

高温赤外分光システムと石炭熱分解過程解析への応用

藤岡 裕二*・西藤 将之*・齋藤 公児*・加藤 健次*²

Development of High Temperature Infrared Spectrophotometer System and Its Application for Analysis of Thermal Decomposition Behavior of Coals

Yuji FUJIOKA, Masayuki NISHIFUJI, Koji SAITO and Kenji KATO

Synopsis : Thermal decomposition behaviors of coals were measured by high temperature infrared spectrophotometer (high temperature IR) system. It is important to know the thermal decomposition process of coals in order to understand their chemical properties during coking reaction. Two coals were analyzed by this system. The coal samples were heated from 50°C up to 600°C in a N₂ ambience, and IR spectra were measured in transmission mode every 10°C. The changes of IR spectra as sample heating were well obtained. Especially, high temperature region over 400°C, a peak intensity based on aliphatic C-H bond was decreased. While a peak intensity based on aromatic C-H bond was stable below 600°C. At least, two types hydroxyl groups were obtained in coal samples. One type is dehydrate below 400°C, another type is stable in high temperature region over 400°C. Additionally, dehydrate behavior of Kaolin which is mineral matter in coal was well obtained. Dehydrate temperature of Kaolin is used for good monitor of sample temperature. The high temperature IR system can measure of functional groups during high temperature region, and useful for analysis of thermal decomposition behavior of coals.

Key words : coal; coking; thermal decomposition; infrared spectroscopy; infrared absorption spectrum.

1. 緒言

製鉄用コークス製造に供される石炭は、400°C近傍から軟化・溶融し始め、450°C程度で最高流動度を示し、480°C前後で再固化する。コークスの強度などの品質には、この軟化・溶融時の特性が多大な影響を与えられ、熱分析^{1,2)}や動的粘弾性³⁾、核磁気共鳴(NMR)法⁴⁻⁶⁾など種々の方法でこの軟化・溶融状態の解析が行われている。赤外分光分析(Infrared Spectroscopy; IR)法は、有機化合物の官能基解析に非常に有効な手法であり、石炭の構造解析にも用いられている^{6,7)}。しかし、高温下のIRスペクトルの測定は、熱分析と組合わせた手法⁹⁾や拡散反射法¹⁰⁾などが知られているが、400°C以上の高温領域で、透過法でIRスペクトルの変化を観測した例は少ない¹¹⁾。そこで、赤外顕微鏡を付属したフーリエ変換赤外分光光度計(顕微赤外分光計)に高温ステージを組合わせ、試料調製法を工夫して、試料加熱下で直接赤外吸収(IR)スペクトルを測定する高温IRシステムを検討した。本報では、高温IRシステムにおける試料調製、および測定法と、実際の石炭を50°Cから600°Cまで加熱したときの温度変化に伴う石炭の官能基の変化について報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料には、比較的炭素濃度が高く、酸素が少ないものと、炭素濃度が低く、酸素が多いものの2種類を用い、粉碎して100 μm以下のものを測定に供した。試料の元素分析値、工業分析値他をTable 1に示す。

2.2 実験装置および測定条件

装置の構成と測定条件は、以下のとおりである。

- (1) フーリエ変換赤外分光光度計：日本分光(株)製 Herschel FT/IR-610型
分解：4 cm⁻¹、積算回数：50回、測定間隔：1 min
- (2) 赤外顕微鏡：日本分光(株)製 Irtron IRT-30型顕微赤外付属装置
検出器：MCT検出器、測定視野：150 μm×150 μm

Table 1. Elemental compositions and fluidity properties of sample coals.

