

石炭熱分解時のガス発生挙動に対する 昇温速度及び炭種の影響

宝田 恭之*・後藤 信義*・森下 佳代子*・林 浩司*・片平 英裕*²・高橋 博*³

Effects of Heating Rate and Coal Type on Gas Evolution during Coal Pyrolysis

Takayuki TAKARADA, Nobuyoshi GOTO, Kayoko MORISHITA, Koji HAYASHI, Hidehiro KATAHIRA and Hiroshi TAKAHASHI

Synopsis : In order to get a decisive conclusion on the effect of the heating rate on gas evolution behaviour during coal pyrolysis, the pyrolysis of coal was systematically investigated in thermo-balance using six coals which have different carbon contents ranging from 81 to 88 (wt%, daf). The heating rate was ranged from 3°C/min to 300°C/min. The evolution rates of CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂, CO and CO₂ were measured. As the heating rate increased, the maximum weight decrease rate and the maximum gas evolution rate were shifted to higher temperatures. The gas and coke yields were decreased and the liquid yield was increased with an increase in the heating rate.

Six coals were heated at constant temperatures ranging from 360°C to 500°C for 180min. The ultimate volatile matter content at each holding temperature was decided. It was found that the ultimate volatile matter content depended on the coal rank at lower temperatures and a large amount of gas was evolved from low rank coals at a temperature as low as 400°C.

Key word : pyrolysis ; heating rate ; coal type ; gas evolution.

1. 緒言

石炭加熱時の軟化溶融膨張挙動は石炭の熱分解過程を反映した結果であり、熱分解時のガス発生挙動と密接な関係にある。石炭を乾留する際の軟化溶融膨張挙動をより正確に把握するためには熱分解挙動に対する熱分解条件及び炭種の影響を検討し、熱分解時のガス発生挙動を明らかにすることが重要である。石炭のコークス化に伴うガス発生挙動に関しては古くから多くの研究がなされている^{1,2)が}, 熱分解条件の範囲が狭い、使用炭種が限られているなど断片的なデータが多い。高効率なコークス製造には、より広い熱分解条件と幅広い炭化度の石炭との組み合わせによる系

統的な基礎研究が必要不可欠である。本研究では、熱分解時のガス発生挙動に対する熱分解条件及び炭種の影響を検討するため、6種類の石炭を用いて種々の昇温形式で熱分解を行い、熱分解プロファイルおよび発生プロファイルを検討した。特に、石炭の熱分解開始温度付近でのガス発生が重要であると考え、360~500°Cの温度域で一定温度熱分解を行い、ガス発生挙動を詳細に調べた。

2. 実験

2.1 試料

炭素含有量の異なる6種類の石炭を粉碎、フルイ分けし、

Table 1. Analyses of Coal.

		Proximate analysis(wt%,dry)			Ultimate analysis (wt%,daf)					CSN
		Ash	VM	FC	C	H	N	S	O	
Lusca	(Lu)	9.5	23.5	67.0	88.3	4.6	1.5	0.3	5.3	7.0
Goonyella	(Go)	9.8	23.4	66.8	88.1	5.1	1.9	0.6	4.4	7.5
Pittstone-M	(Pi)	7.3	34.3	58.4	85.7	5.5	1.6	NA	NA	7.0
Workworth	(Wo)	13.8	34.2	52.0	84.7	5.9	1.8	0.6	7.0	6.0
Witbank	(Wi)	8.0	32.9	59.1	82.7	4.5	2.2	0.6	10.0	2.0
K-prima	(Kp)	3.8	43.4	52.8	81.2	5.9	1.3	0.4	11.2	2.0

平成7年11月1日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 1 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 群馬大学工学部 (Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu 376)

* 2 新日鐵化学(株)君津製造所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)

* 3 三菱化学(株)生産技術センター (Technology and Engineering Center, Mitsubishi Chemical Corporation)

