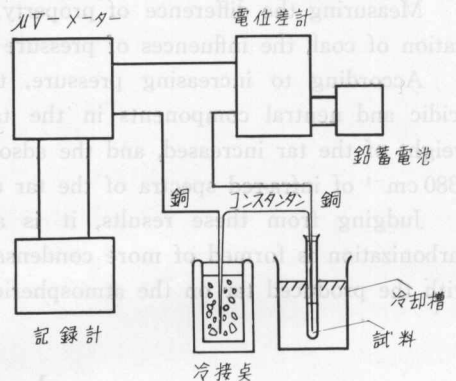
タールの分離操作は第2図に示す手順でおこなった。試料タール約1gを精秤し、10%水酸化カリウム溶液10ccを加えて振とうした後、溶液と残渣とに分離する。この溶液を10%硫酸で処理して再生したタール分を水洗して得た

ものを酸性成分の収量Aとする。アルカリ処理をおこなった際の残渣は中性および塩基性成分を含むが、この残渣を水洗したものの収量をRとする。このものを10%硫酸で処理して、溶液と残渣とに分離し、残渣を水洗したものを中性成分の収量Nとした。Rを酸処理した際の溶液には塩基性成分を含むはずであるが、この溶液をアルカリ処理して再生するタール分はごく微量であるため、直接収量を求めると誤差が非常に大きくなる。したがって、 $R-N$ の値を塩基性成分の収量とした。また、 $T-(R+A)$ を水可溶性成分および損失とした。以上のタールの分離操作はすべて遠心分離用試験管中でおこなった。すなわち、管中で酸、アルカリおよび水洗等の処理をおこない、次に直接遠心分離器にかけた後、毛细管で溶液部分のみをとり出して溶液と残渣とに分離した。遠心分離、アルカリ処理、酸処理および水洗等の操作は各3回ずつ繰返したが2回の操作をおこなえば十分であると考えられる。

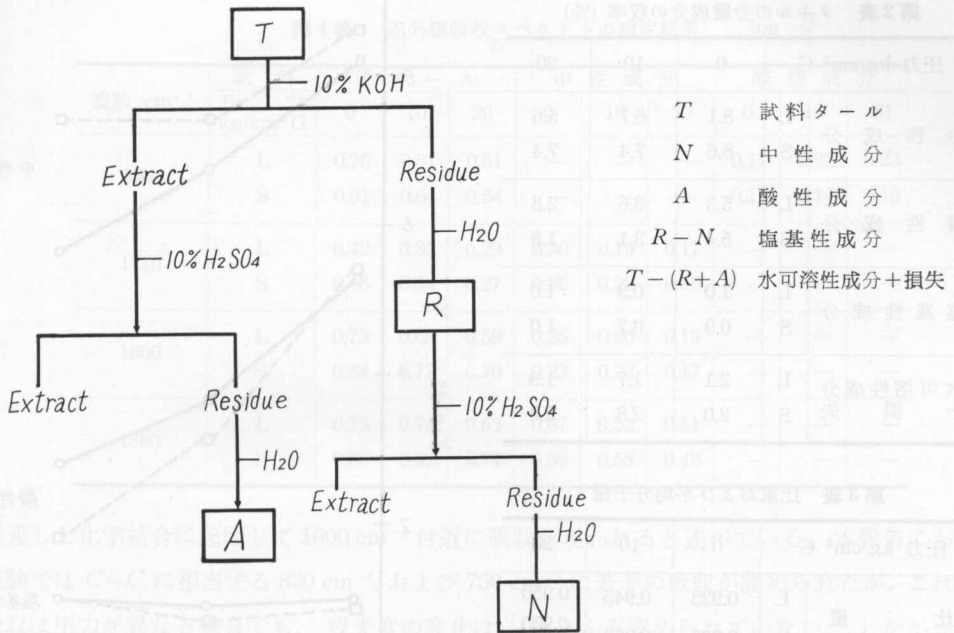
試料タールおよび分離したタールの赤外線吸収スペクトルの測定には、厚さ0.025 mmの

第1表 試料タールの収率 (%)