Coal Samples	Ultimate Analysis (dry base, mass%)				
	C	H	N	O	S
Coal A	79.0	4.11	0.76	4.11	0.40
Coal B	73.4	4.44	1.81	10.25	0.85
Coal Samples	Ash (mass%)	H/C (-)	Fluidity		
			ST (°C)	MFT (°C)	RT (°C)
Coal A	11.5	0.62	450	484	505
Coal B	9.1	0.72	394	434	460

平成14年5月14日受付 平成14年6月21日受理 (Received on May 14, 2002; Accepted on June 21, 2002)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)
*2 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

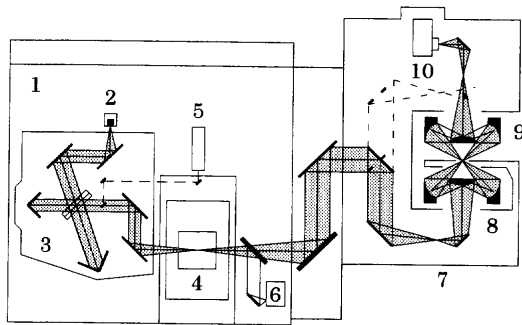


Fig. 1. Schematic diagram of FT-IR microscope.
1: Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, 2: Light Source, 3: Interferometer, 4: General Sample Room, 5: He-Ne Laser, 6: Detector for FT-IR, 7: Infrared Microscope, 8: Cassegrain Optical System, 9: Sample Stage, 10: Detector for Microscope.

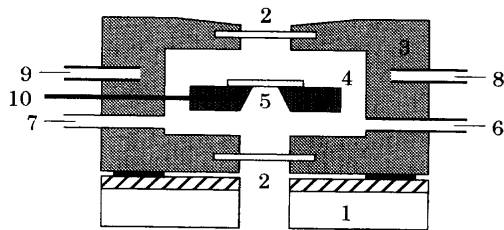


Fig. 2. Outlines of the sample heating unit.
1: Sample Stage (Microscope), 2: BaF₂ Windows, 3: Heating Unit Body, 4: Sample, 5: Sample, 6: Ambient Gas In, 7: Ambient Gas Out, 8: Cooling Water In, 9: Cooling Water Out, 10: Thermometer.

(3) 顕微鏡用加熱装置：ジャパンハイテック（株）製 LK-600FTIR型

試料加熱温度：50~600°C，昇温速度：10°C/min

Fig. 1に実験装置の概略図，Fig. 2に加熱装置の構造を示す。赤外顕微鏡の測定視野は，150 μm×150 μmと広くとり，顕微というよりは，むしろビームコンデンサーに近い視野を使ってエネルギーを確保し，少ない積算回数でS/Nの良いIRスペクトルが得られるようにした。積算回数は50回で，4 cm⁻¹の分解では，一つのIRスペクトルが取り込まれるまでの時間は約50sであった。測定間隔は60sで，昇温速度10°C/minを考慮すると，スペクトルはほぼ10°Cごとに測定していることになる。

加熱装置の窓材には，フッ化バリウム (BaF₂; 22 mmφ×0.5 mm) を使用した。顕微法では，赤外光を集光するため，赤外光が窓材に入射するときに屈折によって焦点位置が変わり，窓材の厚さによって検出器に到達する赤外光のエネルギーが変化する。従って，顕微法では，窓材の厚さは薄いほど検出器に到達する赤外光のエネルギーが高く，S/Nの良いスペクトルが得られる。BaF₂は水に対する溶解性が低いため，大気中でも劣化しにくく，また機械的強度に優れており，0.5 mmの厚さでも十分使用に耐えられる。BaF₂の欠点としては，低波数領域の透過率の低さがあげられるが，MCT検出器でエネルギーが得られる波数領域

(~約600 cm⁻¹) とほぼ一致するため，MCT検出器を使用する場合は，窓材としての問題はほとんどない。

2.3 試料調製

粉末試料の赤外分光分析には，試料を臭化カリウム (KBr) の粉末と混合して成型し，透過スペクトルを測定するKBr錠剤法¹²⁾と，試料とKBr等赤外線を透過する分散剤を混合して，そのまま測定する拡散反射法¹³⁾などが用いられる。KBr錠剤法は，試料量を制御できることから，定量性の良い吸収スペクトルを得ることができるが，試料とKBr粉末を混合する際にKBrが吸湿し，スペクトルにO-Hに起因する吸収が強く表れるという問題がある。また，試料を加熱した際にガスが発生すると，錠剤の形状が変わったり，錠剤に亀裂が生じるなどの問題が生ずることもある。一方，拡散反射法は，スペクトルに試料の粒径や表面形状，分散状態などが影響し，また拡散反射に波長依存性があるため，定量的評価が難しくなるなどの問題がある。そこで，KBr結晶板に試料粉末を埋め込んで，赤外顕微鏡で局所的に透過スペクトルを測定する方法を検討した。