12~32meshに揃えたものを用いた。分析値をTable 1に示す。

2.2 熱分解実験

熱分解実験は熱天秤を用いて行った。約150mgの試料を石英セルに量りとり、純窒素気流中、種々の昇温条件で熱分解した。熱分解実験は昇温条件によって定速昇温熱分解と一定温度での熱分解実験の2種類に分けられる。定速昇温熱分解実験は、3種類の昇温速度(3, 30, 300°C/min)で1000°Cまで昇温して行った。一定温度熱分解実験は、所定の温度まで30°C/minで昇温し、各温度で180min保持し、その後1000°Cまで再び30°C/minで昇温することにより行った。熱重量曲線を測定するとともに、定速昇温熱分解実験では100°C毎に、一定温度熱分解実験では30分毎に生成ガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフィー(GC)及びIRガス分析計で定量分析した。測定ガスはCH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂, CO及びCO₂である。炭化水素ガスはFID, H₂はTCDを備えたGCにより測定した。比較的高濃度(100ppm以上)のCO及びCO₂はIRガス分析計により、また、低濃度のCO及びCO₂はGCで分離後メタンコンバーターでメタン化し、FIDにより測定した。液収率は全重量からガス重量及びコーク重量を差し引くことによって推算した。従って、この液収率には水、軽質液状炭化水素、タールが含まれる。

3. 結果および考察

3.1 定速昇温熱分解

6種類の石炭を用いて3種の昇温速度で熱分解した。熱重量曲線の一部をFig. 1に示す。昇温速度が大きくなるに従って、重量減少曲線は高温側にシフトすることが分かる。この現象は本実験で用いた全ての石炭で認められた。最大重量減少速度に対応する熱分解温度(Tmax)と用いた石炭の炭素含有量との関係をFig. 2に示す。いずれの昇温速度においてもTmaxは、炭素含有量が多くなるに連れて高くなる。また、昇温速度の増加に伴い、いずれの石炭においてもTmaxは高くなった。昇温速度を3°C/minから30°C/minに増加することによって50~70°C, 30°C/minから300°C/minに増加することによって更に50~70°Cの温度シフトが認められた。また、温度シフトの程度は炭種にそれほど依存しないことも分かる。昇温速度の増加に伴い、重量曲線が高温側にシフトすることはこれまでも報告がある¹⁻⁴⁾。例えば、Krevelenら²⁾は低揮発分瀝青炭を用いて0.6~6.6°C/minの範囲で熱分解を行い、最大重量減少温度が60°C程度高温側にシフトすることを報告している。しかしながら、これまでの研究では昇温速度の範囲が比較的狭く、また、使用した石炭の種類も少なかった。本研究によって幅広い炭化度の石炭に対する、より一般的な結論を導くことが出来た。

Fig. 3にガス発生プロファイルを示す。石炭はLu炭、昇温速度は30°C/minである。ガス発生は400°C付近から認めら

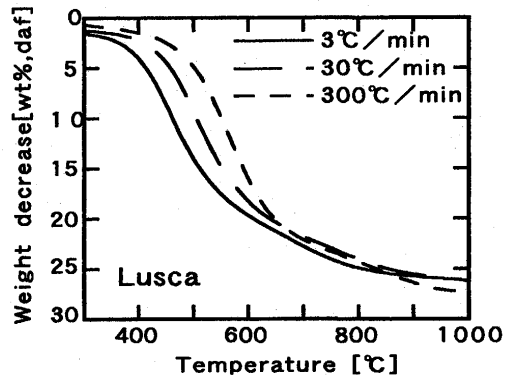


Fig. 1. TG profiles for Lu coal.

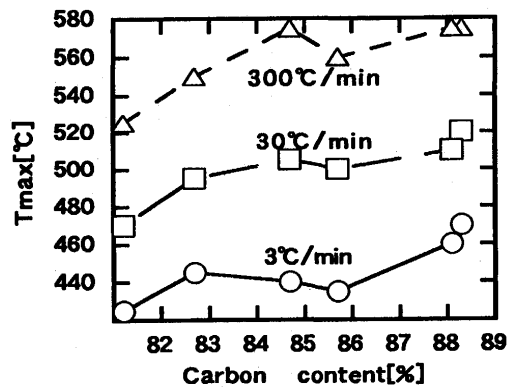


Fig. 2. Tmax vs. carbon content in raw coal.

