

# 石炭の流動空気酸化 (続報)

萩原 宏二郎・鶴田 稔

伊藤 正治・佐藤 毅

Fluidized Air Oxidation of Coal (Continued Report)

Kojiro OGIWARA, Minoru TSURUTA, Shoji ITO, Takeshi SATO

(昭和47年10月28日受理)

## 1. 緒言

石炭は以前にはエネルギー源の主力をなし、また近代有機化学工業の基礎をなしていたが近年になってその地位は著しい低下をきたした。しかし石炭の埋蔵量が豊富なことからしても将来再び有効な利用がなされることが期待されねばならない。

石炭は酸化により分解されて低分子の有機酸となるので、石炭の有効利用という立場からも石炭の酸化過程を明らかにすることは重要である。

気相酸化についてはこれまで多くの研究がなされているが<sup>1)</sup>、最近では数学的モデルを用いた動力学研究も発表されている<sup>2)</sup>。

筆者等は前報<sup>3)</sup>で夕張十尺層炭を流動層により空気酸化し、酸化生成物と酸化温度および酸化時間の関係について報告した。その結果、酸化生成物中で特に再生フミン酸の収量が温度と時間の影響を強くうけることを認めたと。

本報では、前報とほぼ同様の手段により赤平炭の流動空気酸化を行ない、前報の夕張十尺層炭の結果と比較検討したので報告する。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 実験装置

従来の気相酸化の研究では試料を薄く展開し、所定の

温度の気流と接触させる所謂固定層が多く使用されてきたが<sup>4),5)</sup>、これらの方法では試料層内部で気固の接触が不均一になる欠点がある。そこで、本研究では気固系反応装置として多くの利点をもつ流動層を使用した<sup>6)</sup>。実験装置は前報と同様であるので、その詳細は省略する。

### 2.2 実験方法

流動層内の空気の空塔速度はそれぞれの酸化温度において約13cm/sec (常温での試料の流動開始速度の約10倍に相当)とし、まず、反応塔を所定の酸化温度よりやや高い温度まで予熱した後、30.0gの試料を塔上部より投入し、その後5分以内に酸化温度に達するように調整した。酸化温度は170, 200, 240, 280, 320および360°Cでいずれも±2°C以内に保ち、酸化時間は各酸化温度に対して各々30, 60, 90, 120, 150および180分とした。

これらの各実験において酸化生成物である再生フミン酸収量、酸化炭中のカルボキシル基量および排ガス中のCO<sub>2</sub>量を測定した。酸化生成物の分析方法は前報と同様である。また、一部の再生フミン酸については島津UM-3型微量元素分析装置により元素分析をも行つた。再生フミン酸収量およびカルボキシル基量は酸化炭に対する重量% (無水基準) で表わした。

## 3. 試料

試料の赤平炭は60~80メッシュに粉碎、篩別けしたも

表1 赤平炭分析値

工業分析 [%]		乾燥炭 [%]		元素分析 [%]		天然フミン酸含量 (無水基準) [%]	カルボキシル基含量 (無水基準) [%]
水分	灰分	水分	灰分	C	H		
3.0	2.5	1.3	2.6	81.93	6.00	0.11	0.08