市販のKBr結晶粒 (5~8 mm角) をへき開面に沿って加工すると，容易に微小結晶板を得ることができる。本実験では，KBr結晶粒から約4×4×1 mmの結晶板を切り出し，この結晶板に試料の石炭粉末を載せ，加圧・成型して7 mmφ，厚さ0.5 mm以下の錠剤とした。この方法で結晶板を加圧成型してもKBrはほとんど吸湿しないため，試料に起因するO-Hの吸収のみを観測することができる。また，加熱時に試料から発生するガスも容易に錠剤から揮散するため，加熱測定中に錠剤の形状が変化することもない。試料はKBr内に不均一に分散しており，まず赤外顕微鏡を使って試料のない，KBrだけの部分を測定して参照とし，次に適度な吸収を示す試料部分を測定すれば，試料のIR透過スペクトルを得ることができる。KBrの融点は730°Cであり，このような試料調製は，加熱測定に非常に有効である。

3. 実験結果と考察

3.1 石炭のIRスペクトル

Fig. 3に，通常のKBr錠剤法 (常温) で測定した，石炭AとBのIRスペクトルを示す。このIRスペクトルは，石炭試料2.0 mgを300 mgのKBrと混合・粉碎し，13 mmφの錠剤に成型して測定したものである。KBrの吸湿による影響は，試料を混合しないKBrだけの錠剤を作製して，あらかじめIRスペクトルを測定しておき，試料のIRスペクトルから相殺することによって抑えられる。Fig. 3のIRスペクトルは，このような処理を行ったものである。

石炭のIRスペクトルでは，O-H伸縮振動 (νO-H)，芳香族 νC-H，脂肪族 νC-H，νC=O，νC=C，C-H変角振動 (δC-H) などが観測される。また，石炭中のカオリンに由

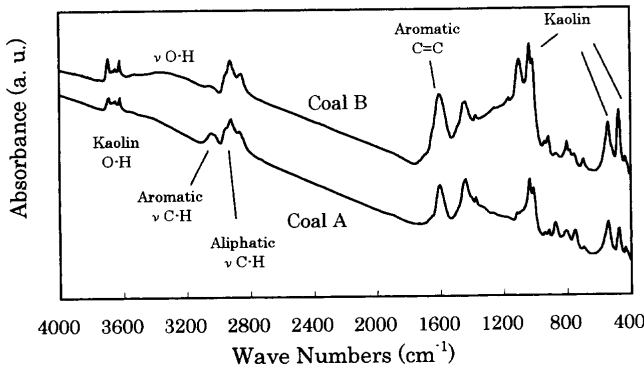


Fig. 3. IR spectra of Coal A and B (KBr pellet; 2.0 mg sample/300 mg KBr).

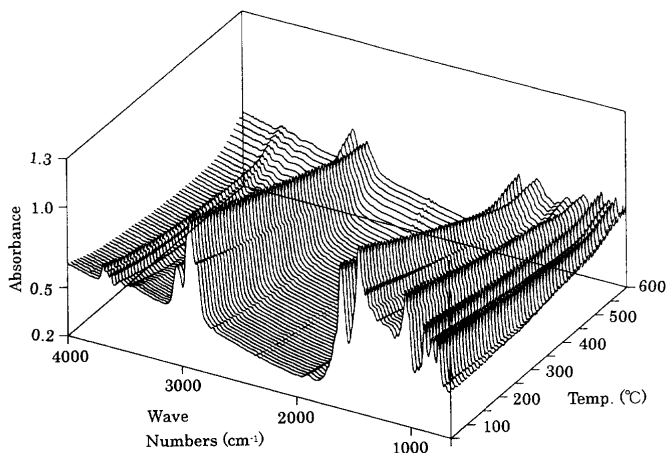


Fig. 4. *In situ* pyrolysis FT-IR spectra of Coal A.