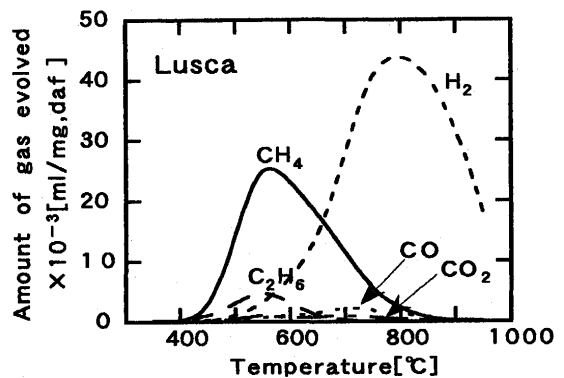


Fig. 3. Gas release profiles for Lu coal.

れ、比較的低温域ではCH₄, C₂H₆, CO₂の発生が多く、高温域ではH₂, COが生成する。他の5種類の石炭についても同様の傾向が認められた。但し、炭素含有量の低い石炭ではやや低い温度でガス発生が開始された。また、昇温速度を増加すると、各ガス成分の発生温度は重量減少の場合と同様に高温側にシフトした。温度シフトは炭種にも多少依存するが、3°C/minから30°C/minへの増加によって30~40°C程度のシフトが認められた。これは、重量減少の時に認められた温度シフトよりもやや少ない。これらの現象は液状物質の生成とも関連することがあり、今後タールを含

めた液状物質の生成挙動に関する検討が必要である。

昇温速度は、各収率にも影響を与えた。1000°Cまで昇温した際に得られたコーク、液、ガス収率をFig. 4に示す。昇温速度が大きくなると、コーク収率がやや減少し、ガス収率も減少する。その結果として液収率が明らかに増大することが分かる。石炭熱分解時の昇温速度を大きくすると液収率が增大することはこれまでも多くの報告があり、特にFlash pyrolysisと呼ばれる極めて昇温速度の大きな熱分解法(例えば数千°C/s)で顕著に認められている^{5,6)}。低速加熱の場合は、熱分解に伴って低分子化したガス状物質が放出されるとともに、結合の切断によって生成するラジカルが石炭粒子内で再結合するためコーク収率は増加するものと考えられる。一方、昇温速度が大きい場合は、熱分解温度が高温側にシフトし熱分解速度が大きいいため、熱分解によって生じた比較的大きな構造単位が石炭粒子外にまで放出され、コーク収率は減少し、液収率が増加するものと考えられる。本実験結果から、3°C/minから300°C/min程度の昇温速度の違いでも液収率に大きな影響を与えることが分かった。また、ガス収率に対する昇温速度の影響についてはいくつかの断片的なデータが報告されている^{4,7)}が、本研究により、昇温速度を大きくするとガス収率が低下するという傾向を見いだすことが出来た。但し、各ガス成分の収率に対する昇温速度の影響は生成ガスの種類に依存した。Table 2に3種類の石炭について各ガス収率を示す。C₂H₄

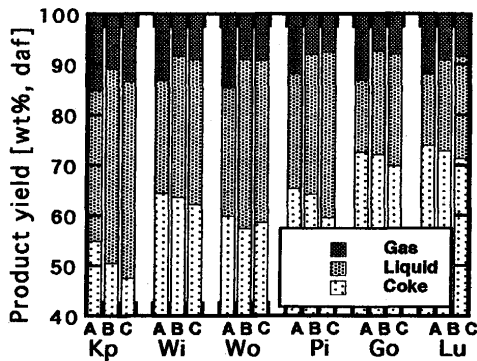


Fig. 4. Effect of heating rate on product yields. Heating rate: A; 3°C/min, B; 30°C/min, C; 300°C/min.

収率は昇温速度の増加に伴い増加し、その他のガスは炭種によって異なる部分もあるが、全体的には減少する傾向にある。急速熱分解の実験では、熱分解温度が高くなるにつれてオレフィン収率も高くなることが報告されている^{6,8)}。これは高温域では、パラフィン類よりもオレフィン類が安定に存在するためとされている⁹⁾。本実験条件下で、C₂H₄収率が昇温速度の増加に伴って増加するメカニズムは明らかでないが、昇温速度の増加に伴い熱分解温度が高温側にシフトすることが原因の一つと考えられる。