シケータに保存したものである（これを乾燥炭と呼ぶことにする）。

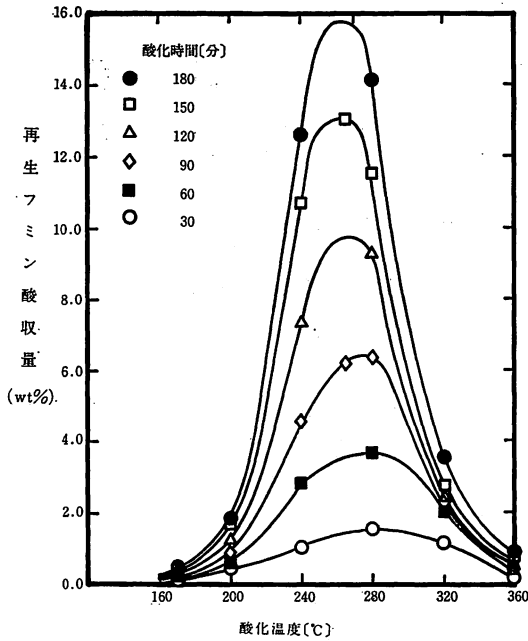


図1 再生フミン酸収量と酸化温度の関係

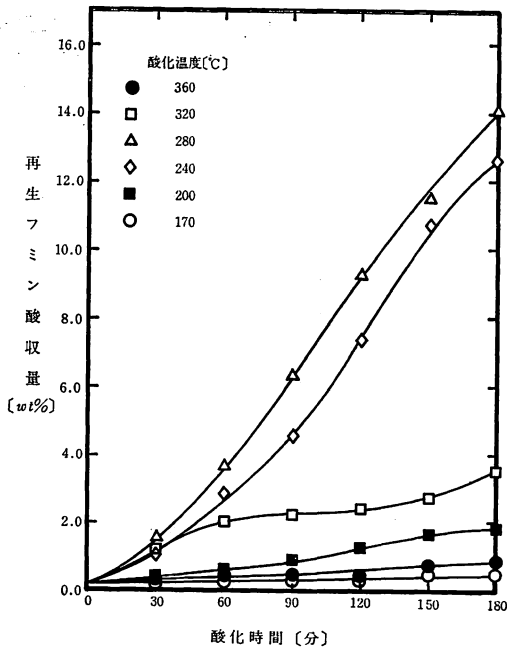


図2 再生フミン酸収量と酸化時間の関係

ので分析値を表1に示す。なお、実験に供した試料炭は減圧下、60°Cで約15時間乾燥し、以後N<sub>2</sub>ガス封入のデ

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 再生フミン酸

再生フミン酸収量に対する酸化温度と酸化時間の関係を図1および図2に示す。酸化時間によらず酸化温度が200°C以下では比較的穏やかな酸化をしているのに対し、200°Cを越えると急激に酸化が進み、いずれも酸化温度260~280°Cで再生フミン酸収量は最大となり、それ以上の温度では急減する。

この傾向は夕張十尺層炭でも同様であったが、赤平炭では酸化時間が長くなるにしたがって再生フミン酸の最大収量の得られる酸化温度は若干ながら低温側に移行している。

##### 4.2 カルボキシル基

図3および図4に酸化炭中のカルボキシル基量の酸化温度ならびに酸化時間による変化を示す。酸化温度の影響について、酸化温度が200°Cを越すと反応が急激に進行し、酸化時間が30分の場合を除いては280°Cをピークにして以後は減少している。また、酸化時間の影響については、200°C以下の低い酸化温度においてはカルボキシル基の生成速度は非常に小さいが、200°C以上では急に大になる。しかし、酸化温度が320, 360°Cではカルボキシル基量は比較的短時間で一定値に近づく傾向のあるのは、温度の高いところでは速やかに酸化を受けるが、その一部は再び酸化により分解されてCO<sub>2</sub>になるためと考えてよいであろう。これは図3において、酸化時間30分の場合のカルボキシル基量の最大値を示す温度が他のものより高温側にずれていることよりも推論される。

##### 4.3 二酸化炭素

反応塔上部から排出される排ガス中のCO<sub>2</sub>の濃度の時間的变化を図5に示す。再生フミン酸収量の最も多い酸化温度265°Cの場合は反応開始後10数分でCO<sub>2</sub>濃度は最大値に達する。これは試料炭が反応塔に投入されると先づ酸化分解による脱炭酸がおこるためと思われる。図6は酸化時間を助変数にして全CO<sub>2</sub>生成量と酸化温度の関係を示すもので、酸化温度が高くなるにしたがって全CO<sub>2</sub>生成量も増大するが、酸化温度が280°C以上になると急増する。これは再生フミン酸収量およびカルボキシル基量は酸化温度が280°C以上では急減することより、280°C以上の温度では再生フミン酸は更に酸化分解をうけてCO<sub>2</sub>になるためと考えられる。