来するνO-H, νSi-Oなども観測される。石炭AとBを比較すると、石炭Aの方が脂肪族νC-Hに対する芳香族νC-Hの割合が高くなっており、Table 1に示すH/Cが反映されているものと思われる。また石炭Bでは水酸基基団と思われるνO-Hの吸収が強く観測されおり、元素分析における酸素量とも傾向が一致している。

3.2 石炭の高温IRスペクトルとC-H吸収ピークの強度変化

Fig. 4に石炭Aを50~600°Cに加熱したときのIRスペクトル(高温IRスペクトル)を示す。良好なS/NのIRスペクトルが得られており、加熱に伴う官能基の変化が観測されている^{14,15)}。高温領域でベースラインの傾きが大きくなるのは、散乱の影響といわれている^{12,16)}が、その要因としては、炭素骨格の構造変化などが考えられる¹⁷⁻¹⁹⁾。

石炭のIRスペクトルにおいては、2960~2850cm⁻¹に観測される脂肪族νC-Hと3050cm⁻¹付近に観測される芳香族νC-Hのピーク強度比が注目され、簡易的な指標にも利用されている。石炭A, Bについて、測定した高温IRスペクトルから温度に対する脂肪族、および芳香族νC-Hのピーク強度(吸光度の面積)をプロットしたのがFig. 5である。Fig. 6は脂肪族、Fig. 7は芳香族のピーク強度の変化度を示したものである。ピーク強度の変化度は次式から算

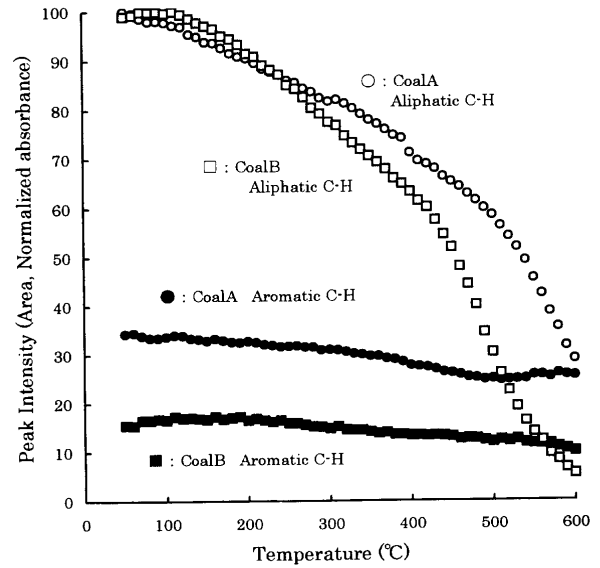


Fig. 5. Changes of peak intensities based on C-H stretching. Intensities are normalized by aliphatic C-H peak at 50°C.

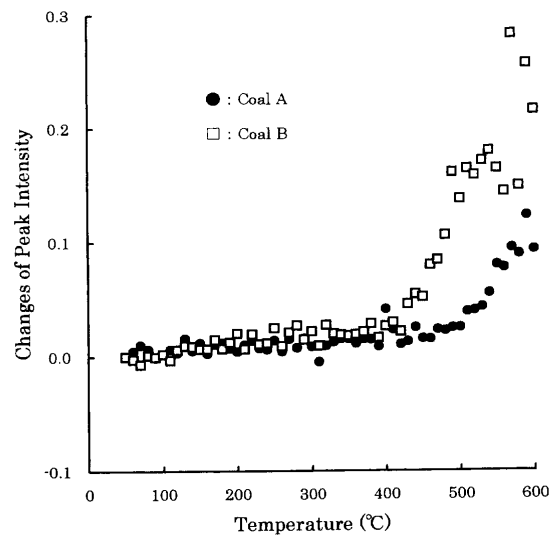


Fig. 6. Changes of peak intensities based on Aliphatic C-H bond.