3・2 一定温度熱分解

石炭の軟化溶融現象は350°C前後から認められ、また、ガス発生開始温度も同様の温度域であるので、コークス化過程を本質的に明らかにするには400°C前後の温度での熱分解挙動が重要であると判断できる。一定温度での低温熱分解に関しては、ほとんど報告がなく、小島ら⁹⁾が流動層を用いて430°Cまでの実験を行っている程度である。流動層反応器の場合、流動化粒子による二次反応の寄与を取り除くことが比較的困難である。そこで、本研究では熱天秤を用いて360~500°Cの温度範囲で一定温度で熱分解し重量減少速度及びガス発生速度を測定した。3種の石炭の重量減少プロファイル及びCH₄の放出速度プロファイルをFig. 5に示す。CH₄発生速度は、いずれの炭種においても重量減少速度とよく対応していることが分かる。C₂H₆、C₂H₄及びCOの発生速度パターンはCH₄の場合と極めて類似していた。一方、CO₂の発生速度は反応後半まで比較的大きく、H₂の発生速度は極めて小さかった。また、いずれの石炭においても重量は熱分解時間に伴い減少し、180minではほぼ一定とみなせる。重量減少率は保持温度に強く依存し、本実験により各熱分解温度での究極揮発分量を決定することができた。各保持温度での180min後の揮発分量と原炭の炭素含有量との関係をFig. 6に示す。比較のため、工業分析の揮発分もあわせて示した。各保持温度での揮発分量は炭種に依存するが、炭種による違いは低温域で顕著に認められる。Fig. 6に示したように、360°Cまでの揮発分量は炭種によって3~16wt%と異なるのに対し、400~450°Cの温度範囲で放出される揮発分量は5~11wt%、更に450°Cの揮発分と工業分析値(熱分解温度900°C)との差は7~10wt%と、高い温度域ではほと

Table 2. Amount of gas evolved at various heating rate.

gas species	gas evolved [$\times 10^{-6}$ mol/g daf]								
	Kp			Pi			Lu		
	heating rate [°C/min]			heating rate [°C/min]			heating rate [°C/min]		
	3	30	300	3	30	300	3	30	300
CH ₄	2114	1869	1546	1927	1654	1901	1722	1995	2288
C ₂ H ₄	42	67	166	35	38	174	32	20	79
C ₂ H ₆	267	253	486	241	198	228	190	178	150
H ₂	5819	3290	5803	6446	5159	4615	6602	5476	4992
CO	1868	1431	1574	1412	937	712	1355	1132	872
CO ₂	1021	543	787	640	266	112	801	259	154

んど炭種に依存しない。この結果から、幅広い炭化度の石炭をコークス用原料炭として利用しようとする場合、360°C程度の低温域での熱分解挙動を把握することが極めて重要であると結論づけられる。各保持温度で得られた180min後の重量減少量と昇温熱分解実験で得られた重量減少量を各々工業分析の揮発分で割った揮発分転化率をFig. 7に示

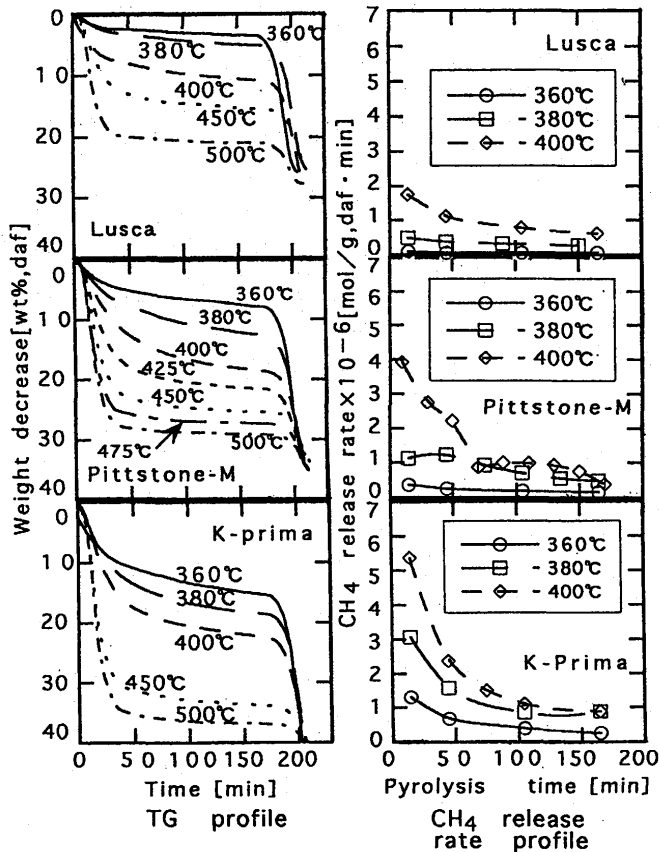


Fig. 5. TG profiles and gas release rate profiles at constant temperatures.