圧力 kg/cm ² G		0	10	20	
タール	I	L	16.6	12.8	11.0
		S	16.8	13.9	11.6
	II		0	0.1	1.6



第1図 分子量測定装置



第2図 タールの分離操作

定量用スペーサーを用いた。試料タールおよび中性成分はそのまま赤外線吸収スペクトル測定
 の試料として使用したが、酸性成分は粘度が若干高いために 10% 二硫化炭素溶液として測定
 した。なお、熱分解の結果生成したコークスの赤外線吸収スペクトルの吸光度を臭化カリウム
 錠剤法により測定しようと試みたが、Brown 等⁶⁾の場合と同様明確な吸収を示す部分は認めら
 れなかった。

3. 実験結果および考察

石炭の加圧下熱分解の結果生成したタールを中性、酸性、塩基性等の成分に分離した結果
 を、それぞれ原炭に対する収率で表わしたものを第2表および第3図に示した。第3図により
 明らかのごとく、塩基性成分および水可溶性成分の収率の変化はほとんど認められなかった。
 これに対し中性および酸性成分は圧力の増加とともに収率を減じていた。このことは、ピリジ
 ン、キノリン等の熱に対して比較的安定な構造のものと思われる塩基性成分および水可溶性成
 分は、圧力が高くなって熱の影響を受ける機会が多くなっても収率が変化しないからではない
 かと考えられる。これに対して、中性成分や酸性成分は、アルカン基、フェニル基、水酸基等の
 置換グループを有する成分が多いと考えられるので、熱分解を受ける機会が多くなると置換グ
 ループが切断して分解縮合をする結果、収率が減少するのであろう。また、中性成分に比べて
 酸性成分の減少率が大きくなっている。このことは、酸性成分の水酸基が切断した残部、また
 は置換グループのうち、フェニル基のごとき分子量の大きなものの切断によって生成したもの

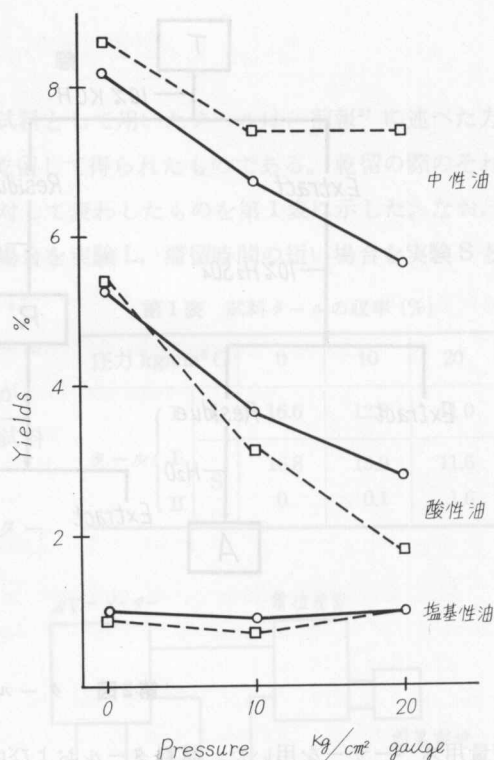
第2表 タールの分離成分の収率 (%)

圧力 kg/cm ² G		0	10	20
中性成分	L	8.1	6.7	5.6
	S	8.6	7.4	7.4
酸性成分	L	5.3	3.6	2.8
	S	5.4	3.1	1.8
塩基性成分	L	1.0	0.9	1.0
	S	0.9	0.7	1.0
水可溶性成分 十 損 失	L	2.1	1.7	1.9
	S	2.0	2.8	2.8

第3表 比重および平均分子量

圧力 kg/cm ² G		0	10	20
比 重	L	0.925	0.945	0.950
	S	0.925	0.950	0.950 (1.050)*
平均分子量	L	110	140	170
	S	140	150	170

*印はタールII



第3図 タール分離成分の収率

の一部が、中性のタール分として得られるのに対し、タールの熱分解によって酸性成分が生成する機会は、ほとんどないためであろう。

タールの平均分子量および比重の測定結果を第3表に示す。分子量の値は低温タールとしてはかなり小さい値が得られており、絶対値としては疑問があるが、相対的には圧力が高い場合に得られたものほど分子量は大きくなるものと考えてよい。すなわち圧力の高い場合ほど縮合の進んだタールが得られるのであろう。比重も圧力の高い場合に得られるものほど大きくなっている。