出した。

$$\text{ピーク強度変化度} = \frac{I_t - I_{t+10}}{I_t} \dots\dots\dots(1)$$

I_t : $t^\circ\text{C}$ におけるピーク強度

$I_t - I_{t+10}$: $t+10^\circ\text{C}$ におけるピーク強度

Fig. 5, 6より、石炭Bの脂肪族νC-Hは400°C付近から強度の減少が顕著であるのに対し、石炭Aはさらに高温領域より減少することがわかる。特に、石炭Bの脂肪族νC-Hは、600°Cではほとんどピークとして観測されないが、石炭Aの脂肪族νC-Hは、減少はするものの、600°Cでも明瞭に観測される。すなわち、石炭Aは石炭Bよりも脂肪族成分(脂肪族側鎖)が熱分解を受けにくいことが推

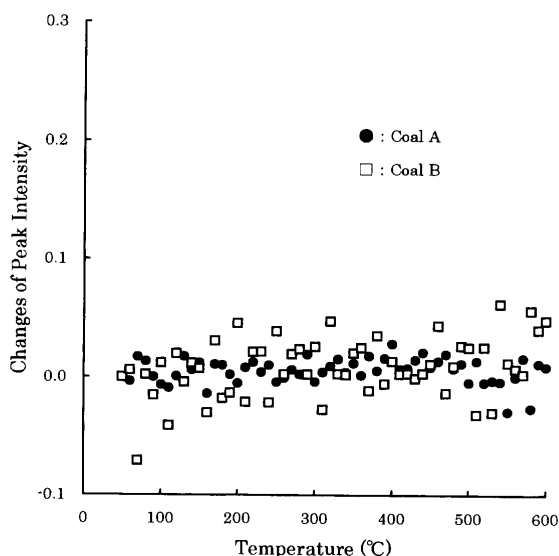


Fig. 7. Changes of peak intensities based on Aromatic C-H bond.

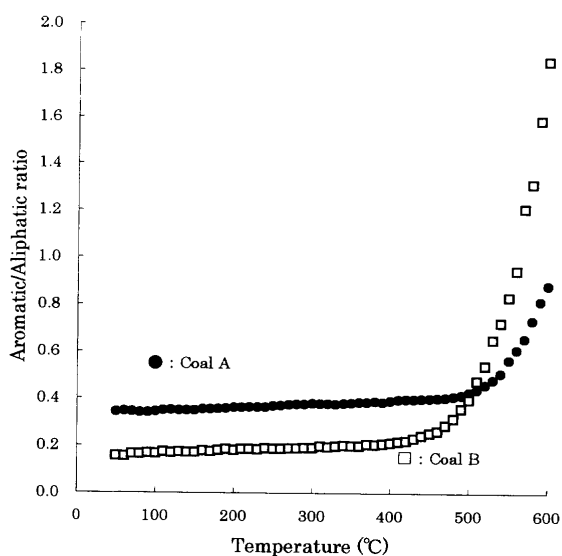


Fig. 8. Changes of peak intensity ratio (aromatic/aliphatic C-H).

察される。一方、芳香族 $\nu\text{C-H}$ は、石炭 A, B とも 500°C 付近からわずかに減少するが、600°C でも明瞭に観測されている。この傾向は、Fig. 8 に示す芳香族 $\nu\text{C-H}$ と脂肪族 $\nu\text{C-H}$ のピーク強度比に、より顕著に表れている。石炭 A, B とも、芳香族 $\nu\text{C-H}$ / 脂肪族 $\nu\text{C-H}$ のピーク強度比は温度の上昇と共に増加するが、これは脂肪族 $\nu\text{C-H}$ のピーク強度の減少に伴うものである。石炭 A, B を比較すると、石炭 B の方が低い温度からピーク強度比の変化が始まり、石炭 A, B とも、ピーク強度比の変化が大きくなる温度は、Table 1 に示す最高流動温度 (MFT) に近い温度であった。石炭の溶融挙動は石炭組織 (石炭化度) との相関が大きいことが知られているが²⁰⁾、今回の実験結果から、石炭中の脂肪族成分の熱分解が、軟化開始温度や最高流動温度などの石炭の溶融挙動と関係があることが推察される。