す。石炭はKp炭である。各保持温度での揮発分転化率は昇温熱分解実験の結果を上回ることから、3°C/minの低速昇温でも熱分解速度が温度上昇に追随出来ないことが分かる。この傾向は全ての石炭において認められた。

各保持温度で180minまでに発生したガス量をTable 3に示

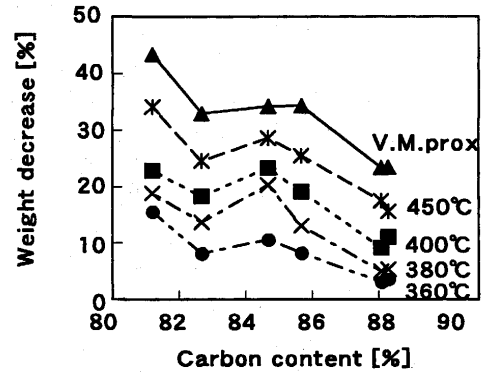


Fig. 6. Ultimate weight decrease at holding temperature vs. carbon content in raw coal.

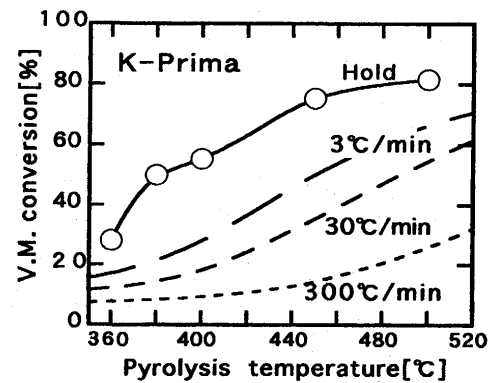


Fig. 7. Comparison of ultimate weight decrease at holding temperature with weight decrease in heating at constant rate.

Table 3. Amount of gas evolved until 180min of heating time.

gas species	gas evolved [$\times 10^{-6}$ mol/g daf]											
	Holding temp. : 360°C						Holding temp. : 380°C					
	Kp	Wi	Wo	Pi	Go	Lu	Kp	Wi	Wo	Pi	Go	Lu
CH ₄	108	38	80	31	19	13	256	138	191	152	66	63
C ₂ H ₄	6	1	5	1	0	0	17	7	10	8	2	3
C ₂ H ₆	31	10	22	9	5	3	65	35	53	38	16	18
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	44	23	24	12	17	12	99	49	39	46	18	18
CO ₂	242	175	164	92	108	104	507	316	196	235	165	89

gas species	gas evolved [$\times 10^{-6}$ mol/g daf]											
	Holding temp. : 400°C						Holding temp. : 450°C					
	Kp	Wi	Wo	Pi	Go	Lu	Kp	Wi	Wo	Pi	Go	Lu
CH ₄	367	258	351	280	218	129	1053	915	1113	734	1140	1029
C ₂ H ₄	24	15	24	20	9	6	89	39	54	46	48	39
C ₂ H ₆	101	71	104	105	49	31	246	221	226	193	196	169
H ₂	0	0	0	0	0	0	49	101	106	45	44	100
CO	183	53	97	77	36	27	354	127	149	90	68	77
CO ₂	785	262	381	341	189	138	869	319	552	379	265	227

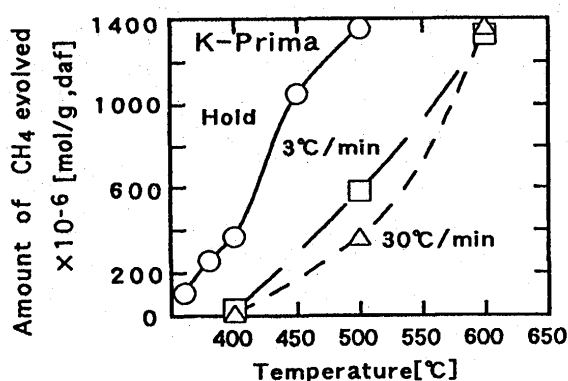


Fig. 8. Comparison of ultimate CH₄ yield at holding temperature with CH₄ yield in heating at constant rate.