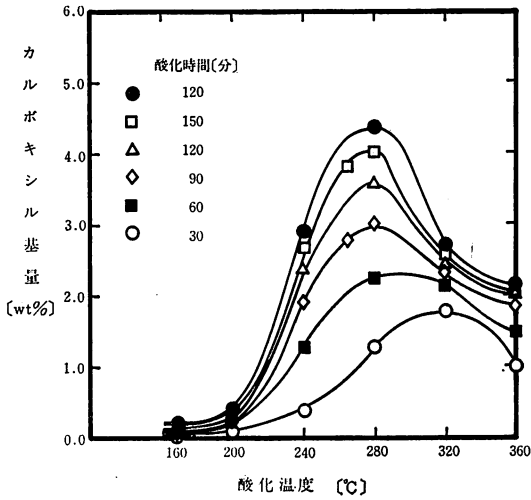


図3 カルボキシル基量と酸化温度の関係

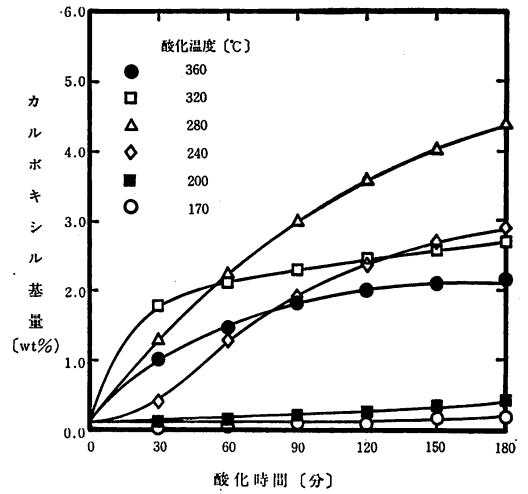


図4 カルボキシル基量と酸化時間の関係

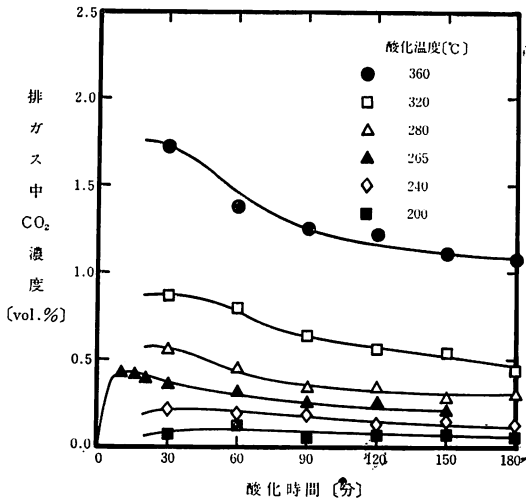


図5 排ガス中のCO<sub>2</sub>濃度

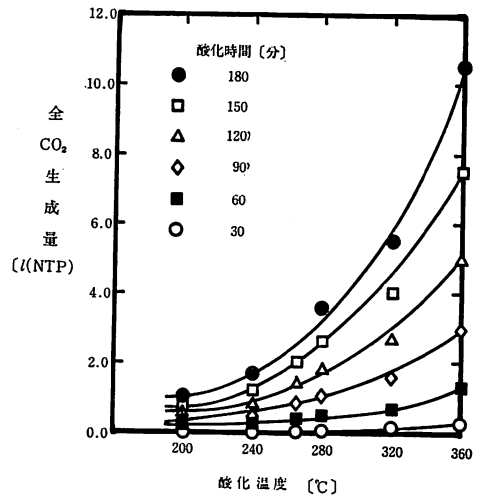


図6 CO<sub>2</sub>生成量

表2 再生フミン酸元素分析値

酸化温度 [°C]	酸化時間 90分		酸化時間 180分	
	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
200	65.23	3.15	64.74	3.19
240	64.70	2.82	64.22	2.85
280	62.51	2.64	61.86	2.59
320	62.86	2.63	59.74	2.22
360	58.06	2.09	58.17	2.16

#### 4.4 元素分析

酸化時間 90分および 180分で得られた再生フミン酸の元素分析の結果を表2に示す。酸化条件が酷になるにつれて炭素および水素の量が減少しているのは、再生フミン酸が酸化分解されたためと推察する。

本研究の結果、酸化炭の再生フミン酸収量およびカルボキシル基量は前報の夕張十尺層炭とほぼ同様の傾向を示した。このことは神谷<sup>6)</sup>の実験結果ともだいたいにおいて一致している。

## 5. 結 論

石炭の流動空気酸化の実験結果より次の結論を得た。

(1) 酸化生成物である再生フミン酸の収量は各酸化時間において、260～280℃にて最大を示したが、この傾向はカルボキシル基においても同様である。

(2) 一般に300℃以下での石炭の気相酸化では生成した再生フミン酸は更に酸化分解をうけるとCO<sub>2</sub>を生成して水可溶酸となると言われている<sup>7)</sup>。前報の夕張十尺層炭では280℃、180分酸化では約2%の水可溶酸が得られたが、赤平炭の本研究では水可溶酸の存在は確認されなかった。

## 付 記

本研究の一部は本校工業化学科の卒業研究として行なったものである。御協力頂いた卒業生諸氏に感謝の意を

表す。

## 文 献

- 1) 例えば, H. H. Lowry, "Chemistry of Coal Utilization", (John Wiley & Sons, Inc.), (1945)
- 2) E. G. Treskov et al., Koks Khim., 11 (1971), CA, 78166 f
- 3) 荻原, 鶴田, 伊藤, 秋田高専研究紀要, 5, 63 (1970)
- 4) 山川, 資源技術試験所報告, 70 (1968)
- 5) 本田, 山川, 工化誌, 61, 717 (1958), 久郷, 工化誌, 61, 200 (1958)
- 6) 神谷, 燃協誌, 33, 412 (1954)
- 7) 多和田, "石炭化学の進歩(第1集)", (白亜書房), (1956)