本高温赤外分光システムで測定できる 600°C までで比較すると、石炭の芳香族 $\nu\text{C-H}$ の吸収は、脂肪族 $\nu\text{C-H}$ の吸収より変化が小さい。石炭の高温 NMR イメージングによる評価^{5,6)}により、運動性の高い mobile 成分の量が、温度の上昇と共に増加して、石炭の最高流動温度付近で最大となり、それ以上の温度では徐々に減少すること、また粘性と関係する mobile 成分の半値幅も最高流動温度付近で最も狭くなることなどがわかっている。また、石炭熱分解時のガス発生挙動を調べると²¹⁾、石炭の軟化開始温度 (400°C) 付近から 600°C 程度にかけてメタンなどの炭化水素類の発生がみられる。水素の発生は 500°C 程度から始まるが、炭化水素類の発生が少なくなる 600°C 以上になると、発生ガスの大部分を占めるようになる。水素の発生は、芳香族骨格の縮合に伴うものと推定され、今回の高温 IR スペクトルの解析結果、すなわち、脂肪族 $\nu\text{C-H}$ は 400°C 付近から強度の減少が顕著であるのに対し、芳香族 $\nu\text{C-H}$ は、500°C 付近からわずかに減少するが、600°C でも明瞭に観測されていることとよく一致している。

本測定結果から 1600 cm^{-1} の吸収のピーク強度は、芳香族 $\nu\text{C-H}$ のピーク強度の変化とほぼ一致することがわかった。 1600 cm^{-1} の吸収の帰属は、芳香族 $\nu\text{C=C}$ とする説とカルボニル基やカルボキシル基の $\nu\text{C=O}$ とする説がある²²⁾。 $\nu\text{C=O}$ であれば、比較的低温で熱分解する²³⁾と考えられることから、 1600 cm^{-1} の吸収は、芳香族 $\nu\text{C=C}$ に起因するものと思われる。

3.3 石炭中の水酸基の変化

Fig. 3 の石炭 B のように、酸素の多い石炭の IR スペクトルには、 $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に水酸基に基づく吸収が観測される。この水酸基の解析では、石炭の構造の観点から水素結合に着目した報告があるが⁹⁻¹¹⁾、本報では石炭乾留時の脱水挙動の解析を目的に、検討を行なった²⁴⁾。Fig. 9 に石炭 B の 100°C から 600°C まで、100°C ごとの IR スペクトルを示す。石炭の $\nu\text{O-H}$ の吸収は、温度の上昇と共に減少する傾向にあるが、約 $3520, 3400\text{ cm}^{-1}$ のピークのように、400°C, 500°C といった高温でも残存するものもある。そこで差スペクトルを利用して、高温下でも残存する $\nu\text{O-H}$ ($3520, 3400\text{ cm}^{-1}$ のピーク) とそれ以外のものに分けてピーク面積を計算し、ピーク強度の変化と温度の関係について調査した。その結果を Fig. 10 に示す。石炭 B の $3520, 3400\text{ cm}^{-1}$ のピークは 500°C 付近まではほとんど強度に変化はないと見なされるが、それ以外の $\nu\text{O-H}$ ピークの強度は、温度の上昇と共に減少しており、石炭中の水酸基には複数の存在形態があるものと予想される。石炭 A については、もともと水酸基は少ないが、その存在形態は石炭 B の $3520, 3400\text{ cm}^{-1}$ のピークに近く、かなり高温まで観測されている。Fig. 11 に示した Kaolin は、石炭に含まれている粘土鉱物で、その理想化学組成は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で示され、400°C 付近から脱水し始め、600°C で完全脱水する。この