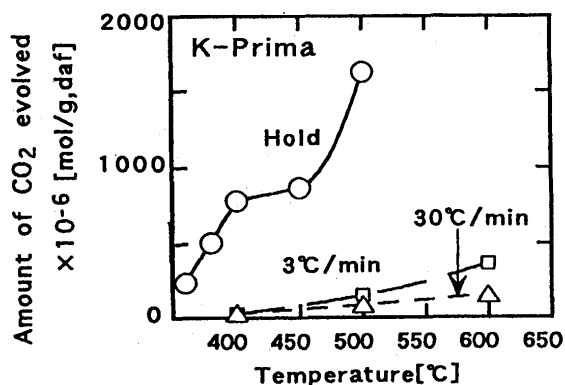


Fig. 9. Comparison of ultimate CO₂ yield at holding temperature with CO₂ yield in heating at constant rate.

す。重量減少の場合と同様にガス発生量は保持温度に強く依存し、一般的に低温度ではCO₂発生量が多く、保持温度の上昇とともに徐々にCH₄発生量が増加する。また、この程度の温度領域では熱分解時間を長くしてもH₂発生量は極めて少ないことが認められた。昇温熱分解実験結果との比較をFig. 8, Fig. 9に示す。Fig. 8はCH₄発生量, Fig. 9はCO₂発生量の結果である。CH₄, CO₂発生量とも温度を保持することによって低温度域での発生量が著しく増大することが

分かる。この現象は全ての石炭で顕著に認められた。すなわち、この程度の低温度域では石炭の熱分解速度が極めて遅いため、加熱時間によってガスの総発生量が著しく異なる。従来の研究で行われていた昇温熱分解ではほとんど発生が認められないような温度域でも、加熱時間が長くなればかなりの量のガス発生が生ずることは注目に値する。また、熱分解時のCO₂生成は石炭中のカルボキシル基の分解と関係しているとの報告がある^{10,11)}が、本実験で使用したような高炭化度炭に含まれるカルボキシル基は極めてわずかである¹²⁾ことから、CO₂生成の機構に関しては更に検討が必要と思われる。

4. 結論

炭素含有量の異なる6種の石炭を用いて熱分解時の重量減少速度及びガス発生速度に対する昇温速度の影響を系統的に検討し、昇温速度の増加に伴い、最大重量減少速度及び最大ガス発生速度が高温側にシフトすること、コーク収率及びガス収率が減少し液収率が増加することを明らかにした。また、360~500°Cの低温度域で一定温度熱分解することにより各熱分解温度での究極揮発分量を決定し、各温度域での究極揮発分量の炭化度依存性は保持温度が低いほど大きいことを見いだした。

文 献

- 1) H.Juntgen and K.H.van Heek : Fuel, **47** (1968), 103.
- 2) D.W.van Krevelen : Coal, Elsevier Scientific Publishing Company, (1981), 266, 302.
- 3) D.Merrick : Fuel, **62** (1983), 534.
- 4) D.Kocaeffe, A.Charette and L.Castonguay : Fuel, **74** (1995), 791.
- 5) J.B.Howard : Chemistry of Coal Utilization, ed. by M.A. Elliott, John Wiley & Sons, (1981), 719.
- 6) R.J.Tyler : Fuel, **58** (1979), 680.
- 7) W.R.Ladner : Fuel Processing Technology, **20** (1988), 207.
- 8) W.-C.Xu and A.Tomita : Fuel, **66** (1987), 632.
- 9) 小島紀徳, 松方正彦, 南雲篤郎 : コークス・サーキュラー, **41** (1992), 224.
- 10) W.-C.Xu and A.Tomita : Fuel, **66** (1987), 627.
- 11) Harry N.S.Schafer : Fuel, **58** (1979), 673.
- 12) 木村英雄, 藤井修治 : 石炭化学と工業, 三共出版, (1983), 96.