赤外線吸収スペクトルの測定結果、圧力により顕著な変化を示したものを第4表に示す。表の値はベースライン法による吸光度で示してある。第4表の結果によれば、試料タールについては、圧力の高い場合ほど、水酸基の吸収とみられる 3300 cm^{-1} の吸収が減少しており、また、同じ水酸基の吸収とみられる 1250 cm^{-1} の幅広い吸収も同じように減少している。この変化は酸性成分の収率が減少するという結果と一致する傾向を示している。また、カルボニルの吸収とみられる 1710 cm^{-1} 付近の吸収が、試料タールおよび中性成分ともに減少しているのは生成ガス中の二酸化炭素が増加していることと関係があるものと考えられる。次に 1600 cm^{-1} 付近の吸収も圧力が高い場合ほど減少しているが、この吸収は多くの研究者により問題とされている⁷⁾。一般には $C=C$ と考えられているが、Brown⁸⁾、Frieder⁹⁾ 等によればカルボニルに

第4表 赤外線吸収スペクトルの測定結果 $\log \frac{I_0}{I}$

波数 cm^{-1}	試料 圧力 $\text{kg/cm}^2\text{G}$	原タール			中性成分			酸性成分		
		0	10	20	0	10	20	0	10	20
3300	L	0.70	0.61	0.51	—	—	—	0.17	0.22	0.23
	S	0.91	0.64	0.54	—	—	—	0.13	0.14	0.15
1710	L	0.42	0.32	0.29	0.30	0.19	0.17	—	—	—
	S	0.46	0.34	0.27	0.26	0.22	0.16	—	—	—
1600	L	0.73	0.69	0.59	0.25	0.20	0.19	—	—	—
	S	0.88	0.77	0.70	0.23	0.22	0.17	—	—	—
1380	L	0.75	0.74	0.63	0.67	0.52	0.51	—	—	—
	S	0.86	0.82	0.71	0.55	0.58	0.48	—	—	—

関連した化学結合に起因して 1600 cm^{-1} 付近に吸収が現われると述べている。本報告における実験では $C=C$ に相当する 820 cm^{-1} , および 750 cm^{-1} に若干の吸収が認められたが、これらの吸収は圧力が異なる場合でも、吸光度の変化は、ほとんど認められていない。したがって、 1600 cm^{-1} 付近の吸収が圧力増加とともに減少しているのは、主としてカルボニルの減少に関係するもので、 1700 cm^{-1} の場合と同じく、生成ガス中の二酸化炭素が増加していることに関係するのではないかと考えられる。アルカングループに関連すると考えられる 1380 cm^{-1} の吸収も圧力増加とともに減少している。酸性成分では、圧力の相異による吸光度の変化はほとんど認められず、水酸基の吸収とみられる 3300 cm^{-1} の付近の吸収がわずかに増加する傾向があった。

4. む す び

加圧下熱分解によって生成するタールは、圧力の高い場合ほど収率が減少するが、中性および酸性成分の減少が著しい。また、赤外線吸収スペクトルによる知見、平均分子量の測定結果をとりまとめ、圧力の高い場合に得られるタールほど、置換グループの少ない、縮合の進んだものとなるのであろうと推定された。

引用文献

- 1) 武谷 愿, 牧野和夫, 本間恒行: 高压ガス, **1**, No. 2, 87-90 (1964).
- 2) 本間恒行, 大野 豊: 北見工短大研報, **3**, 39 (1964).
- 3) 本間恒行, 大野 豊: 北見工短大研報, **4**, 47 (1965).
- 4) Al'tshuler V. S. & G. S. Shafir: Izd. Akad. Nauk S. S. S. R., 76-86 (1957).
- 5) A. D. Kokurin & O. A. Krylov: Zhur. Priklad. Khim., **26**, 1195-1199 (1953).
- 6) J. K. Brown: J. Chem. Soc. p. 752 (1955).
- 7) 藤井修治, 横山不二子: 燃協誌, **38**, No. 382, 98 (1959).
- 8) J. K. Brown: J. Chem. Soc., p. 744 (1955).
- 9) F. A. Friedel & J. A. Queiser: Anal. Chem., **28**, 22 (1956).