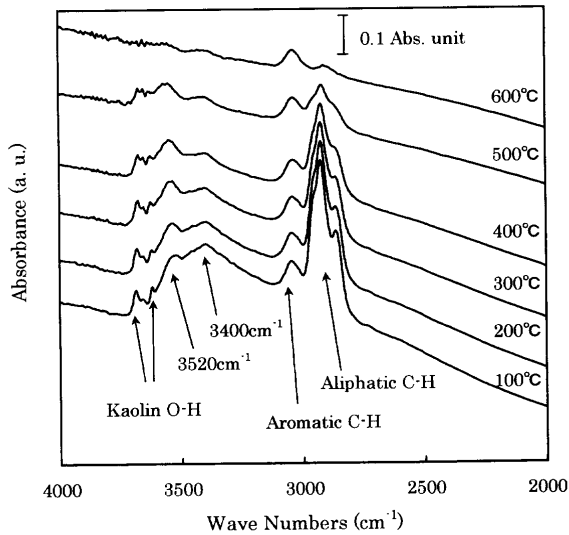


Fig. 9. FT-IR spectra of Coal B.

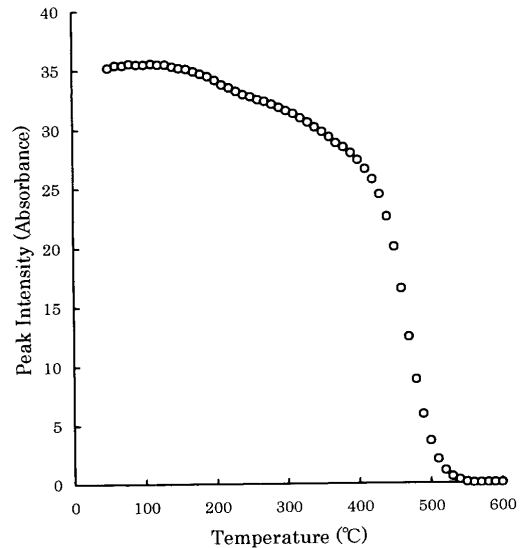


Fig. 11. Changes of peak intensities of O-H in kaolin.

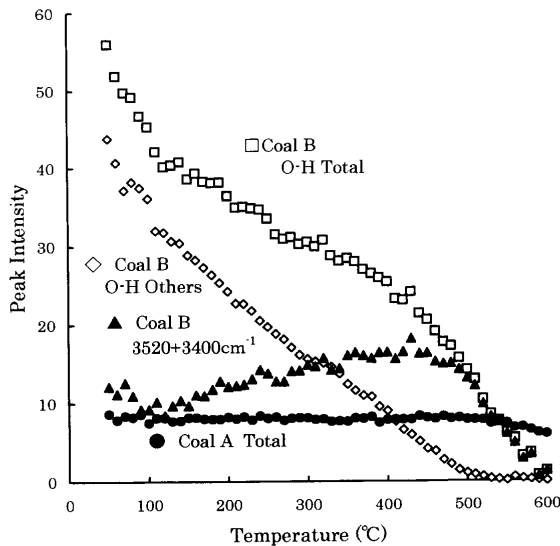


Fig. 10. Changes of peak intensities based on O-H stretching.

脱水挙動はIRスペクトルにおけるピーク強度の変化でも観測できることから、試料温度のモニターとして利用することができる。

4. 結言

赤外顕微鏡を付属したFT-IRに高温ステージを組合わせた高温IRシステムを試作し、600°Cまで石炭を加熱しながら、直接そのIR透過スペクトルを測定する方法について検討した。性状の異なる2種類の石炭を測定した結果、

- (1) 石炭の脂肪族部分の熱分解は400°C程度から始まるが、石炭の種類によって熱分解が活発に進む温度領域が異なること、
- (2) 脂肪族部分の熱分解速度も石炭の種類によって異なり、石炭化度の低いものほど低温領域から急激に分

- 解が起こること、
- (3) 石炭の芳香族部分は、500°C付近からわずかに減少するが、600°Cでも明瞭に観測されること、
- (4) 酸素含有量の多い石炭には水酸基に起因するνO-Hが強く観測されるが、この水酸基には比較的低温でピーク強度が低下するものや、500°C以上の高温でも観測されるものなど、複数の存在形態があること、
- (5) 石炭中に含まれるKaolinは、多くの石炭が溶融し始める400°C程度から脱水し始めることから、石炭の加熱測定時に、試料温度のモニターとして利用できること、

などが明らかになった。顕微赤外分光計は、かなり普及している装置であるが、これに高温ステージを組み合わせ、また試料調製法などを工夫すれば、簡便に、かつ精度よく高温状態の試料のIRスペクトルを測定することができる。なお、高温状態の試料のIRスペクトルを測定する際には、試料からの発光の影響が懸念されるが、Fig. 1に示すように、顕微赤外分光光度計は、干渉計を通して変調された赤外光が、顕微鏡を通して試料に照射されるため、外乱の影響を受けにくい。また、測定視野が小さいのも発光の影響を受けにくい理由の一つと考えられる。600°Cまで加熱できれば、例えばKaolinの脱水の例を示したように、無機物等への応用²⁵⁾も可能と考えられる。

文 献

- 1) V.Seebauer, J.Petek and G.Staudinger: *Fuel*, **76** (1997), 1277.
- 2) H.Okuo, T.Kojima and A.Inaba: *J. Jpn. Inst. Energy*, **76** (1997), 879.
- 3) S.Nomura, K.Katoh, I.Komaki, Y.Fujioka, K.Saito and I.Yamaoka: *J. Jpn. Inst. Energy*, **78** (1998), 33.
- 4) K.Miyazawa, T.Yokono and Y.Sanada: *Carbon*, **17** (1979), 223.
- 5) K.Saito, I.Komaki, K.I.Hasegawa and H.Tsuno: *Fuel*, **79** (2000), 405.
- 6) K.Saito, K.I.Hasegawa, I.Komaki and K.Kato: *Energy Fuels*, **16**

- (2002), 575.
- 7) P.R.Solomon and R.M.Carangelo: *Fuel*, **61** (1982), 663.
 - 8) P.C.Painter, M.M.Coleman, R.G.Jenkins and P.L.Walker, Jr.: *Fuel*, **57** (1978), 125.
 - 9) K.Niemann and U.B.Ritchter: *Fuel*, **58** (1979), 838.
 - 10) K.Miura, K.Mae, T.Kusakawa and A.Kumano: *Proc. 36th Jpn. Coal Sci. Meeting*, **36** (1999), 75.
 - 11) P.C.Painter, M.Sobkowiak and J.Youtcheff: *Fuel*, **66** (1987), 973.
 - 12) C.Chen, J.Gao and Y.Yan: *Energy Fuels*, **12** (1998), 446.
 - 13) Y.Osawa, H.Sugimura and S.Fujii: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **48** (1969), 303.
 - 14) O.Yamada: *J. Jpn. Inst. Energy*, **77** (1998), 503.
 - 15) Y.Fujioka, M.Nishifuji and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1445.
 - 16) Y.Fujioka, M.Nishifuji, K.Saito and K.Kato: *Proc. 38th Jpn. Coal Sci. Meeting*, **38** (2001), 159.
 - 17) M.Kaihara, H.Mametsuka, N.Gunji, I.Iwata and Y.Gohshi: *Appl. Spectrosc.*, **43** (1989), 477.
 - 18) J.Ozaki and Y.Nishiyama: *Carbon*, **25** (1987), 697.
 - 19) J.Ozaki and Y.Nishiyama: *J. Appl. Phys.*, **65** (1989), 2744.
 - 20) Y.Fujioka: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 838.
 - 21) M.Nishifuji, K.Saito, Y.Fujioka and K.Kato: *Proc. 37th Jpn. Coal Sci. Meeting*, **37** (2000), 137.
 - 22) Y.Miura: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **63** (1984), 800.
 - 23) T.Miyazu, K.Saito and M.Tanaka: *Bunseki*, (1981), 102.
 - 24) K.Mae: *J. Jpn. Inst. Energy*, **75** (1996), 167.
 - 25) Y.Fujioka, M.Nishifuji, K.Saito and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1414.
 - 25) Y.Fujioka and M.Nishifuji: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 662.